

DINO DI COLBERTALDO

SOSTITUZIONE E METASOMATISMO
NEL CAMPO GIACIMENTOLOGICO

Sostituzione e metasomatismo (replacement, verdrängung, metasomatism, substitution) sono termini che vengono comunemente usati per esprimere i processi di soluzione e deposizione, praticamente simultanee e su scala capillare, mediante i quali un nuovo minerale di composizione chimica parzialmente o totalmente diversa da quella di un altro preesistente o di un aggregato di minerali preesistente può svilupparsi nel corpo di questo o di questi. Tale è la definizione data dall'A.G.I. e che corrisponde grosso modo a quelle riportate, andando indietro progressivamente nel tempo, da PARK e MACDIAMID (1970), da BASTIN (1953), da BATEMAN (1950), da EDWARDS (1947), da SCHNEIDERHÖHN (1941), da LINDGREN (1933), tanto per citare gli Autori più noti.

Nella letteratura americana con la parola « metasomatismo » s'intende di norma sostituzione sotto condizioni idrotermali. Però dato che il fenomeno avviene a tutte le temperature, compresa quella ambiente, penso sia bene lasciare alla parola metasomatismo un valore generale, salvo aggettivarla ogni qualvolta è possibile stabilire le condizioni in cui la sostituzione si è manifestata: si può parlare cioè di metasomatismo (o di sostituzione) idrotermale, ipogenico, supergenico, per descensum, ecc.

Una proposta per dare un significato diverso ai due termini « metasomatismo » e « sostituzione », ritenuti sinonimi, sarà fatta più avanti, dopo aver esaminato vari fattori, in quanto non tutti i fenomeni di sostituzione possono essere spiegati allo stesso modo. Il concetto infatti di scambio « volume per volume » espressione della « legge della sostituzione » non sempre regge alla critica, sebbene sia determinante nella maggior parte dei casi.

Analizzando la fenomenologia della sostituzione si possono distinguere due gruppi di processi che chiameremo *chimici* e *fisici*, *lato sensu*. I *primi* interessano fenomeni di *combinazione* (per es. sideritizzazione

di magnetite per apporto di CO_2 , con pseudomorfofi, come nelle ooliti della Nurra), *di decomposizione* (per es. magnetizzazione di ematite per perdita di ossigeno, con pseudomorfofi, come a Capo Calamita nell'isola d'Elba), *di semplice scambio* (per es. ossidazione di antimonite con produzione di oere di antimonio, con pseudomorfofi), *di metatesi* (per es. smithsonizzazione con pseudomorfofi del calcare o di calcite, per azione di solfato di zinco e produzione di gesso).

In questo gruppo di sostituzioni una porzione piccola o grande del palasoma rimane in posto (o per lo meno dovrebbe rimanere): esso perde, acquista, scambia una parte della sua molecola per trasformarsi in un nuovo minerale. Il prodotto finale che ne risulta non sempre può essere interpretato però come la conseguenza di una reazione chimica fra palasoma e metasoma. Per es., quando una pirite sostituisce una galena, la prima può formarsi a spese della seconda per apporto soltanto di ferro da parte di soluzioni in transito, utilizzando il solfo della galena, mentre il piombo viene rimosso (sostituzione chimica). Ma se il fluido portante, anzichè contenere ioni ferro contiene grumi di molecole di pirite in sospensione, come nel caso di una soluzione colloidale, la galena viene rimossa interamente ed in luogo si deposita quella pirite che come tale era presente già nel fluido portante (sostituzione fisica), senza naturalmente utilizzare il solfo del palasoma.

I processi di *sostituzione fisica* riguardano lo scambio di posto tra un minerale preesistente e un altro minerale qualsiasi col quale il primo non ha alcun elemento in comune (esempio quarzo su fluorite, solfuri su silicati, ecc.), o fra un minerale ed un corpo di origine animale o vegetale (es. galenizzazione di foraminiferi, nel giacimento della Presolana; smithsonizzazione di legni di miniera nel giacimento di Raibl), o fra uno o più minerali ed una roccia con la quale esso, od essi, non hanno alcun elemento in comune (es. corpi di solfuri nelle rocce carbonatiche). Tutti i casi contemplan la pseudomorfofi, sia in piccolo che in grande. Questo tipo di sostituzione dovrebbe essere intesa come la vera sostituzione s.s., in quanto deve manifestarsi soltanto « volume per volume ».

Si potrebbe anche attribuire, è una proposta che faccio, il nome di *metasomatosi* al gruppo di sostituzioni « chimiche », e il nome di *sostituzione* a quello che interessa il rimpiazzamento fisico di un corpo (minerale o organico).

Nello schema allegato ho cercato di inquadrare i vari fenomeni che riguardano la sostituzione.

Schema dei fenomeni di sostituzione in campo giacimentologico (secondo l'A., 1972).

totale
incompleta
selettiva
reversibile
pseudomorfa
parapseudomorfa
automorfa

Sostituzione
(replacement,
substitution,
verdrängung,
metasomatosi)

Chimica
(metasomatosi)
molecola/molecola
atomo/atomo
(volume/volume?)

Fisica
(sostituzione s.s.)
volume/volume

per combinazione (es. siderite da magnetite + CO₂)
per decomposizione (es. magnetite da ematite — O)
per semplice scambio (es. ocre di Sb da antimonite + O)
per metatesi (es. smithsonite da Zn solfato + calcare)

un minerale su di un altro, senza presenza di atomi di elementi in comune (es. quarzo su fluorite)
un minerale su di un altro, con presenza di atomi di elementi in comune, ma con metasoma colloidale e palasoma cristallino (es. pirite su galena)
un minerale su di un corpo animale o vegetale (solfuri su foraminiferi, smithsonite su legno, quarzo su piante, ecc.)
un minerale, o più minerali, su di una roccia qualsiasi, senza elementi in comune.

