CURZIO CIPRIANI, FRANCESCO P. SASSI E CARLA VITERBO BASSANI

LA COMPOSIZIONE DELLE MICHE CHIARE IN RAPPORTO CON LE COSTANTI RETICOLARI E COL GRADO METAMORFICO (*)

RIASSUNTO. — Attraverso nuove determinazioni e l'uso di dati analitici offerti dalla letteratura per un totale di circa 60 campioni di miche chiare, è stato possibile correlare le costanti $b_0 e c_0 \operatorname{sen} \beta$ con le sostituzioni nello strato ottaedrico e nella posizione interstrato, proponendo le relative equazioni di regressione. Tali equazioni consentono di stimare il valore della frazione paragonitica e il contenuto di elementi femici con risultati, in genere, soddisfacenti per le muscoviti.

Inoltre sono state esaminate le composizioni chimiche, tratte dalla letteratura, di circa 200 miche chiare separate da diversi tipi di rocce. Mediante opportuni diagrammi sono state rilevate alcune variazioni sistematiche nel contenuto di sodio e di elementi femici con le condizioni ambientali, variazioni che possono avere alcune applicazioni petrologiche, soprattutto nel campo dei sedimenti clastici.

SUMMARY. — This paper consists of two parts. The first deals with the effects of isomorphous substitutions on the lattice constants of 2 M white mica, and the second deals with the variations in its chemical composition in various rock types.

Using new determinations and analytical data given in the literature (in total about sixty samples), it has been possible to correlate the constants b_0 and $c_0 \sin \beta$ with substitutions in six-fold coordination positions and in interlayer positions, and to calculate respective regression equations.

For b_0 the following equation has been obtained:

$$b_0 = 8.995 - 0.039 \text{ Na/(Na + K)} + 0.321 \text{ RM}$$

(RM = mol. prop. $\frac{1}{2}$ Fe₂O₈ + mol. prop. FeO + mol. prop. MgO)

This relation shows the small influence on b_0 of the paragonite content.

^(*) Lavoro compreso nei programmi della sezione di Padova del Gruppo di Ricerca per la Mineralogia dei Sedimenti del C.N.R., diretta dal Prof. C. Cipriani, e della sezione petrografica del Centro di Studio per la Geologia e la Petrografia del C.N.R., diretta dal Prof. B. Zanettin, al quale vanno i nostri ringraziamenti per la lettura eritica del manoscritto.

For the basal spacing it was necessary to calculate two different equations:

for	muscovites	\mathbf{d}_{002}	=	10.023	-	0.316	Na/(Na	+	K)	-	0.484	RM
for	phengites	d.002	=	9.942	_	0.073	Na/(Na	+	K)	+	0.067	RM.

Thus we have observed that, in spite of what has been said by other authors, the basal spacing is a linear function of the chemical composition, and in particular not only, as stated by ZEN and ALBEE (1964), of the paragonite content, but also of the Fe + Mg content. From a theoretical point of a view, at least, it is possible to estimate the sodium and the Fe + Mg contents by independent measurements of the two constants.

The following method is proposed. Measure the basal spacing on a diffractogram determining, step by step, the maximum positions of the reflections on (006) and (00.10) of the 2M muscovite and on (200) and (220) of the silicon standard. Determine b_0 by repeated measurements on a Debye-Scherrer film. Using the simplified relationship of fig. 3 ($b_0 = 8.990 + 0.327$ RM) one can immediately determine whether a sample is a muscovite or a phengite, according to $b_0 \leq 9.025$ A. In fact this latter value belongs to a mica with RM = 0.10, which we propose as the boundary between muscovites and phengites. With suitable formulae (see footnote p. 168), deduced from solving the relative simultaneous equations, it is possible to estimate the paragonite and femic contents. This procedure in general gives satisfactory results for muscovite, while it often gives erroneous results for phengites, since in the latter the regression equation between the basal spacing and isomorphous elements has a low statistical significance.

In the second part the chemical compositions of about 200 white micas from various rock types taken from the literature were examined. Examination of figs. 5, 6 and 7 allows, for metamorphic rocks of barrovian type, formulation of the following conclusions: 1) the paragonite content increases with temperature up to the staurolite-almandine subfacies, due to the general tendency of increase of substitution of ions with temperature; 2) the paragonite content diminishes at higher temperatures, because of the smaller stability range of paragonite; 3) the femic content, which is high at low temperatures, decreases with increase in temperature, slowly at first, and then rapidly at the temperature corresponding to the disappearance of staurolite; this behaviour is related to the progressive diminution of the stability range of phengite with increasing temperature; 4) the variation curve for SiO₂ percentage is similar to that of the femic elements. but appears less critical than the latter; consequently the criterion proposed for phengites by VELDE (1967a), to use the silicon content to estimate the environmental conditions of recrystallisation, does not seem to be generally valid. For glaucophanitic metamorphic rocks, the high values of pressure explain, on the basis of the diagrams of VELDE (1965b), the very high content of femic elements in white micas, which in these rocks are exclusively phengites.

The systematic variations in chemical composition deduced from figs. 5, 6 and 7, may have some petrological applications. In the case of metamorphic rocks, where the environmental conditions can be deduced rapidly from the mineralogical assemblages, these variations may be used to identify mica relics, that have not adapted their composition to the new environmental conditions. On the other hand, in the case of clastic sedimentary rocks, where identification of the parent rocks is often difficult, the composition of the white mica related to different trends of figs. 5, 6 and 7, can give a discriminating criterion which, in favourable conditions, can be very subtle.

Introduzione.

Prima di iniziare un esame sistematico delle miche chiare di vari complessi metamorfici delle Alpi, che ci proponiamo di eseguire con metodi microscopici e diffrattometrici, si è voluto controllare se il più semplice parametro diffrattometrico determinabile, il periodo basale, fosse effettivamente funzione del rapporto K : Na.

In letteratura si hanno pareri contrastanti su questo problema che riveste interesse petrografico data la variazione del periodo basale col grado metamorfico. Dopo la prima segnalazione qualitativa dello HAR-DER (1956), ZEN e ALBEE (1964) hanno proposto, per coppie coesistenti di muscovite e paragonite, una retta di regressione fra periodo basale e contenuto in frazione paragonitica; una simile relazione, ma basata su una retta diversa, hanno poi trovato Evans e GUIDOTTI (1966). D'altra parte NICOL e Roy (1965), esaminando il sistema muscovite-paragonite, non hanno rilevato, su materiale sintetico, quella variazione lineare del periodo basale presupposta da Yoder e Eugster (1955) nel primo esame di questo sistema. Anche BURNHAM e RADOSLOVICH (1964), studiando la struttura cristallina di una coppia coesistente di muscovite e paragonite, non hanno trovato una variazione lineare con la composizione della distanza alcali-ossigeno. Infine l'ERNST (1963) ha prospettato l'importanza nelle miche fengitiche del contenuto dello strato ottaedrico.

Com'è noto, le miche chiare più importanti delle rocce metamorfiche sono le muscoviti e le fengiti che appartengono alla serie trisilicica -tetrasilicica per la quale la FOSTER (1956) ha proposto le formule generali: $X(R^{+3} R^{+3})$ (Si₃Al) O₁₀ (OH)₂ — $X(R^{+3} R^{+2})$ (Si₄) O₁₀ (OH)₂ dove chiaramente X sta per un grosso catione come K⁺ con piccole quantità di Na⁺ e minime di Ca⁺², R⁺³ e R⁺² rappresentano ioni trie bivalenti che possono entrare nelle posizioni ottaedriche.

Di fronte al quadro, in certo senso contradditorio, dei dati della letteratura, si è ritenuto indispensabile, prima di procedere ad una qualsiasi applicazione petrografica, di eseguire un controllo, uti-

Rendiconti S.I.M.P. - 14

lizzando anche dati di altri Autori, della dipendenza delle costanti reticolari delle miche chiare dal contenuto dei cationi interstrato e dello strato ottaedrico.

La raccolta di un forte numero di dati della letteratura ci ha consentito inoltre di constatare alcune variazioni sistematiche nella composizione di queste miche chiare appartenenti a vari gruppi di rocce.

Provenienza dei campioni studiati.

Per gli scopi di questo lavoro si avevano disponibili una trentina di campioni di miche chiare, separate da rocce di varie località delle Alpi Orientali e Occidentali. Una prima determinazione approssimata del periodo basale e dell'eventuale presenza di paragonite ha consentito di ridurre il numero di campioni a 16 in modo da coprire un largo intervallo di valori del periodo basale, pur scartando i campioni contenenti paragonite e quelli che mostravano valori del periodo troppo simili fra loro.

Nella Tabella 1 sono riportate la provenienza (¹) e l'associazione mineralogica fondamentale delle rocce da cui sono state tratte le miche chiare da noi analizzate.

N°	Minerali eoesistenti	Provenienza della roccia
1	quarzo, granato, glaucofane, albite	Mieascisto della zona Sesia-Lanzo (ZSL 250), raccolto fra Tavagnasco e Quincinetto (Aosta) da C. VITERBO BASSANI.
2	quarzo, albite, granato, epidoto, glau- cofane, pirosseno	Idem (ZSL 249).
6	quarzo, feldispato potassico, plagio- clasio, epidoto	Gneiss quarzoso della falda M. Leone (D 17), raccolto in Val Diveria, presso Scarpia (Ossola), da C. FRIZ e C. VITERBO BASSANI.

TABELLA 1	– Composizione	mineralogica	fondamenta	le e provenienza	t
delle	rocce da cui so	no state tratte	le miche a	nalizzate.	