Passo ora ad illustrare le caratteristiche più salienti, nell'ambito di una serie di fenomeni da me osservati durante molti anni di ricerche in questo campo, quali la *pseudomorfosi*, l'*automorfosi*, il « *meccanismo* » della *sostituzione* fra minerali e fra minerali e rocce, il *controllo strutturale del palasoma*, dando qui per scontata la conoscenza dei fenomeni più comuni descritti nei vari trattati.

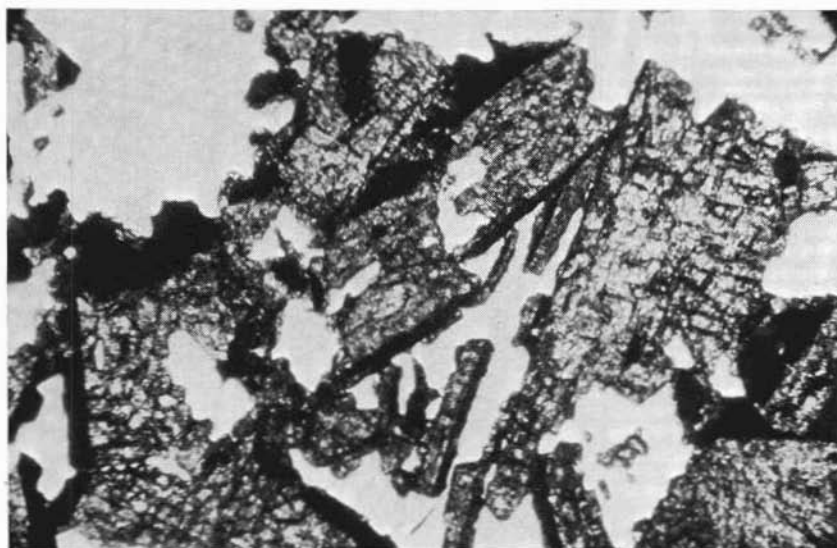


Fig. 1. — Pseudomorfosi (interna ed esterna) di blenda su anfibolo nella spilite calcizzata. La blenda, oltre che la forma esterna, ha ereditato anche la struttura dell'ospite. Giacimento di Bardeneto (Liguria orientale); sez. sottile, N//, 150 × circa.

Sphalerite pseudomorphous on amphibole in the calcitised spilite. The cleavage planes of this mineral also passed into the sphalerite, which has the form of amphibole. Bardeneto ore deposit (east Liguria); thin section, N//, 150 enl.

Pseudomorfosi.

La pseudomorfosi per sostituzione è uno dei fenomeni più avvincenti e ad un tempo più comuni che riguardano i rapporti dei minerali tra loro e tra questi e le sostanze organiche in genere. Essa si manifesta sia nel campo della sostituzione « chimica » che in quello della sostituzione « fisica ». Condizione essenzialmente favorevole per en-

trambi i casi è la presenza nel palasoma di piani di sfaldatura, di geminazione, di fratturazioni più o meno latenti, di canali organici, i quali permettono l'attacco del palasoma da molti punti situati nel suo interno.

Nella *sostituzione « chimica »* il concetto di sostituzione « volume per volume » (o legge dei volumi eguali) non sempre è accettabile,

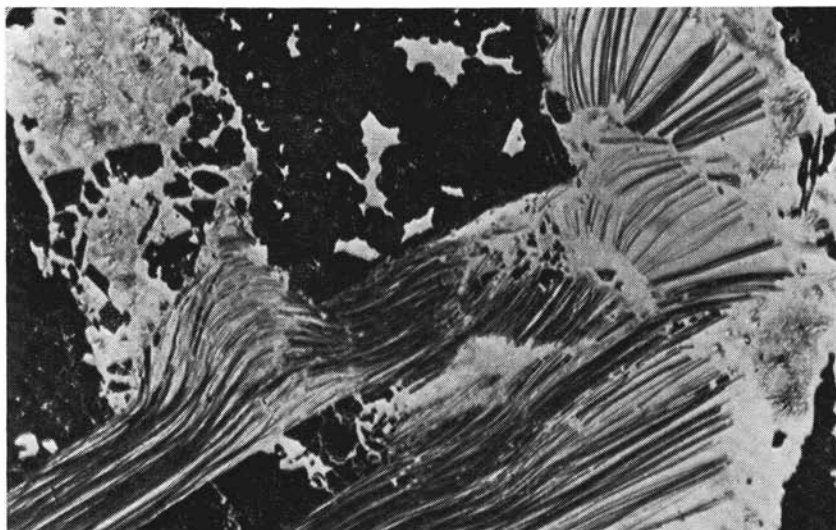


Fig 2. — Fenocristallo di biotite sostituito da pirolusite con pseudomorfofi interna ed esterna nella liparite T3. Il minerale metallico si trova tra le lamelle di biotite oppure come prodotto di sostituzione di queste. Giacimento del Macchione, isola S. Pietro, Sardegna; sez. lucida, N//, 200 × circa.

Phenocryst of biotite replaced by pyrolusite with internal and external pseudomorphosis. The metallic mineral is to be found between the biotite lamellas or as replacement product of them. Macchione ore deposit, S. Pietro island, Sardegna; polished section, N//, 200 enl.

mentre quello di molecola per molecola, o atomo per atomo, spesso può meglio spiegare il complesso fenomeno. Le ordinarie equazioni chimiche bilanciate non esprimono ciò che realmente avviene in una sostituzione ritenuta volume per volume: perciò quelle che normalmente si usano per spiegare questi fenomeni devono essere considerate come e soltanto indicative dei prodotti iniziali e finali dello scambio.

Nel caso di una *sostituzione « fisica »* la pseudomorfoosi raggiunge la massima perfezione in quanto viene conservata interamente non soltanto la forma esterna dell'ospite, ma anche la struttura interna (figg. 1 e 2).

Le strutture del palasoma rivivono sotto forma di « fantasma » nel metasoma. E' evidente che in questo caso la sostituzione può avvenire soltanto « volume per volume ». Un grumo di molecole del palasoma viene disciolto ed un grumo di molecole del metasoma, equivalente in volume, si deposita secondo il codice della struttura dell'ospite. Ogni grumo di molecole costituisce una specie di *unità di sostituzione* nell'ambito della quale la struttura del palasoma non viene naturalmente riprodotta e dove le molecole si organizzano tra loro dando germi, cristalliti, individui ultramicroscopici, i quali assumono nello spazio una tessitura corrispondente alla struttura del palasoma.

In tal modo un minerale qualsiasi può sostituire un altro minerale qualsiasi o aggregati di minerali (rocce) o sostanze organiche con i quali il metasoma non ha assolutamente niente in comune. Non è facile ricostruire il meccanismo pressochè istantaneo che determina il rimpiazzamento del palasoma. Potrebbero avere un peso determinante le cariche elettriche che si vengono a creare durante la sua ionizzazione all'atto del passaggio in soluzione, oppure correnti elettriche vaganti, determinanti fenomeni elettrolitici, o una differenza di temperatura relativa tra le due fasi solide in gioco, in merito al principio della parete fredda su microscala.

Il tipo di cristallizzazione sarebbe inizialmente statistico (cioè relativo a ciascun grumo di molecole) per riorganizzarsi poi, in seguito a processi di ricristallizzazione, in cristalli più grandi fino a macroscopici.

Ho già descritto in un precedente lavoro casi di pseudomorfoosi (interna ed esterna) di blenda su anfibolo (Bardeneto, Liguria), di pirlusite su biotite (Isola S. Pietro, Sardegna), di quarzo su fluorite (Torgola, Lombardia) e molti altri (figg. 1 e 2).

Il fenomeno della pseudomorfoosi va oltre il campo che interessa i rapporti fra singoli minerali. A Capo Calamita (Isola d'Elba) fino a qualche anno fa erano ancora visibili dei banchi di magnetite pseudomorfi di strati di calcare a cellette del Retico (fig. 3); per non parlare poi degli innumerevoli esempi di conchiglie di foraminiferi, lamellibranchi, brachiopodi, gasteropodi, asteroidi, pseudomorficamente galenizzati, blendizzati, piritizzati, marcasitizzati, ecc.

Nel caso di una pseudomorfosi di un minerale su strutture organiche (vegetali o animali), perchè il fenomeno possa essere considerato tale, occorre che si tratti non di riempimento di vuoti, come potrebbero essere cellule, canali vascolari, ecc., bensì di sostituzione di tessuti, altrimenti il fenomeno non sussiste.

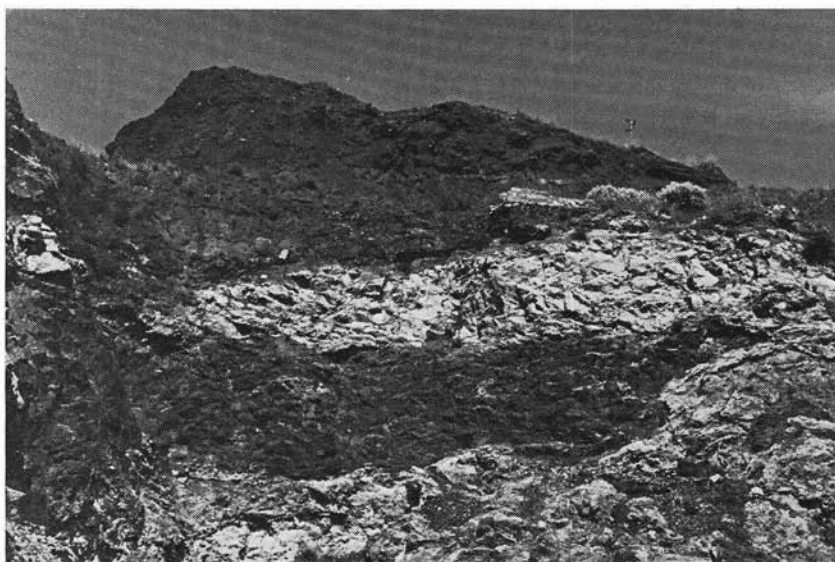


Fig. 3. — Sostituzione selettiva con pseudomorfosi di alcuni banchi di « calcare a cellette » del Reticco da parte di magnetite a Capo Calamita, isola d'Elba.

Selective replacement with pseudomorphosis of strata of « calcare a cellette » (Reticco) by magnetite at Capo Calamita, Elba island.

Automorfosi.

In netto contrasto con la pseudomorfosi sta l'automorfosi, cioè la possibilità del metasoma di sviluppare il proprio abito cristallino e la sua struttura interna entro il palasoma, senza ereditare alcuna struttura dell'ospite. A differenza della pseudomorfosi, l'automorfosi è la conseguenza di una sostituzione parziale, da parte di più individui, di un determinato minerale o roccia. Minerali spiccatamente automorfi sono pirite, arsenopirite, quarzo, dolomite. Poichè la forma limite di un colloide è una sfera, ritengo automorfo anche un colloide quando viene a realizzare questa forma nell'interno dell'ospite.