(¹) Ringraziamo i dott. M. Bardella, G. V. Dal Piaz, C. Friz, M. Govi e A. Gregnanin per averci gentilmente fornito alcuni campioni. (continuà Tab. 1)

N°	Minerali coesistenti	Provenienza della roccia
7	quarzo, plagioclasio, biotite, granato	Paragneiss di Merano-Mules (ME I 1143), rac- colto nei dintorni di M. Alta Croce (Alto Adige) da A. GREGNANIN e F. P. SASSI.
8	quarzo, plagioclasio, granato, biotite	Idem (ME I 1153).
9	quarzo, albite, biotite, granato	Micascisto del Tratto di Monteneve (zona pe- riferica) (ME I 1205), raccolto nei dintorni di La Bianca (Alto Adige) da A. GREGNANIN e F. P. SASSI.
10	quarzo, albite	Pegmatite (Me I 1249), raccolto in Val Raci- nes (Alto Adige) da A. GREGNANIN e F. P. SASSI.
11	quarzo, elorite	Quarzite (n. 12), raccolta presso Casateia (Alto Adige) da C. Friz.
12	quarzo, albite, « opacite »	Parascisto della Zona del Combin (MRO 793), raccolto fra St. Jacques e Champoluc (Aosta) da G. V. DAL PIAZ.
16	quarzo, albite, anfibolo, granato, elo- rite, calcite, epidoto	Parascisto della falda M. Rosa (MRO 901), raccolto alla testata della Val d'Ayas (Aosta) da G. V. DAL PIAZ.
18	quarzo, cloritoide, granato, clorite	Parascisto della Zona Ruithor (B 10), raccolto nel ghiacciaio Invergneurs (Aosta) da M. Govi.
21	quarzo, plagioelasio, mieroelino	Gneiss del ricoprimento Lebendun (DC 47), rac- colto lungo la riva destra della Toce, al limite fra le Tavv. Domodossola e Crodo, da C. FRIZ e C. VITERBO BASSANI.
23	quarzo, plagioclasio, feldispato potas- sico, biotite, granato	Gneiss del ricoprimento M. Leone (D 16), rac- colto in Val Diveria, presso Scarpia (Ossola), da C. FRIZ e C. VITERBO BASSANI.
24	quarzo, albite	Pegmatite (ME I 1309), raccolta in Val Ra- cines (Alto Adige) da M. BARDELLA e F. P. SASSI.
25	quarzo, albite	Idem (ME I 1306).
26	quarzo, albite	Idem (ME I 1336).

Metodi di determinazione e risultati.

Per la separazione delle miche sono state utilizzate le frazioni della roccia frantumata comprese fra 100 e 200 mesh (74-149 μ). Un arricchimento preliminare del minerale venne eseguito sfruttando la tenace aderenza delle lamelle micacee a superfici di polistirolo. Per una successiva purificazione del materiale venne usato il separatore magnetico isodinamico Frantz a diversi angoli di inclinazione e a varie intensità di corrente. I concentrati così ottenuti vennero infine purificati ulteriormente a mano. Il loro grado di purezza venne stimato quantitativamente al microscopio su vari preparati, ottenendo di solito valori superiori al 99%. Solo per i campioni 1, 7 e 18 non si riuscì a scendere al di sotto del 3% di impurezze, il cui contributo ai risultati analitici è stato eliminato operando opportune correzioni sulla base della natura mineralogica delle impurezze stesse.

Sui concentrati così ottenuti sono state eseguite analisi chimiche parziali in doppio previa essiccazione delle polveri a 105°. Gli alcali sono stati determinati mediante fotometria di fiamma col metodo dello standard interno (Li). Per il ferro totale è stato utilizzato il metodo spettrofotometrico descritto dal RILEY (1958). Calcio e magnesio sono stati determinati per via complessometrica usando come indicatori rispettivamente la murexide ed il nero Erio T e cogliendo il viraggio con un titolatore automatico (CALLEGARI, OGNIBEN e QUARENI, 1959).

Le determinazioni diffrattometriche sono state condotte su un apparecchio General Electric X-RD 5 (²) con radiazione Cu/Ni e fenditure 1°-HR-0,02°. Sono state misurate, per punti e in doppio, le posizioni di massimo relative a due riflessioni per le miche e a due per Si, scelto come standard, come dal prospetto della Tabella 2. La stretta vicinanza delle riflessioni di riferimento a quelle da determinare assicura una perfetta calibrazione e, d'altra parte, un'ottima risoluzione è consentita dalle condizioni di ripresa: si può quindi stimare che l'errore di misura si aggiri attorno a 0,2%.

^(*) dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze. Ringraziamo vivamente il Direttore, Prof. G. Carobbi, per la cortese ospitalità concessa.

	hkl	$2 \vartheta \ge a_1$	$2 \vartheta \mathrm{K} a_{\mathrm{s}}$
mica	006	~ 26,9°	
silicio	200	28,44°	6 <u></u> 0
mica	00.10	~ 45,5°	~ 45,6°
silicio	220	47,31°	47,43°

TABELLA 2. — Riflessioni utilizzate per la misura del periodo basale delle miche chiare.

La determinazione della costante reticolare b_0 è stata condotta tramite la misura della distanza (060) su fotogrammi di Debye in camera \varnothing 114,6 mm, con disposizione secondo Straumanis e radiazione Cu/Ni: l'errore sul valore di b_0 può essere stimato in \pm 0,005 A. Gli stessi fotogrammi hanno consentito di stabilire che tutti i campioni in esame appartengono al tipo polimorfo 2 M, successivamente precisato in 2 M₁ mediante fotogrammi di precessione ripresi su alcuni campioni (³). Da notare che in questi ultimi fotogrammi, nonostante fossero stati scelti cristallini otticamente perfetti, le macchie apparivano molto diffuse indicando una imperfetta sovrapposizione degli strati nella direzione di impilamento.

I dati chimici e strutturali delle miche esaminate sono riassunti nella Tabella 3.

Relazioni fra periodo basale e composizione chimica.

Si è già accennato, nell'introduzione, ai più recenti ed importanti lavori sull'argomento.

Dato che il più completo lavoro su tale problema appariva quello di ZEN e ALBEE, si è voluto confrontare i nostri dati con la retta di regressione proposta da questi Autori. Il confronto appare nella fig. 1

^(*) Ringraziamo il Dott. R. De Pieri per l'esecuzione di tali fotogrammi.

N°	$c_0 \operatorname{sen} \beta$ in A.	b ₀ in A.	Na ₂ O %	K20 %	CaO %	Fe ₂ O ₃ (¹) %	MgO %	Na/(Na+K)	$R.M{1/2Fe_2O_3} + R.M{MgO}$
1	19,839	9,020	1,05	9,68	tr	2,58	2,85	0,1415	0,1030
2	19,841	9,025	0,73	9,12	tr	2,42	3,04	0,1085	0,1057
6	19,936	9,042	0,24	10,15	tr	3,80	1,13	0,0347	0,0756
7	19,834	9,009	1,98	7,97	tr	0,52	1,22	0,2740	0,0367
8	19,865	8,992	1,48	8,04	tr	1,56	1,22	0,2185	0,0498
9	19,851	8,999	2,49	6,81	tr	0,73	1,05	0,165 (²)	0,0351
10	19,850	8,968	1,51	8,64	tr	1,21	0,41	0,2098	0,0254
11	19,881	9.002	0,52	8,72	tr	1,54	3,66	0,0831	0,1101
12	19,870	9,045	0,38	9,80	tr	5,04	2,97	0,0556	0,1368
16	19,867	9,025	1,25	8,72	tr	3,83	2,21	0,1788	0,1028
18	19,861	9,020	0,58	9,63	tr	2,10	2,98	0,0839	0,1002
21	19,931	9,032	0,32	10,12	tr	4,11	1,82	0,0458	0,0966
23	19,932	9,022	0,40	10,49	tr	4,75	1,40	0,0547	0,0942
24	19,936	-	1,19	9,35	tr	1,24	0,32	0,1620	0,0234
25	19,958	-	0,71	9,85	tr	1,55	0,23	0,0991	0,0251
26	19,956	_	0,66	9,78	tr	1,70	0,29	0,0929	0,0285

TABELLA 3. — Dati chimici e strutturali delle miche chiare analizzate.

(1) Ferro totale come Fe₂O₃.

(²) Questo valore è stato calcolato tenendo conto della presenza di paragonite, la cui quantità è stata stimata tramite la misura delle intensità delle riflessioni basali.

dove sono riportati, in un diagramma « distanza (002) — frazione paragonitica », tale retta ed i punti rappresentativi dei nostri campioni e di alcuni campioni di miche chiare, già studiate in questo Istituto (GREGNANIN e SASSI, 1966).



Fig. 1. — Relazione fra periodo basale e frazione paragonitica. La retta è quella proposta da ZEN e ALBEE (1964); le crocette rappresentano le miche analizzate in questo lavoro, i cerchietti quelle studiate da GREGNANIN e SASSI (1966).

Si può notare che, mentre questi ultimi punti si adeguano bene alla retta proposta, i punti relativi al presente lavoro, per la maggior parte, si discostano in maniera sensibile dalla retta; in particolare i campioni esaminati mostrano distanze reticolari minori di quelle prevedibili in base al loro contenuto in sodio. Questo comportamento ci ha indotto a pensare che il periodo basale delle miche chiare non fosse funzione solo del contenuto di sodio, come supposto da ZEN e ALBEE, ma anche di altri fattori, fra i quali essenzialmente il contenuto dello strato ottaedrico, come suggerito dall'ERNST (1963).