L'automorfismo è una caratteristica soprattutto dei minerali duri come magnetite, pirite, arsenopirite, cobaltina, safflorite, quarzo e pochi altri. L'inquarzamento di una roccia è un processo di estrema importanza in quanto rende questa porosa e elastica, cioè atta a ricevere i solfuri: è naturalmente una delle tante espressioni dell'automorfismo nel campo giacimentologico.

Circa i rapporti di sostituzione che interessano i fenomeni di pseudomorfosi e automorfosi tra un numero limitato di minerali quali blenda, galena, pirite, marcasite, dolomite, di alcuni giacimenti delle Alpi orientali, avevo proposto ancora nel 1955 uno schema, che ho leggermente modificato nel 1967 e che ripresento ora nuovamente riveduto e integrato

1° caso - Se un minerale colloidale o metacolloidale (es. blenda, pirite) sostituisce un minerale cristallino (es. galena) si verificano questi casi:

a) non vi è generalmente pseudomorfosi, ma « parapseudomorfosi » per automorfosi. Cioè la forma esterna definitiva del metasoma è simile a quella del palasoma, ma non identica, perchè le facce del parapseudomorfo non risultano delle superfici piane analoghe a quelle dell'ospite, bensì ruvide in quanto costituite da un numero indefinibile di microsferule o tubuli di diametro diverso e non sempre giacenti sullo stesso piano. La struttura interna del palasoma a processo ultimato risulta distrutta. Spesso è possibile ricostruirla attraverso l'allineamento di resti di sostituzione più o meno scheletrici (figg. 4 e 5).

b) la struttura interna del metasoma è del tipo a sferule e tubuli, la cui disposizione non è casuale, ma determinata dalla struttura primaria del palasoma in quanto ogni sferula, o tubulo, si è formato per involuzione di una particella di palasoma che può rimanere ancora presente come relitto reale o come « fantasma ». La tessitura delle sferule e dei tubuli ricorda quindi vagamente la struttura del palasoma;

c) la sostituzione in genere si arresta contro i germi primari secondo i quali il palasoma si era separato « ab initio » (fig. 5).

2° caso - Se un minerale colloidale (es. blenda) sostituisce un altro minerale colloidale (es. pirite), il primo può divenire pseudomorfo del secondo, totalmente o selettivamente.



Fig. 4. — Cristallo di galena (nero) parzialmente sostituito da blenda gialla colloidale (fondo grigio in varie tonalità). La sostituzione da parte della blenda è guidata dai piani di sfaldatura della galena e si evolve con numerosissimi movimenti « a tenaglia », i quali isolano piccole porzioni di galena (puntini neri) che restano al centro di sferette di blenda. Giacimento di Raibl, Colonna Principale; sez. lucida, N +, 110 × circa.

Galena crystal (black) partially replaced by yellow colloidal sphalerite (grey background in various tonalities). The replacement by the spalerite is guided by the cleavage planes of the galena and evolves with very numerous « tong » movements, which isolate small portions of galena (black spots) which pass little by little to the centre of the sphalerite. Raibl lead-zinc deposit, Colonna Principale; polished section, N +, 110 enl.

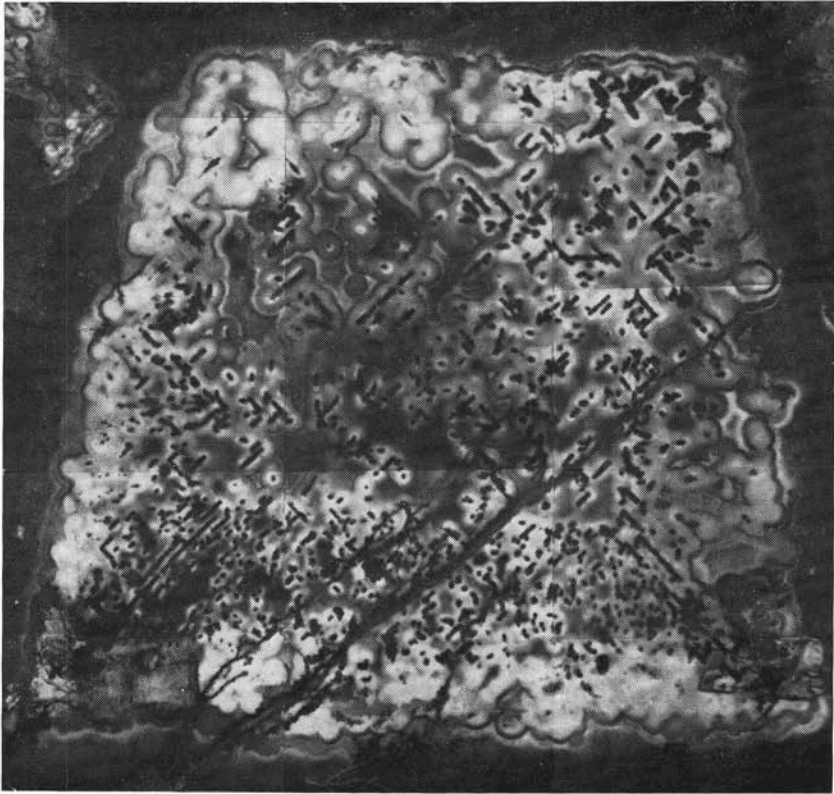


Fig. 5. — Parapseudomorfosi di blenda colloidale su di un cristallo di galena. I toni chiari della blenda mettono in evidenza il « fantasma » del cristallo di galena che doveva essere pure zonato. I trattini neri corrispondono a resti scheletrici di galena. Il cristallo è probabilmente cresciuto su germi di galena orientati ed è stato poi « demolito » con processo retrogrado. Giacimento di Salafossa; sez. lucida, N +, 60 × circa.

Colloidal sphalerite parapseudomorphs on a galena crystal. The light tonalities of the sphalerite put into evidence the « ghost » of the galena crystal, which had to be zoned also. The black little strokes are skeletal remains of galena. Probably the crystal was grown around oriented galena germs and after it has been « demolished » with an inverse process. Salafossa ore deposit; polished section, N +, 60 × enl.

3° caso - Se un minerale cristallino (es. dolomite, marcasite) *sostituisce un altro minerale cristallino* (es. galena), si osserva che:

- a) il primo può divenire pseudomorfo del secondo;
- b) la sostituzione può essere totale (senza relitti).

Il « meccanismo » della sostituzione.

In genere il palasoma viene demolito dal metasoma seguendo l'ordine inverso secondo cui il primo si è accresciuto. Piani di sfaldatura, di geminazione, microfratture, sono le vie di accesso per il fluido portante il metasoma, entro il quale passano con movimento contrario i prodotti della decomposizione del palasoma. Il fluido è sempre soprassaturo per il metasoma e solvente per il palasoma, sottoforma di una pellicola liquida che si trova costantemente al limite delle due fasi solide. Attraverso le vie di accesso summenzionate vengono isolate delle porzioni entro cui la sostituzione si manifesta per diffusione. BUERGER (1948) ha messo in evidenza che quando la temperatura di un minerale viene aumentata, si raggiunge un punto nel quale la struttura atomica è disordinata, ma tenuamente legata insieme, permettendo agli ioni di diffondersi con facilità attraverso il cristallo. Il processo avviene più facilmente nei solfuri perchè la coordinazione tetraedrica degli ioni solfo porta ad una struttura cristallina relativamente aperta. Anche a temperature moderate i solfuri prendono ioni dalle soluzioni circostanti e col passaggio di questi si avrà lo spostamento verso l'ospite di un'onda di sostituzione che si allontana dalla sorgente del fluido.

FAIRBAIRN (1943) ritiene che i minerali a più alto indice di compattezza (elevato rapporto tra volume ionico rispetto all'unità di volume della cella) vengano sostituiti più lentamente di quelli poco compatti. La sostituzione si manifesta così più facilmente nella calcite (ind. comp. 4,0) che non nel quarzo (ind. comp. 5,2), grossularia (ind. comp. 6,4), wollastonite (5,2), ecc. Queste osservazioni riguardano in particolar modo i minerali tactitici, nei quali la calcite interstiziale è generalmente sostituita selettivamente dai solfuri prima che questi attacchino i silicati. I fenomeni di sostituzione avvengono su ogni scala di grandezza. Nei fenomeni in piccolo i fluidi penetrano attraverso i piani di sfaldatura, di geminazione, microfratture e cominciano a depositare all'incrocio di più piani ove si formano i primi nucleoli (fronte di sostituzione). Il metasoma avanza nell'ospite seguendo una « tecnica » che ho chiamato

« a tenaglia » per l'analogia con i movimenti delle ganasse di questo arnese, racchiude elementi di palasoma delimitati da più piani e li sostituisce interamente o parzialmente (figg. 4 e 6).

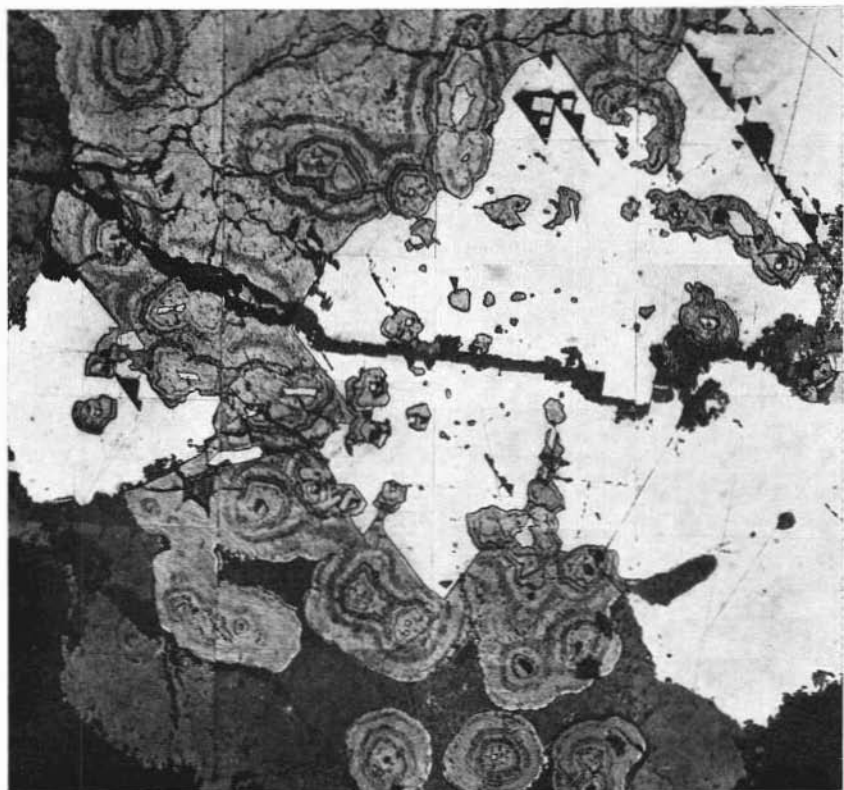


Fig. 6. — Pirite colloidale in tessitura colloforme (grigio) penetra in un cristallo di galena (bianco) lungo i piani di sfaldatura e lo sostituisce con movimenti « a tenaglia » formando micrococcarde con nucleo di galena (penetrazione guidata con sostituzione « a tenaglia »). Giacimento di Raibl, faglia Struggl, cantiere Udo; sez. lucida, N//, 150 ×.