Si è pensato di considerare, oltre ai dati del presente lavoro, anche quelli offerti dalla recente letteratura a nostra disposizione che presentassero garanzie di esattezza e si riferissero al periodo basale ed ai contenuti di alcali, ferro e magnesio.

Sono stati così raccolti i dati di una cinquantina di campioni studiati da una decina di ricercatori (⁴): ALBEE (1965), BROWN (1967), ERNST (1963, 1964), EVANS-GUIDOTTI (1966), FOSTER (1960), MÜLLER (1966), RADOSLOVICH (1960), RIMŠAITE (1967), VELDE (1967a), YODER-EUGSTER (1955). Per ciascuno dei campioni si è calcolato, secondo l'equazione di ZEN e ALBEE, la distanza (002) in funzione della frazione paragonitica e la si è confrontata col valore sperimentale, ottenendo così la differenza $\Delta = d_{(002)calc.} - d_{(002)oss.}$

Le differenze sono state trovate tutte positive, confermando che il periodo basale è sempre diminuito dalle varie sostituzioni isomorfogene.

Un primo tentativo di correlazione fra le differenze Δ e il contenuto di ferro e magnesio (⁵) mostrava una correlazione positiva non molto stretta a causa di un comportamento contraddittorio fra i campioni a basso e alto contenuto di « femici ».

Se si riuniscono i vari punti rappresentativi in classi equinumeriche di tre campioni (secondo il contenuto di femici) per smussare le oscillazioni rispetto alla tendenza generale (in parte attribuibili ad errori sperimentali), si ottiene una distribuzione di punti molto più caratteristica (fig. 2). In questo diagramma si notano due diverse tendenze a seconda del contenuto in femici delle miche. I punti a basso

⁽⁴⁾ Dato lo scopo del presente lavoro si sono cercati prevalentemente dati relativi a complessi metamorfici. Il tipo polimorfo, quando è riportato, appare costantemente il 2 M.

^{(&}lt;sup>5</sup>) Poichè alcuni dati analitici erano solo parziali, anzichè il vero contenuto atomico dello strato ottaedrico, si è considerato solo la somma dei rapporti molecolari: R. $M_{\cdot 1/2Fe_2O_3} + R. M_{\cdot FeO} + R. M_{\cdot MgO}$.

contenuto indicano un aumento del Δ con i femici, mentre i punti ad alto contenuto sono disposti in maniera apparentemente irregolare.



Fig. 2. — Relazione fra $\Delta = d_{(002) \text{ cale.}} - d_{(002) \text{ oss.}}$ e quantità di femici. L'equazione della retta relativa alle muscoviti è stata calcolata sulla base di 36 miche, quella della retta relativa alle fengiti sulla base di 30 (ogni punto rappresenta i valori medi di classi equinumeriche di 3 campioni). Per questo diagramma sono stati utilizzati, oltre ai 16 campioni da noi studiati, i dati analitici riportati da: ALBEE (1965), BEARTH (1959), BROWN (1967), ERNST (1963, 1964), EVANS-GUIDOTTI (1966), FOSTER (1960), IWASAKI (1960), MÜLLER (1966), RADOSLOVICH (1960), RIMŠAITE (1967), VELDE (1967a).

La distribuzione di frequenza dei punti riportati in fig. 2, secondo il contenuto di femici, consente di riconoscere tre famiglie di punti: i primi a basso contenuto di femici (RM (⁶) < 0,07) che potremo chiamare « muscoviti », i secondi a contenuto intermedio (0,08 - 0,11 RM) provvisoriamente definibili « ferromuscoviti » e i terzi ad alto contenuto (RM > 0,12) rappresentanti tipiche « fengiti ».

^(*) Con questo simbolo abbreviato si intende, d'ora in avanti, quello completo di R. $M_{\cdot 1/2Fe_2O_3} + R. M_{FeO} + R. M_{\cdot MgO}$.

Se si procede separatamente al calcolo delle correlazioni, si ottengono risultati più soddisfacenti. Riunendo i primi 12 punti di « muscoviti » e « ferromuscoviti » si può calcolare (per 36 campioni) una retta di regressione di equazione

$$\Delta = -0,005 + 0,552 \text{ RM}$$

con un r = +0,80, cioè una correlazione positiva al massimo livello di probabilità (< 0,01). Da sottolineare il bassissimo valore del termine noto; ciò equivale a dire che l'equazione di ZEN e ALBEE è sostanzialmente giusta, se ci si limita a considerare una sola variabile: la sostituzione Na-K.

Se si considerano i campioni ad alto contenuto di femici (« fengiti » e « ferromuscoviti »), la disposizione irregolare dei punti è confermata dal calcolo della retta di regressione. Per i 30 campioni di questi 10 punti si ottiene un'equazione

$$\Delta = 0,063 - 0,118 \text{ RM}$$

con r = -0.16 che non raggiunge il limite minimo di significatività. E' comunque da sottolineare la netta inversione di tendenza: inizialmente il Δ cresce moltissimo, per poi diminuire sia pure in modo irregolare.

Riassumendo, gli scostamenti dalla retta di ZEN e ALBEE risultano direttamente proporzionali al contenuto di femici per le muscoviti e inversamente proporzionali per le fengiti: l'inversione di tendenza si manifesta per i campioni a modesto contenuto di femici ($\text{RM} \simeq 0,10$). In ogni caso il periodo basale delle miche chiare non è funzione solo del contenuto di sodio, come supposto da ZEN e ALBEE.

Per avere una migliore visione del problema si è pensato di affrontare la questione da un punto di vista più generale: stabilire cioè una correlazione tripla fra i parametri in parola (periodo basale, frazione paragonitica e contenuto di femici) per i campioni dei quali si avevano a disposizione i dati analitici. Il diverso comportamento fra muscoviti e fengiti suggeriva di tenere separate le due famiglie (unendo ad entrambe le « ferromuscoviti ») per giungere a risultati statisticamente significativi. Per i 36 campioni a minor contenuto di femici si arriva a stabilire un « piano di regressione » di equazione

$$d_{002} = 10,023 - 0,316 \text{ Na/(Na + K)} - 0,484 \text{ RM}$$

con una significatività elevatissima (F = 21,0; per r = 2, r' = 33, il valore di F a 0,01 è 5,3) dovuta ad entrambe le correlazioni parziali che presentano coefficienti statisticamente significativi (periodo-fraz. paragonitica: r = -0,67; periodo-contenuto di femici: r = -0,44). Questa equazione non si discosta sensibilmente da quella proposta da ZEN e ALBEE per 9 punti ($d_{002} = 10,028 - 0,419$ Na/(Na + K)), per quanto riguarda il termine noto e il coefficiente angolare dell'unica variabile considerata da questi Autori.

Anche per il gruppo a maggiore contenuto di femici («fengiti» e «ferromuscoviti»), cioè 30 campioni, si è calcolata l'equazione del piano di regressione. In questo caso il coefficiente di correlazione multipla risulta troppo basso indicando mancanza di significato statistico all'equazione calcolata:

$$d_{002} = 9,942 - 0,073 \text{ Na}/(\text{Na} + \text{K}) + 0,067 \text{ RM}.$$

I punti non appaiono significativamente addensati attorno a un piano, ma è comunque da notare che in questo caso, fermo restando un coefficiente negativo per la frazione paragonitica, il coefficiente per il contenuto di femici diventa positivo.

Sia pure ad un diverso livello di significato statistico, si sono cioè confermate le indicazioni già avute dai diagrammi delle figg. 1 e 2: il periodo basale delle miche chiare è funzione della frazione paragonitica e del contenuto di femici; per le muscoviti entrambi questi parametri concorrono ad abbassare il periodo basale, mentre nelle fengiti il periodo tende a diminuire con la frazione paragonitica, ma a crescere col contenuto di femici.

Relazione fra costante b₀ e contenuto dello strato ottaedrico.

E' ben nota la relazione fra il periodo b_0 e il contenuto dello strato ottaedrico nelle miche: è possibile una distinzione immediata tra le miche di- e triottaedriche sulla base della costante b_0 , in quanto le prime hanno valori attorno a 9,0 A., mentre per le seconde i valori oscillano fra 9,2 e 9,3 A.. Nel passato molti Autori avevano tentato di giungere a formule soddisfacenti. Recentemente il RADOSLOVICH (1962) ha calcolato le equazioni di regressione multipla per le costanti b_0 di tutti i fillosilicati. In particolare per le miche egli ha ottenuto l'equazione seguente: $b_0 = 8,925 + 0,099 \text{ K} - 0,069 \text{ Ca} + 0,062 \text{ Mg} + 0,116 \text{ Fe''} + 0,098 \text{ Fe'''} + 0,166 \text{ Ti}$, partendo come base da una paragonite teorica. L'equazione è stata ottenuta dal RADOSLOVICH considerando una cinquantina di miche di diversa composizione, dalle biotiti alle muscoviti, dalle miche di litio a quelle di calcio.

Avendo a disposizione un discreto numero di dati relativi a muscoviti e soprattutto a fengiti, si è pensato di mettere in correlazione i valori della costante b_0 con il contenuto di femici e con la frazione paragonitica allo scopo di stabilire la regressione in un campo di composizione molto più ristretto di quello esaminato dal RADOSLOVICH.