Colloidal pyrite in colloform texture (grey) penetrate in a galena crystal (white) along the cleavage planes and replaces it with « tong » movements; this process bring to the formation of micrococcardes with galena nuclei (guided penetration structure with « tong » replacement). Raibl ore deposit, Struggl fault, Udo open stope; polished section, N//, 150 enl.

L'espansione del metasoma entro il palasoma (soprattutto quando il primo sia allo stato colloidale) ricorda anche vagamente il movimento delle amebe i cui pseudopodi avvolgono e fagocitano i corpiccioli che incontrano. Certo è che, a prescindere da questi paragoni, la sensazione che si ha osservando certe sezioni lucide, è che si tratti di una istantanea di un movimento in atto.

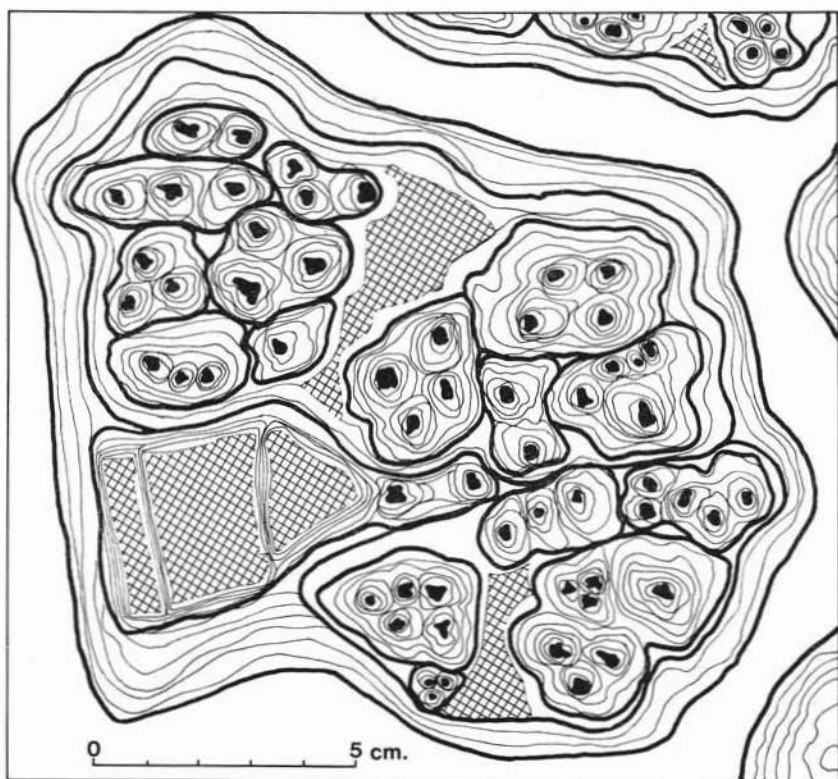


Fig. 7. — Schema della formazione di macrococcarde con nuclei di micrococcarde, per sostituzione della roccia incassante. Bianco, minerale di ganga; tratti continui e macchioline nere, solfuri; tratteggio incrociato, resti di roccia incassante.

Scheme indicating the formation of macrococcarde with micrococcarde nuclei, by replacement of the wall rock. White, gangue; lines and little black spots, sulphides; crossed lines, remains of wall rock.

Passando dal quadro microscopico ora illustrato ad uno macroscopico, vorrei dire che ben poco cambia. Sempre in base al « meccanismo » « a tenaglia », masse di rocce solubili possono venir totalmente sostituite da solfuri, sulla base di fenomeni di grandezza microscopica ripetentisi un numero indefinito di volte. Il metasoma sceglie come vie di passaggio prima le fratture latenti della roccia solubile, quindi da queste penetra nell'interno della stessa attraverso i limiti fra i granuli carbonatici. Nelle zone di convergenza di più granuli, ove naturalmente rimane a disposizione uno spazio maggiore, si depositano nucleoli di un primo solfuro, attorno ai quali, sempre per sostituzione dei granuli carbonatici, si separano altri solfuri in più involuppi, generando così delle micrococcarde il cui nucleolo è costituito da un cristallino del primo solfuro. Quando gli involuppi di alcune micrococcarde si toccano, queste nell'insieme costituiscono tanti nuovi nuclei più grandi che a loro volta vengono avviluppati da nuovi solfuri, dando luogo in tal modo a coccarde plurinucleari (fig. 7).

Più coccarde plurinucleari formano altri nuclei più grossi che verranno a loro volta avviluppati da nuovi solfuri, e così via fino alla completa sostituzione della roccia per migliaia e decine di migliaia di metri cubi.

Fasi bituminose o carboniose non partecipano al fenomeno: sono degli inerti che possono fuggire centripetamente dal fronte di sostituzione a mano a mano che esso avanza, per concentrarsi nei relitti non sostituiti, i quali risultano tali proprio perchè queste sostanze bituminose o carboniose, concentrandosi, costituiscono una barriera impermeabile sempre più fitta tanto da bloccare ad un certo momento il fenomeno in atto.

Il processo della sostituzione interessa quindi un campo vastissimo che va da grandezze microscopiche a macroscopiche, sempre con lo stesso « meccanismo » e dove sono determinanti, oltre le caratteristiche chimico-fisiche delle soluzioni e del palasoma, la compartecipazione delle forze di superficie, tensione, coesione, adesione, adsorbimento, la penetrabilità e le qualità liotropiche delle sostanze, l'osmosi e l'esosmosi. Si tratta quindi di fenomeni estremamente complessi ove il concetto di sostituzione « volume per volume » può ritenersi un risultato finale di una osservazione grossolana che nasconde tutti gli innumerevoli altri parametri che ancora non risultano valutati nella loro essenza.

Il controllo strutturale del palasoma.

Ho descritto brevemente finora alcuni tratti inerenti al fenomeno della sostituzione. Ma quale significato ha questo fenomeno nel campo giacimentologico?

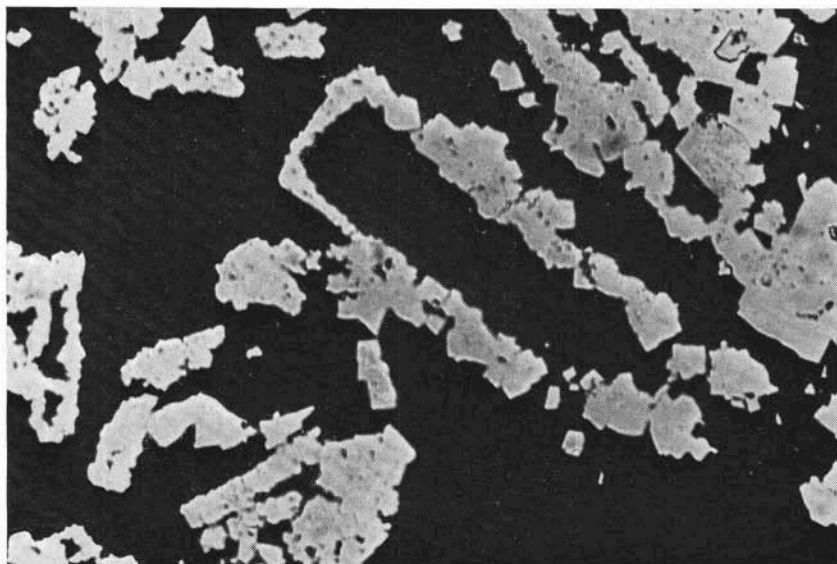


Fig. 8. — Sostituzione periferica di pirite su albite, nella spilite di Bardeneto (Liguria); sez. lucida, N//, 220 × circa.

Peripheral replacement of pyrite on albite, in the spilite of Bardeneto (Liguria); polished section, N//, 220 enl.

Dove si forma una concentrazione di « minerale », in quel luogo significa che il palasoma ha costituito una trappola ideale per una soluzione in transito che blocca i sali disciolti e lascia passare il fluido portante depauperato dei suoi componenti. Esso rappresenta quindi una specie di filtro chimico-fisico concetto che in un certo senso si riallaccia alla teoria dell'« impounding » di R. A. MACKAY. Questa interpretazione trova la sua spiegazione più convincente nelle mineralizzazioni non tanto entro le rocce solubili ove il fenomeno è dato per scontato, quanto nelle rocce eruttive e meglio ancora in quelle effusive, poco

o nulla permeabili, come i porfidi, le porfiriti, le trachiti, le comenditi, ecc. In queste rocce a struttura porfirica le soluzioni passano preferenzialmente fra i limiti esterni dei fenocristalli e la massa di fondo, essendo queste le uniche vie possibili quando manca una fratturazione. Se il fenocristallo è di tipo compatto, senza piani di sfaldatura o di geminazione o fratture, come potrebbe essere il quarzo o l'albite per esempio,

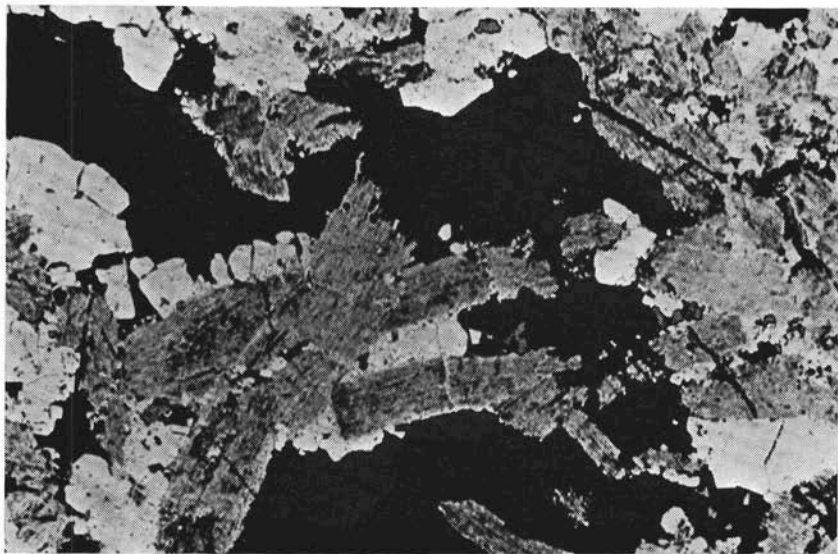


Fig. 9. — Pirite sostituisce anfiboli con pseudomorfofi interna ed esterna, nella spilite di Bardeneto (Liguria); sez. lucida, N//, 220 × circa.