Il calcolo della regressione (per 34 campioni) ha portato alla equazione

$$b_0 = 8,995 - 0,039 \text{ Na}/(\text{Na} + \text{K}) + 0,321 \text{ RM}.$$

La correlazione multipla è risultata altamente significativa (F = 15,5); fra le correlazioni parziali l'unica fortemente significativa è quella « costante-contenuto di femici » (r = +0,71; < 0,01); delle altre due, quella « costante-frazione paragonitica » (r = -0,29) è al limite del significato statistico (0,10) e l'altra « frazione paragonitica-contenuto in femici » (r = -0,13) è chiaramente non significativa.

Nell'equazione di regressione il basso valore del coefficiente della variabile « frazione paragonitica » dimostra lo scarso peso che la sostituzione Na-K comporta sulla costante b_0 delle miche muscovitiche e fengitiche. In prima approssimazione è quindi lecito considerare solo l'effetto del contenuto di femici. In questo caso la correlazione semplice conduce ad un risultato quasi identico:

$$b_0 = 8,990 + 0,327$$
 RM.

Questa retta è tracciata nel diagramma di fig. 3 insieme a tutti i 34 punti rappresentativi.

L'utilità di questo diagramma risiede nella possibilità di una distinzione tra muscoviti e fengiti sulla base di un parametro, la costante



 b_0 , che, a differenza del periodo basale, è praticamente funzione di una sola variabile, il contenuto dello strato ottaedrico (⁷).

Fig. 3. — Relazione fra b_0 e quantità di femici. L'equazione della retta è stata calcolata sulla base di 34 miche. Per questo diagramma sono stati utilizzati, oltre a 13 miche da noi studiate, i dati analitici riportati da BEARTH (1959), ERNST (1963, 1964), FOSTER (1960), IWASAKI (1960), VELDE (1967a), YODER E EUGSTER (1955).

Poichè l'inversione di tendenza, nella fig. 2, si manifesta in corrispondenza di un contenuto di femici $\text{RM} \simeq 0,10$ si può porre questo limite, cui corrisponde secondo la fig. 3 una costante b_0 di circa 9,025 A., come divisione tra muscoviti e fengiti.

Almeno da un punto di vista teorico, disponendo di due equazioni in due variabili, si potrebbe giungere alla stima di queste variabili

^{(&}lt;sup>7</sup>) Com'è noto, la misura di rapporti di intensità delle riflessioni basali può condurre ad una stima del contenuto in ferro delle miche. Particolarmente vantaggioso è il metodo proposto dallo SCHIAFFINO (1962), che elimina il grosso problema dell'orientazione preferita. Tale procedimento è tuttavia scarsamente utile per il problema di una distinzione fra muscoviti e fengiti che avviene sulla base della somma ferro più magnesio, non rilevabile attraverso questa procedura.

(frazione paragonitica e contenuto di femici), attraverso la determinazione indipendente delle due costanti reticolari $b_0 e c_0 \text{ sen } \beta$.

Si è voluto controllare, su 13 dei nostri campioni, quali valori si ottenessero con un calcolo simile (⁸). Il confronto fra i valori calcolati e quelli osservati è fornito dalla Tabella 4.

NTO	Na/(N	√a + K)	RM		
N	osservato	calcolato	osservato	calcolate	
1	0,14	0,18	0,10	0,10	
2	0,11	0,15	0,11	0,11	
6	0,03	>1	0,08	0,12	
7	0,27	0,23	0,04	0,07	
8	0,22	0,25	0,05	0,02	
9	0,16	0,24	0,04	0,04	
10	0,21	0,24	0,03	< 0	
11	0,08	0,19	0,11	0,05	
12	0,06	>1	0,14	0,19	
16	0,19	0,12	0,10	0,11	
18	0,08	0,15	0,10	0,10	
21	0,05	0,75	0,10	0,10	
23	0,05	0,04	0,09	0,09	

TABELLA 4. — Confronto fra i valori osservati e calcolati della frazione paragonitica e del contenuto in femici di alcune miche analizzate.

(⁸) La risoluzione dei sistemi porta alle formule seguenti: Muscoviti

$$\begin{split} (b_0 < 9,025 \text{ A.}) & \text{Na}/(\text{Na} + \text{K}) = \frac{(10,023 - \text{d}_{002}) - 1,51 \ (b_0 - 8,995)}{0,375} \\ & \text{RM} = \frac{(10,023 - \text{d}_{002}) - 0,316 \ \text{Na}/(\text{Na} + \text{K})}{0,484} \\ & \text{Fengiti} \\ (b_0 > 9,025 \text{ A.}) & \text{RM} = \frac{1,87 \ (b_0 - 8,995) + 9,942 - \text{d}_{002})}{0,533} \end{split}$$

$$Na/(Na + K) = \frac{0.067 \text{ RM} - (9.942 - d_{002})}{0.073}$$

Per nove campioni l'accordo è soddisfacente, invece per i rimanenti quattro, fra cui l'unica vera fengite, il calcolo porta a valori inaccettabili. La spiegazione del disaccordo per la fengite può essere trovata nella non significatività statistica del relativo piano di regressione del periodo basale, mentre per i restanti campioni non si trovano motivi plausibili al di fuori dei valori « anomali » della costante b_0 che porta a classificare come tipiche fengiti delle muscoviti leggermente femiche.

Interpretazione strutturale dei risultati.

Come è noto la struttura della muscovite 2 M_1 , proposta da JACKSON e WEST (1931, 1933), è stata raffinata dal RADOSLOVICH (1960). Le principali differenze riscontrate rispetto al ben noto schema strutturale della muscovite risultano da una rotazione dei tetraedri Si—O. La disposizione degli ossigeni attorno al catione interstrato assume, nella proiezione *a-b*, un carattere ditrigonale e quindi la coordinazione del K da 12 diventa 6 + 6.

La rotazione dei tetraedri è dovuta, secondo RADOSLOVICH e NOR-RISH (1962), soprattutto alle differenze fra strato tetraedrico ed ottaedrico: lo strato tetraedrico, per adeguarsi al più piccolo strato ottaedrico, si contrae per rotazione.

Il valore della rotazione può essere predetto conoscendo la costante b_0 e la corrispondente dimensione «teorica » dello strato tetraedrico (b_{tetr}), funzione della sostituzione Si—Al. Secondo RADOSLO-VICH e NORRISH l'angolo di rotazione α si può dedurre dalle seguenti considerazioni. Detta λ la distanza media vera Si—O nella proiezione a-b (fig. 4), l'esagono degli atomi Si ha come lato 2 $\overline{\text{Si}}$ — $\overline{\text{O'}} = 2\lambda \cos \alpha$; la struttura « ideale » di JACKSON e WEST prevede che b_0 corrisponda al triplo della distanza Si—Si, cioè $b_0 = 6\lambda \cos \alpha$, ma poichè senza rotazione sarebbe $b_{tetr} = 6\lambda$ si giunge alla relazione $\alpha = \arccos (b_0/b_{tetr})$ valida per tutti i fillosilicati presupponendo che i tetraedri restino regolari, che cioè la contrazione si verifichi solo tramite una loro rotazione.

Il valore di b_{tetr} può essere calcolato dall'entità della sostituzione Si—Al: in particolare, per tetraedri perfettamente regolari, si ha $b_{\text{tetr}} = 9,051 + 0,254$ x, se con x si indica il numero di atomi Al per quattro posizioni tetraedriche.

Per una tipica muscovite Radoslovich e Norrish osservano per la

rotazione un valore di 13,7° rispetto ad uno calcolato di 14,7°. Simili valori della rotazione si hanno logicamente anche per le paragoniti, mentre nelle biotiti la rotazione è molto minore, dell'ordine di 7°, in quanto, fermo restando b_{tetr} , il riempimento totale delle posizioni ottaedriche conduce ad un aumento di b_0 .



Fig. 4. — Proiezione ab schematica mostrante la rotazione dei tetraedri (da RADOSLOVICH e NORRISH, 1962, modif.).

La rotazione dei tetraedri, imposta dall'adeguamento dello strato tetraedrico a quello ottaedrico, influenza anche il periodo basale. Infatti il passaggio della disposizione degli ossigeni attorno al catione interstrato da esagonale a ditrigonale riduce la possibilità al catione stesso di adagiarsi entro la cavità formata dagli ossigeni. Per valori nulli o minimi di rotazione (come ad es. nelle biotiti) il catione è quasi completamente affogato fra gli ossigeni e si ha perciò, in generale, il diretto contatto fra i pacchetti successivi; quando la rotazione diventa sensibile (per es. nelle muscoviti) la disposizione ditrigonale costringe il catione ad allontanare i pacchetti.

RADOSLOVICH E NORRISH, al pari dell'ERNST (1963), avevano già supposto che per Fe-muscoviti e fengiti si potesse avere una diminuzione del periodo basale con la sostituzione Al—(Fe, Mg). Sulla base di numerosi dati raccolti, noi possiamo confermare quanto sopra e tentare di spiegare i risultati ottenuti nelle correlazioni statistiche.

Per tutte le miche chiare considerate si era riscontrato una diminuzione del periodo basale con il contenuto di sodio. Questo si comprende facilmente perchè si viene a sostituire un catione di grosse dimensioni (K^+) con uno più piccolo (Na^+) di uguale carica, ciò che non comporta alcuna variazione nello strato tetraedrico e quindi nello schema strutturale generale.

L'ingresso di ioni «femici» (Fe⁺², Fe⁺³, Mg⁺²) in sostituzioni isomorfogene entro lo strato ottaedrico produce risultati contrastanti: nelle equazioni di regressione si ha un coefficiente negativo per le muscoviti e positivo (anche se non significativo) per le fengiti. Nelle muscoviti quindi la sostituzione di Al con ioni più grossi conduce ad una diminuzione del periodo: il risultato apparirebbe assurdo se non si tenesse conto che tale sostituzione nello strato ottaedrico ne comporta, per necessità di bilancio di cariche, una contemporanea entro lo strato tetraedrico (Si—Al). Il minor contenuto in Al tetraedrico diminuisce il b_{tetr} ed inoltre si ha un pur lieve aumento di b_0 per effetto della sostituzione ottaedrica: si ha pertanto una diminuzione della rotazione dei tetraedri che provoca un maggiore adagiamento del catione interstrato entro gli ossigeni con conseguente diminuzione del periodo basale.

Per le fengiti si osserva invece che all'aumentare del contenuto di ioni « femici » il periodo basale tende a crescere, nonostante si abbia una notevole dispersione di valori. Si può ammettere che la dilatazione normalmente al piano *ab* dello strato ottaedrico riesca a superare l'effetto contrario generato da un'ancora minore rotazione dei tetraedri: un comportamento cioè che tende a quello tipico delle biotiti. E' probabile anzi che l'osservata dispersione dei valori, che abbassa il significato della regressione al di sotto di un limite statisticamente accettabile, dipenda proprio dal gioco fra questi due fattori dei quali il secondo, rotazione dei tetraedri, non è prevedibile per tutte le miche considerate. Un altro fattore importante è la ripartizione del ferro nei due stati di ossidazione, purtroppo non sempre accertabile dai dati a nostra disposizione. Infatti per il ferro ferrico si può sempre supporre una vera sostituzione isomorfogena nei confronti dell'Al, mentre gli ioni magnesio e ferroso probabilmente vanno ad occupare, nelle fengiti, le posizioni ottaedriche vacanti (RADOSLOVICH, 1963b). La diminuzione della carica negativa tetraedrica, conseguente all'aumento del rapporto Si: Al^{IV}, è chiaramente legata all'ingresso in posizione ottaedrica dei soli ioni bivalenti. Pertanto solo gli ioni bivalenti determinano indirettamente una minore rotazione dei tetraedri, mentre l'aumento delle dimensioni dello strato ottaedrico sia nel piano *ab* che perpendicolarmente ad esso è funzione del contenuto di tutti gli ioni diversi dall'Al.

Variazioni della composizione della mica chiara nei vari tipi di rocce.

Durante la ricerca bibliografica di analisi chimiche di miche chiare da utilizzare per le correlazioni fra composizione chimica e distanze reticolari, abbiamo avuto modo di constatare, sulla base di numerose analisi chimiche, che tali miche avevano una composizione diversa a seconda dell'ambiente genetico, ed in particolare quelle metamorfiche a seconda delle condizioni P, T di ricristallizzazione. Per queste ultime tali differenze di composizione erano già state intraviste da alcuni Autori; si trattava comunque di variazioni riscontrate su aree più o meno piccole e, soprattutto, nell'ambito di un intervallo piuttosto ristretto di condizioni metamorfiche. Solo molto recentemente sono stati presentati ad opera del BUTLER (1967) alcuni diagrammi che abbracciano grosso modo tutto il campo metamorfico, utilizzando una sessantina di miche chiare i cui dati analitici sono in parte originali ed in parte raccolti dalla letteratura. In tali rappresentazioni le muscoviti vengono distinte in 4 categorie in base alle condizioni genetiche, e precisamente: 1) « facies degli scisti blu »; 2) zone della clorite e della biotite; 3) zona dell'almandino; 4) zona della staurolite e zone più alte. Si tratta quindi di una zoneografia non molto dettagliata e che accomuna metamorfiti attribuibili a serie di facies diverse fra loro.

Dalla letteratura abbiamo potuto raccogliere circa 200 analisi chimiche di miche chiare di vari tipi di rocce, oltre un centinaio delle quali sono inquadrabili nelle varie facies e subfacies della serie barroviana. Il numero elevato dei dati analitici utilizzati e i significati cristallochimici e petrologici delle variazioni riscontrate ci inducono a credere che le deduzioni effettuate abbiano un valore generale, almeno dal punto di vista semiquantitativo; riteniamo infatti che l'acquisizione di altri dati, relativi alle subfacies attualmente rappresentate da un numero troppo basso di campioni, potrà far variare i valori massimi finora riscontrati per queste subfacies, ma con tutta probabilità senza alterare l'andamento delineato. Nel presentare i diagrammi da noi compilati sottolineiamo ancora che essi non mostrano andamenti del tutto sconosciuti; il loro significato infatti non consiste nella novità, ma nel fatto che essi generalizzano variazioni compositive della mica chiara in parte già da altri riscontrate o su aree relativamente piccole o su intervalli di condizioni termodinamiche piuttosto ristrette (ad esempio a cavallo di una isograda) oppure su un più limitato numero di campioni.

Se, com'è fatto nei diagrammi di figg. 5, 6 e 7, si considerano solo i punti di massimo dei vari parametri (frazione paragonitica, contenuto di femici e percentuale di silice), si possono trascurare due fattori di preminente importanza nel valore di un determinato parametro, e cioè la composizione chimica globale della roccia (⁹) e l'eventuale non raggiunto equilibrio di alcuni campioni, problema sul quale non sempre gli Autori si pronunciano.

Per quanto riguarda le rocce a sillimanite, abbiamo preferito distribuirle nelle due subfacies « sillimanite-muscovite-almandino » e « sillimanite-ortoclasio-almandino » (TURNER e VERHOOGEN, 1960) anzichè raggrupparle nell'unica subfacies a sillimanite definita dal WINKLER (1965). Nella subfacies « sillimanite-ortoclasio-almandino » per definizione la muscovite è già scomparsa e sostituita dall'ortoclasio: al limite fra questa subfacies e la precedente, e cioè all^e « isograda dell'ortoclasio » muscovite ed ortoclasio possono coesistere. Poichè si avevano a disposizione numerosi dati proprio per miche coesistenti con l'ortoclasio su questa isograda, abbiamo riportato nei diagrammi i dati relativi attribuendoli per semplicità alla subfacies di più alta temperatura.

Per quanto riguarda le metamorfiti descritte come appartenenti alla « zona dell'almandino », noi le abbiamo attribuite in parte alla subfacies « quarzo-albite-epidoto-almandino » della facies degli scisti verdi ed in parte alla subfacies « almandino-staurolite » della facies delle anfiboliti ad almandino, a seconda della % An del plagioclasio in esse contenuto.

^(*) Si tratta comunque di rocce non carbonate.



Fig. 5. — Contenuto in frazione paragonitica di 194 miche chiare appartenenti a diversi tipi di rocce.

In questo diagramma sono riportati, oltre a dati analitici nostri, anche quelli riportati da: Albee (1965), Barker (1964), Bearth (1959), Brown (1967), Butler (1953), Butler (1967), Callegari-Viterbo (1966), Chinner (1960), Crawford (1966), Ernst (1963, 1964), Evans (1965), Evans-Guidotti (1966), Finch (1963), Foster-Bryant-Hathaway (1960), Gallitelli (1936), Gre-GNANIN-Sassi (1966), HLA (1946), HUNZICHER (1966), IWASAKI (1960, 1963), KANEHIRA-BANNO (1960), LAMBERT (1959), LOKKA (1943), LORENZONI-ZANETTIN LORENZONI (1966), LUNDGREN (1966), MIYASHIRO (1962), MÜLLER (1966), SAXENA (1966), STERN (1966), Velde (1966a, 1967a). La fig. 5 si riferisce alla frazione paragonitica: Na/(Na + K). Per la serie barroviana, unendo i punti di maggior contenuto in frazione paragonitica per ciascuna subfacies, si ottiene una curva a campana non molto simmetrica rispetto al punto di massimo che si verifica per la subfacies « staurolite-almandino ».

Questo fatto indica anzitutto che la distribuzione di Na fra minerali coesistenti in rocce metamorfiche, cioè sostanzialmente fra mica chiara e plagioclasio (¹⁰), è strettamente dipendente dalla temperatura.

Una simile curva, anche se più simmetrica, si ottiene riunendo i punti medi delle classi a maggior frequenza (¹¹). Ciò conforta l'idea che l'andamento riscontrato sia indipendente dalla composizione chimica globale e si ritrovi, quindi, per ogni serie di rocce isochimiche. A tal proposito c'è però da osservare che il motivo della dispersione dei punti è più complesso poichè i dati riportati per una stessa subfacies si riferiscono ad un certo intervallo di temperatura e di pressione, ed inoltre c'è sempre la possibilità che alcune di queste miche rappresentino dei relitti che non abbiano adeguato la loro composizione a quella richiesta dalle condizioni ambientali.

L'iniziale aumento del contenuto in sodio con la temperatura si ricollega al fenomeno generale dell'aumento delle sostituzioni isomorfogene, fenomeno che è notoriamente determinato dalle maggiori possibilità di accomodamento nel reticolo in seguito agli accresciuti movimenti termici degli atomi.

La diminuzione del contenuto in sodio con la temperatura (ramo discendente della campana) può essere invece messa in relazione con la minore temperatura di decomposizione della paragonite rispetto alla muscovite (YODER, 1959). La minore stabilità della paragonite è dovuta al fatto che lo ione sodio risulta meno adatto di quello potassico ad occupare la posizione interstrato. Ciò può valere anche per lo ione sodio in sostituzione isomorfogena del potassio; ad alta temperatura si avrà perciò una « purificazione » della muscovite che andrà man mano liberandosi del sodio, il quale entrerà in reticoli ad esso più adatti, a quelle temperature, come i feldspati. Un tale comportamento della mica chiara dà pertanto una spiegazione, sia pur parziale, del bilancio chimico con-

⁽¹⁰⁾ Nessuno dei campioni considerati presenta paragonite.

^{(&}lt;sup>11</sup>) Nel definire tali classi sono stati considerati solo i campioni ad elevato tenore, per i quali si può senza dubbio escludere una limitata disponibilità di Na nella roccia.

nesso col noto aumento della quantità globale dei feldispati, ed in particolare dei plagioclasi, ad elevate temperature metamorfiche (DESIO-ZANETTIN, 1968).

Un simile andamento per il contenuto in sodio è previsto dal diagramma di fase muscovite-paragonite di EUGSTER e YODER (1955). Questo diagramma è stato utilizzato dal LAMBERT (1959) il quale ritiene possibile ricavare la temperatura di ricristallizzazione a partire dal valore della frazione paragonitica. Senza dubbio una tale idea è suggestiva, ma, a parte i dubbi dello stesso LAMBERT, si può notare che la curva di equilibrio, trovata per la coppia muscovite-paragonite pure, ben difficilmente resterà invariata nel caso di termini fengitici o in presenza di altri minerali che possono reagire con le miche o che compartecipano alla ripartizione degli alcali.

Questa nostra perplessità è d'altra parte confortata dal fatto che, dal punto di vista quantitativo, i valori riportati in fig. 5 non concordano con quelli del diagramma di fase di EUGSTER e YODER in quanto noi riscontriamo, nella subfacies « staurolite-almandino » (intervallo di temperatura circa 540°-600°), un contenuto in sodio più alto di quello massimo previsto dal diagramma di fase.

Allo stato attuale delle conoscenze possiamo quindi parlare solo in termini semiquantitativi, come del resto hanno fatto Evans e Gui-DOTTI riportando un ipotetico diagramma pseudobinario muscoviteparagonite che corrisponde meglio con l'andamento a campana da noi riscontrato.

Per le metamorfiti a glaucofane non è sempre facile, dai dati della letteratura, stabilire la temperatura di formazione di queste rocce; tuttavia si tratta con certezza di scisti formatisi ad elevate pressioni (> 7 Kb circa) ed in un intervallo termico non molto diverso da quello della facies degli scisti verdi di tipo barroviano. E' pertanto comprensibile che i valori riscontrati concordino nel loro insieme con quelli delle subfacies della serie barroviana di temperatura simile; tuttavia è possibile che il raggruppamento in un'unica casella di dati che si riferiscono a un vasto campo di temperatura possa occultare un andamento diverso.

Niente si può dire per le eclogiti, dato lo scarso numero di dati e la loro dispersione.

Per quanto riguarda le rocce granitiche, la maggior frequenza si ha per contenuti di sodio relativamente bassi, che possono essere ben



Fig. 6. — Contenuto in elementi femici di 192 miche chiare appartenenti a diversi tipi di rocce. Sull'asse delle ordinate sono riportati i valori di «RM» per i cerchietti pieni e di $R.M._{MeO}$ per quelli vuoti.

Per questo diagramma sono stati utilizzati, oltre alle miche da noi studiate, i dati analitici riportati da: Albee (1965), BEARTH (1959), BROWN (1967), BUTLER (1953), BUTLER (1967), CALLEGARI-VITERBO (1966), CHINNER (1960), CRAWFORD (1966), ERNST (1963, 1964), EVANS (1965), EVANS-GUIDOTTI (1966), FINCH (1963), FOSTER-BRYANT-HATHAWAY (1960), GALLITELLI (1936), HLA (1946), HUNZICHER (1966), IWASAKI (1960, 1963), KANEHIRA-BANNO (1960), LAMBERT (1959), LOKKA (1943), LUNDGREN (1966), MIYASHIRO (1962), MÜLLER (1966). SAXENA (1966). STERN (1966). VELDE (1966a. 1967a).

inquadrati fra i valori della subfacies di più alta temperatura della serie barroviana, tenendo conto del chimismo più sodico di queste rocce rispetto a quelle pelitiche. E' possibile che la notevole dispersione dei valori sia da attribuirsi alla molteplicità dei processi genetici di tali rocce.

Una simile molteplicità di processi, unita alla possibilità di variazioni chimiche per differenziazione (magmatica e metamorfica), rende ragione della vasta dispersione dei valori trovati nelle rocce pegmatitiche e vene.

La fig. 6 riporta i dati relativi al contenuto in ferro e magnesio delle miche chiare, con una rappresentazione identica a quella della figura precedente. La curva superiore riunisce per le varie subfacies i punti di massimo della somma dei rapporti molecolari di ferro e magnesio, quella inferiore del solo rapporto molecolare del magnesio.

Si può osservare che entrambe queste curve vanno decrescendo con la temperatura, con un ginocchio in corrispondenza della subfacies « staurolite-almandino ». Le miche chiare delle subfacies di minore temperatura possono essere considerate, almeno in parte, delle fengiti (v. pag. 15), cosa del resto ben nota agli studiosi di rocce metamorfiche.

Recentemente il VELDE (1965b) ha determinato sperimentalmente i campi di stabilità delle fengiti di varia composizione, dimostrando che queste sono tipiche di basse temperature e di alte pressioni. In particolare la frazione celadonitica della muscovite va aumentando al diminuire della temperatura ed al crescere della pressione, con modeste differenze a seconda della natura di tale frazione. Almeno semiquantitativamente, si ha perciò un accordo fra questi dati sperimentali e quelli naturali da noi raccolti dalla letteratura.

Un simile andamento è già stato osservato, limitatamente al contenuto in ferro, dal BUTLER (1967), il quale attribuisce l'assenza di vere muscoviti nelle rocce di basso grado metamorfico ai valori relativamente bassi dei rapporti Fe^{+3}/Fe_{tot} e $Mg/(Fe^{+2} + Mg)$ negli altri minerali coesistenti, come biotite, almandino e staurolite. Sembra di capire che il BUTLER, spieghi la formazione delle fengiti con una inversione con la temperatura dei rapporti di ripartizione degli elementi considerati.

L'ERNST (1963) spiega la presenza di fengite considerando la reazione: fengite + clorite \Rightarrow muscovite + biotite + quarzo + acqua.

Sulla base dei volumi molari, egli deduce che la reazione debba spostarsi verso sinistra in un ambiente caratterizzato da alte pressioni con $P_{H_{*}0} \simeq F_{tot}$.

In entrambi i casi la spiegazione addotta è di natura petrologica invocando la presenza di minerali coesistenti, mentre sfugge quella cristallochimica che forse potrà essere chiarita conoscendo l'esatto meccanismo della distribuzione dei cationi nelle posizioni ottaedriche, e che deve essere di determinante importanza se si considerano da un lato le sintesi di fengiti ottenute dal VELDE (1965b) senza minerali coesistenti, dall'altro la presenza in sedimenti di celadonite e glauconite come minerali neogenici.

Le rocce a glaucofane, come già segnalato da numerosi Autori, contengono miche ad alto tenore di femici: sono cioè delle tipiche fengiti, tutte con RM > 0.10. In ottimo accordo con quanto determinato sperimentalmente dal VELDE. l'elevatissimo valore della pressione, indipendentemente dal vasto campo di temperatura, produce miche fengitiche a contenuto di femici più elevato di quelle della serie barroviana.

Per le rocce granitiche e pegmatitiche, invece, non si supera il limite RM = 0.10 (¹²) da noi proposto come separazione fra muscoviti e fengiti, tranne che in pochissimi casi per le pegmatiti. La notevole dispersione dei valori, come già detto a proposito del sodio, può essere attribuita alle diverse modalità di formazione delle rocce appartenenti a questi gruppi.

La fig. 7 riporta, con una rappresentazione identica alle due precedenti, la percentuale di SiO₂ nelle miche delle varie rocce. Se si uniscono i punti di massimo per le miche della serie barroviana, si nota un andamento analogo a quello già osservato per il contenuto di femici. Questo è facilmente spiegabile tenendo conto che l'ingresso di ioni ferroso e magnesio in posizioni ottaedriche avviene contemporaneamente ad una maggiore proporzione di silicio nelle posizioni tetraedriche. Le variazioni riscontrate sono però meno discriminanti di quelle ottenute con gli elementi femici: in particolare si ha una

⁽¹²⁾ E' da sottolineare il fatto che il valore RM = 0,10, trovato come limite fra muscoviti e fengiti per l'inversione di tendenza nelle rette di regressione di fig. 2, ricompare come valore discriminante tra le miche dei graniti e delle metamorfiti a glaucofane, cioè di rocce formatesi in condizioni ambientali molto diverse.



Fig. 7. — Contenuto in silice di 179 miche chiare appartenenti a diversi tipi di rocce.

Per questo diagramma sono stati utilizzati i dati analitici riportati da: ALBEE (1965), BEARTH (1959), BROWN (1967), BUTLER (1953), BUTLER (1967), CHINNER (1960), CRAWFORD (1966), ERNST (1963, 1964), EVANS (1965), EVANS-GUIDOTTI (1966), FINCH (1963), FOSTER-BRYANT-HATHAWAY (1960), GALLITELLI (1936), HLA (1946), HUNZICHER (1966), IWASAKI (1960, 1963), KANEHIRA-BANNO (1960), LAMBERT (1959), LOKKA (1943), LUNDGREN (1966), MIYASHIRO (1962), MÜLLER (1966), SAXENA (1966), STERN (1966), VELDE (1966a, 1967a).

ø

sovrapposizione, sia pure modesta, fra le tipiche muscoviti dei graniti e le altrettanto tipiche fengiti degli scisti a glaucofane, ed inoltre è da notare che la curva che unisce i massimi è una spezzata con due tratti quasi orizzontali.

Non sembra pertanto applicabile in generale la proposta del VELDE (1967a) di utilizzare il contenuto in silice (sia pure sotto la forma di Si⁺⁴) per stimare le condizioni ambientali di formazione.

Da una visione globale dei diagrammi delle figg. 5, 6 e 7, si può notare che la mica chiara diventa una muscovite praticamente pura soltanto alle massime temperature metamorfiche compatibili con la sua esistenza, e che tale « purificazione » inizia, sia nei confronti del sodio che dei femici, alla temperatura corrispondente alla scomparsa della staurolite.

Prima di concludere, occorre ricordare un altro fattore, di diversa natura, che può avere una notevole importanza riguardo alla relazione fra composizione della mica chiara e grado metamorfico: il tipo polimorfo.

Nei nostri campioni ed in quelli della letteratura (quando riportato) il tipo polimorfo è costantemente il 2 M: ciò è in perfetto accordo con quanto constatato sperimentalmente dal VELDE (1965a). Tuttavia sono state riportate (ad es. in HEINRICH e LEVINSON, 1955 e in SMITH e YODER, 1956) alcuni esempi di muscoviti a diversi polimorfi ed è stata riscontrata da uno di noi (risultato non pubblicato) una muscovite 3 T in un micascisto eclogitico della Zona Sesia-Lanzo.

La CRAWFORD (1966) ha riscontrato differenze di composizione fra lamelle di muscovite di uno stesso campione ed anche entro le singole lamelle, individuando due gruppi di composizione rispettivamente muscovitica e fengitica. Ella avanza l'ipotesi che tali differenze di composizione possano essere spiegate con diversità di tipo polimorfo (2 M e 3 T) non rilevate all'esame röntgenografico, ma suggerite da differenze negli angoli degli assi ottici.

Anche il BROWN (1967) ha trovato differenze di composizione fra lamelle di uno stesso campione ed entro una singola lamella, differenze però di natura graduale e non attribuibili a diversità di tipo polimorfo che il BROWN trova essere sempre il 2 M.

Per il momento, il ristretto numero di segnalazioni non ha consentito che il problema cristallochimico del polimorfismo delle miche abbia assunto un interesse petrologico. Data però la sua probabile importanza in quest'ultimo campo, è auspicabile che ogni descrizione e analisi di miche di complessi metamorfici comprenda anche la determinazione del tipo polimorfo. Ciò potrebbe costituire un mezzo per stabilire l'eventuale molteplicità delle fasi micacee così da fornire un ulteriore criterio per il riconoscimento di un raggiunto equilibrio.

Conclusioni.

La presente nota può considerarsi articolata in due parti. La prima si riferisce all'effetto che alcune sostituzioni isomorfogene producono sulle costanti reticolari delle miche chiare, la seconda tratta delle variazioni di composizione chimica di questi minerali in vari tipi di rocce.

Attraverso nuove determinazioni e l'uso di dati analitici offerti dalla letteratura per un totale di circa 60 campioni, è stato possibile correlare le costanti b_0 e c_0 sen β con le sostituzioni nello strato ottaedrico e nella posizione interstrato, proponendo le relative equazioni di regressione.

Per la costante b_0 si è ottenuta la seguente equazione :

$$b_0 = 8,995 - 0,039 \text{ Na}/(\text{Na} + \text{K}) + 0,321 \text{ RM}$$

che mostra la scarsa influenza su questa costante della frazione paragonitica, mentre per il periodo basale si sono dovute calcolare due diverse equazioni:

per le muscoviti $d_{002} = 10,023 - 0,316 \text{ Na}/(\text{Na} + \text{K}) - 0,484 \text{ RM}.$ per le fengiti $d_{002} = 9,942 - 0,073 \text{ Na}/(\text{Na} + \text{K}) + 0,067 \text{ RM}.$

Pertanto si è constatato che, contrariamente a quanto sostenuto da alcuni Autori, il periodo basale è una funzione lineare della composizione chimica, e in particolare non solo, come affermato da ZEN e ALBEE, della frazione paragonitica, ma anche del contenuto dello strato ottaedrico.

Almeno da un punto di vista teorico è possibile stimare il contenuto in sodio e quello di ferro più magnesio attraverso la misura indipendente delle due costanti reticolari. La procedura proposta è la seguente: misurare l'esatto periodo basale su un diffrattogramma determinando, per punti, la posizione di massimo delle riflessioni (006) e (00.10) della muscovite 2 M e (200) e (220) di silicio elementare, come standard; determinare la costante b_0 mediante la misura della distanza reticolare (060) su un fotogramma di Debye, utile anche per stabilire il tipo polimorfo.

Utilizzando la relazione semplificata di fig. 3 $(b_0 = 8,990 + 0,327 \text{ RM})$ si può stabilire se il campione in esame è una muscovite oppure una fengite, a seconda che $b_0 \leq 9,025 \text{ A}$. Questo valore spetta infatti ad una mica con RM = 0,10, limite proposto come separazione per le due diverse equazioni di regressione per il periodo basale.

Con adatte formule (v. nota a pag. 168) ricavate dalla risoluzione dei relativi sistemi di equazione, si può stimare il valore della frazione paragonitica e il contenuto in elementi femici. Questo procedimento fornisce in genere risultati soddisfacenti per le muscoviti, mentre valori spesso aberranti si ottengono per le fengiti, dato che in questi termini l'equazione di regressione fra periodo basale e sostituenti isomorfogeni ha un significato statistico molto basso.

Nella seconda parte sono state esaminate le composizioni chimiche, tratte dalla letteratura, di circa 200 miche chiare separate da diversi tipi di rocce.

L'esame delle figg. 5, 6 e 7 ha consentito, per le metamorfiti di tipo barroviano, di giungere alle seguenti conclusioni: 1) la frazione paragonitica cresce con la temperatura fino alla subfacies « staurolitealmandino», per la generale tendenza all'aumento della sostituibilità fra gli ioni con la temperatura; 2) la frazione paragonitica per temperature maggiori tende a diminuire, in accordo col minor campo di stabilità della paragonite; 3) il contenuto di femici, elevato a basse temperature, diminuisce al crescere della temperatura, dapprima insensibilmente e poi rapidamente a partire dalla temperatura corrispondente alla scomparsa della staurolite: questo comportamento si ricollega al progressivo restringimento del campo di stabilità delle fengiti con l'aumento della temperatura; 4) le variazioni della percentuale di SiO₂ ricalcano quelle degli elementi femici, ma sembrano meno critiche di queste ultime e pertanto non sembra di validità generale il criterio, proposto dal VELDE (1967a) per le fengiti, di utilizzare il contenuto in silicio per stimare le condizioni ambientali di formazione.

Per le metamorfiti a glaucofane l'elevato valore della pressione giustifica, sulla base dei diagrammi del VELDE (1965b), l'altissimo contenuto di femici delle miche chiare che in queste rocce sono esclusivamente delle fengiti.

Le variazioni sistematiche della composizione chimica, deducibili dai diagrammi delle figg. 5, 6 e 7, possono avere alcune applicazioni petrologiche. Nel campo delle rocce metamorfiche, dove le condizioni ambientali possono essere dedotte in maniera più sicura e più rapida dalle associazioni mineralogiche, un'applicazione riguarda il caso della identificazione di cristalli relitti che non hanno adeguato la loro composizione alle nuove condizioni ambientali.

Nel caso, invece, di sedimenti clastici, dove l'identificazione delle rocce madri è affidata a parametri talvolta di incerta applicazione, come il tipo di estinzione del quarzo e la composizione dei plagioclasi, lo studio della composizione delle miche chiare può offrire un criterio discriminante, basato sul diverso andamento delle curve relative alla frazione paragonitica e al contenuto di femici, che, in condizioni favorevoli, potrà essere anche molto fine. Ciò se si accetta il presupposto, valido in prima approssimazione, che la mica chiara non abbia subito sostanziali cambiamenti di composizione in tutto il processo sedimentario. Nel caso in cui nel sedimento sia presente più di un tipo di mica chiara, la stima della composizione chimica potrà avvenire con tecniche di cristallo singolo.

Padova, Gruppo per la Mineralogia dei Sedimenti e Centro di Studio per la Geologia e Petrografia (sezione petrografica) del C.N.R. presso l'Istituto du Mineralogia e Petrografia dell'Università, dicembre 1967.

BIBLIOGRAFIA

- ALBEE A. L. (1965), Phase equilibria in three assemblages of kyanite-zone pelitic schists, Lincoln Mountain Quadrangle, Central Vermont. Journ. Petr. 6, 246-301.
- BARKER D. S. (1964), The Hallawell granite, South Central Maine. Am. Journ. Sci., 262, 592-613.
- BEARTH P. (1959), Über Eklogite, Glaukophanschiefer und metamorphe Pillowlaven. Schweiz. Min. Petr. Mitt. 39, 267-286.
- BROWN E. H. (1967), The greenschist facies in part of eastern Otago, New Zealand. Contr. Miner. Petr., 14, 259-292.
- BURNHAM C. W. RADOSLOVICH E. W. (1964), Crystal structure of coexisting muscovite and paragonite. Carnegie Inst. Washington, Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab., 232-236.

- BUTLER B. C. M. (1967), Chemical study of minerals from the Moine schists of the Ardnamurchan area, Argyllshire, Scotland. Journ. Petr. 8, 233-267.
- BUTLEE J. R. (1953), The geochemistry and mineralogy of rock weathering (1) The Lizard area, Cornwall. Geoch. Cosm. Acta, 4, 157-178.
- CALLEGARI E. OGNIBEN G. QUARENI S. (1959), Contributo al metodo rapido per la determinazione del calcio e del magnesio nelle rocce, mediante titolazione fotometrica automatica con EDTA. Period. Miner., 27, 43-63.
- CALLEGARI E. VITERBO C. (1966), I granati delle eclogiti comprese nella « formazione dei micascisti eclogitici » della zona Sesia-Lanzo. Rend. Soc. Miner. Ital., 22, 3-26.
- CHINNER G. A. (1960), Pelitic gneisses with varying ferrous/ferric ratios from Glen Clova, Angus, Scotland. Journ. Petr., 1, 178-217.
- CRAWFORD M. L. (1966), Composition of plagioclase and associated minerals in some schists from Vermont, U.S.A., and South Westland, New Zealand, with inferences about the peristerite solvus. Contr. Miner. Petr., 13, 269-294.
- CROWLEY M. S. ROY R. (1964), Crystalline solubility in the muscovite and phlogopite groups. Am. Miner., 49, 348-362.
- DESIO A. ZANETTIN B. (1968), Geology and petrology of Baltoro Basin. Ital. Exped. Karakorum and Hindu-Kush, Scient. Rep., III, 2 (in preparazione).
- ERNST W. G. (1963), Significance of phengitic micas from low-grade schists. Am. Miner., 48, 1357-1373.
- ERNST W. G. (1964), Petrochemical study of coexisting minerals from low-grade schists, Eastern Shikoku, Japan. Geoch. Cosm. Acta, 28, 1631-1668.
- EUGSTER H. P. YODER H. S. (1955), The join muscovite-paragonite. Carnegie Inst. Washington., Ann. Rep. Dir. Geophys. Lab., 124-126.
- EVANS B. W. (1965), Application of a reaction-rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz. Am. Journ. Sci., 263, 647-667.
- EVANS B. W. GUIDOTTI C. V. (1966), The sillimanite-potash feldspar isograd in Western Maine, U.S.A., Contr. Miner. Petr., 12, 25-62.
- FINCH J. (1963), A colorimetric classification of australian pegmatitic muscovite. Am. Miner., 48, 525-554.
- FOSTER M. D. (1956), Correlation of dioctahedral potassium micas on the basis of their charge relations. U.S. Geol. Surv. Bull., 1036 D, 67-77.
- FOSTER M. D. BRYANT B. HATHAWAY J. (1960), Iron-rich muscovitic mica from the Grandfather Mountain area, North Carolina. Am. Miner., 45, 839-851.

GALLITELLI P. (1936), Le miche del granito di Baveno. Per. Miner., 7, 61-76.

- GREGNANIN A. SASSI F. P. (1966), Genesi per differenziazione metamorfica degli gneiss a bande delle Alpi Breonie (Alto Adige). Rend. Soc. Miner. Ital., 22, 83-111.
- GUIDOTTI C. (1966), Variations of the basal spacings of muscovite in sillimanitebearing pelitic schists of Northwestern Maine. Am. Miner., 51, 1778-1786.
- HARDER H. (1956), Untersuchungen an Paragoniten und an natrium-haltigen Muskowiten. Heidelberg Beitr. Miner. Petr., 5, 227-271.
- HEINRICH E. W. LEVINSON A. (1955), Studies in the mica group; polymorphism among the high-silica sericites. Am. Miner., 40, 983-995.

- HLA T. (1946), Electrodialysis of mineral silicates: an experimental study of rock-weathering. Min. Mag., 27, 137-145.
- HUNZIKER J. C. (1966), Zur Geologie und Geochemie des Gebietes zwischen Valle Antigorio (Provincia di Novara) und Valle di Campo (Kt. Tessin). Schweiz. Miner. Petr. Mitt., 46, 473-552.
- IIYAMA J. T. (1964), Étude des réactions d'échange d'ions Na-K dans la série muscovite-paragonite. Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 87, 532-541.
- IWASAKI M. (1960), Colourless glaucophane and associated minerals in quartzose schists from Eastern Shikoku, Japan. Journ. Geol. Soc. Japan, 66, 556-574.
- IWASAKI M. (1963), Metamorphic rocks of the Kotu-Bizan area, Eastern Shikoku. Journ. Fae. Sei., Univ. Tokyo, Ser. II. 15, 1-90.
- JACKSON W. W. WEST J. (1931), The crystal structure of muscovite K Al₂(AlSi₂) O₁₀(OH)₂. Z. Kryst. 76, 211-227.
- JACKSON W. W. WEST J. (1933), The crystal structure of muscovite K Al₂(AlSi₃) O₁₀(OH)₂. Z. Kryst., 85, 160-164.
- KANEHIRA K. BANNO S. (1960), Ferriphengite and aegirinjadeite in a crystalline schist of the Iimori District, Kii Peninsula. Journ. Geol. Soc. Japan, 66, 654-659.
- LAMBERT R. ST. J. (1959), The mineralogy and metamorphism of the Moine Schists of the Morar and Knoydart districts of Inverness-shire. Trans. Roy. Soc. Edin., 63, 553-588.
- LOKKA L. (1943), Beiträge zur Kenntnis des Chemismus der finnischen Minerale. Bull. Comm. Géol. Finlande, 129, 1-72.
- LORENZONI S. ZANETTIN LORENZONI E. (1966), La formazione dei paragneiss pieghettati e la formazione dei paragneiss con intercalazioni sillimanitiche nella zona Merano - Velloi - Vernurio (Alto Adige). Mem. Acc. Patav. SS.LL.AA., 78, 501-529.
- LUNDGREN L. W. (1966) Muscovite reactions and partial melting in South-eastern Connecticut. Journ. Petr., ?, 421-453.
- MIYASHIRO A. (1962), Notes on rock-forming minerals (22) Common occurrence of muscovite rich in iron and magnesium in glaucophanitic metamorphic terrains, Journ. Geol. Soc. Japan, 68, 234-235.
- MÜLLER G. (1966), Die Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung, Lichtbrechung und Dichte einiger koexistierender Biotite, Muskowite und Chlorite aus granitischer Tiefengesteinen. Contr. Miner. Petr., 12, 173-191.
- NICOL A. W. Roy R. (1965), Some observations on the system muscovile-paragonite. Canad. Journ. Earth Sci., 2, 401-405.
- PITCHER W. S. FLINN G. W. ed. (1965), Controls of metamorphism. Oliver & Boyd, London.
- RADOSLOVICH E. W. (1960), Structure of muscovite. Acta Cryst., 13, 919-932.
- RADOSLOVICH E. W. (1962), The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: II. Regression relations. Am. Miner., 47, 617-636.
- RADOSLOVICH E. W. (1963a), The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: IV. Interatomic forces. Am. Miner., 48, 76-99.
- RADOSLOVICH E. W. (1963b), The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: V. Composition limits. Am. Miner., 48, 348-367.

- RADOSLOVICH E. W. NORRISH K. (1962), The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates: I. Some structural considerations. Am. Miner., 47, 599-616.
- RILEY J. P. (1958), Rapid analysis of silicate rocks and minerals. Anal. Chim. Acta, 19, 413-428.
- RIMŠAITE J. H. Y. (1967), Studies of rock-forming micas. Geol. Survey Canada, 149, 1-100.
- SAXENA S. K. (1966), Distribution of elements between coexisting muscovite and biotite and crystal chemical role of titanium in the micas. N. Jb. Miner. Abh., 105, 1-17.
- SCHIAFFINO L. (1962), L'effetto dell'orientazione preferenziale sulle intensità, osservate al diffrattometro, delle riflessioni basali dei minerali micacei. Per. Miner., 31, 7-18.
- SMITH J. V. YODER H. S. (1956), Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs. Min. Mag., 31, 209-235.
- STERN W. B. (1966), Zur Mineralchemie von Glimmern aus Tessiner Pegmatiten. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 46, 137-188.
- TURNER F. J. VERHOOGEN J. (1960), Igneous and metamorphic petrology. Mac Graw-Hill Book Co., Inc., New York.
- VEITCH L. G. RADOSLOVICH E. W. (1963), The cell dimensions and symmetry of layer-lattice silictes. III. Octahedral ordering. Am. Miner., 48, 62-75.
- VELDE B. (1965a), Experimental determination of muscovite polymorph stabilities. Am. Miner., 50, 436-449.
- VELDE B. (1965b), Phengite micas: synthesis, stability, and natural occurrence. Am. Journ. Sci., 263, 886-913.
- VELDE B. (1966a), Étude minéralogique d'une éclogite de Fay-de-Bretagne (Loire-Atlantique). Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 89, 385-393.
- VELDE B. (1966b), Upper stability of muscovite. Am. Miner., 51, 924-929.
- VELDE B. (1967a), Si⁺⁴ content of natural phengites. Contr. Miner. Petr., 14, 250-258.
- VELDE B. (1967b), Quelques observations sur la teneur en aluminium des biotites, phengites et chlorites dans les schistes cristallins. Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 90, 356-363.
- WINKLER H. G. F. (1965), Petrogenesis of metamorphic rocks. Springer-Verlag, Berlin.
- YODEE H. S. (1959), Experimental studies on micas: a synthesis. Clays and clay minerals, Sixth Conf. Proc., 42-60.
- YODER H. S. EUGSTER H. P. (1955), Synthetic and natural muscovites. Geoch. Cosm. Acta, 8, 225-280.
- ZEN E. AN ALBEE A. L. (1964), Coexistent muscovite and paragonite in pelitic schists. Am. Miner., 49, 904-925.