Pyrite replaces amphibols with pseudomorphosis internal and external, in the spilite of Bardeneto (Liguria); polished section, N//, 220 enl.

i solfuri si depositano attorno formando una cornice sottile; se invece il fenocristallo è un minerale con piani di sfaldatura e geminazione come feldspati, anfiboli, pirosseni, miche, le soluzioni penetrano attraverso questi piani ed operano la sostituzione nel modo prima indicato fino ad una pseudomorfosi completa. La mineralizzazione può allora consistere di pirite o di blenda pseudomorfe di fenocristalli di anfibolo, come nella spilite di Bardeneto (Liguria), o di pirolusite pseudomorfa di biotite, come nella liparite P₃ nel giacimento del Macchione dell'Isola di S. Pietro in Sardegna; o di galena pseudomorfa di ortoclasio,

come nel porfido del giacimento di Valvassera in Valganna, e così via. Per non passare poi a parlare dei giacimenti pneumatolitici di contatto, ove i silicati di prima formazione costituiscono il filtro chimico-fisico che blocca i solfuri successivamente apportati da soluzioni idrotermali e dove si possono osservare tutti i fenomeni inerenti alla sostituzione esposti nello schema riprodotto all'inizio di questa comunicazione.

Al palasoma quindi, attraverso i processi di sostituzione che subisce, si deve la genesi di un gran numero di giacimenti formati da soluzioni in transito, sia di origine ipogenica che epigenica o metamorfica, entro rocce di tutti i tipi (figg. 8 e 9).

I fenomeni di sostituzione sono legati a leggi che in gran parte ancora non conosciamo nella loro essenza. Pochi sono gli Autori che si sono occupati o che si occupano di questo problema, i più accettando incondizionatamente le modalità supposte in passato, le quali guardano più all'esteriorità del fenomeno che non alle cause che lo hanno generato. Le esperienze di laboratorio sono limitate e come numero e come parametri messi in gioco. E' un campo tuttora aperto alle ricerche più delicate di laboratorio ove il microscopio si associ ad indagini chimico-fisiche sperimentali.

REPLACEMENT AND METASOMATISM IN THE FIELD OF ORE DEPOSITS

Replacement and metasomatism (replacement, Verdrängung, metasomatism, substitution) are terms that are commonly used to express «the process of practically simultaneous capillary solution and depositions by which a new mineral of partly or wholly differing chemical composition may grow in the body of an old mineral or mineral aggregate». This is the definition given by the A.G.I. and which, going progressively back in time, roughly corresponds to the one given by PARK and MACDIARMID (1970), BASTIN (1953), BATEMAN (1950), EDWARDS (1947), SCHNEIDERHÖHN (1941), LINDGREN (1933), to mention the best known authors.

In American literature «metasomatism» usually means hydrothermal substitution. However, as the phenomenon occurs at all temperatures, including ambient, I think it is better to leave a general meaning to the word metasomatism, except to use it as an adjective every time it is possible to establish the conditions in which the replacement took place: that is to say, we may speak of hydrothermal, hypogenic, epigenic metasomatism (or replacement), per descensum, etc.

A proposal to give a different meaning to the two terms «metasomatism» and «replacement», deemed to be synonyms, will be made later, after various factors have been examined, as not all replacement phenomena can be explained in the same way. In fact the «volume by volume» exchange concept expression of the «law of replacement» does not always hold good, although it is a determinant factor in the majority of cases.

By analysing the phenomenology of replacement it is possible to distinguish two groups of processes which we shall call *chemical* and *physical*, *lato sensu*. The *first* affect phenomena of *combination* (for example sideritisation of magnetite by bringing CO₂, with pseudomorphosis, as in the Nurra oolites), of *decomposition* (for example, magnetitisation of hematite by loss of oxygen, with pseudomorphosis, as at Cape Calamita in the island of Elba), of *simple exchange* (for example, oxidisation of antimonite with production of antimony ocher, with pseudomorphosis), of *metathesis* (for example, smithsonitisation, with pseudomorphosis of limestone or of calcite, by action of zinc sulphate and gypsum production).

In this replacement group a small or large portion of palasome remains in place (or at least it should remain): it loses, acquires, exchanges a part of its molecule to transform itself into a new mineral. The final resulting product, however, cannot always be interpreted as the consequence of a chemical reaction between palasome and metasome. For example, when a pyrite replaces a galena, the first may form itself at the expense of the second by the sole addition of iron through solutions in transit, utilising the sulphur of the galena, while lead is removed (chemical replacement).

But if the bearing fluid, instead of containing iron ions contains clots of pyrite molecule in suspension, as in the case of a colloidal solution, the galena is entirely removed and in its place is deposited the pyrite which as such was already present in the bearing fluid (physical replacement), naturally without using the sulphur of the palasome.

The processes of *physical replacement* regard the exchange of place between an already existing mineral and any other mineral with which the former has no common element (for example, quartz on fluorite, sulphides on silicates, etc.), or between a mineral and a body of animal or vegetable origin (for example galenisation of Foraminifera, in the Presolana ore deposit, smithsonitisation of mine wood in the Raibl deposit), or between one or more minerals and a rock with which it, or they, have no common element (for example sulphide bodies in carbonatic rocks, magnetite bodies in limestone rocks, etc.). All the cases include pseudomorphosis, both small and large. This type of replacement should be understood as true replacement «*strictu sensu*», as it has to manifest itself only «volume by volume».

I suggest that one might also attribute the term *metasomatosis* to the «chemical» replacement group, and the term *replacement* to that which affects the physical substitution of a body (mineral or organic).

In the enclosed scheme I have tried to arrange the various phenomena which concern replacement.

I shall now illustrate the most salient characteristics within the framework of a series of phenomena observed by me during many years of research in this field, such as *pseudomorphosis*, *automorphosis*, the *replacement « mechanism »* between minerals and between minerals and rocks, the *structural control of palasome*, in which knowledge of the most common phenomena described in the various reports is expected.

Pseudomorphosis.

Pseudomorphosis by replacement is one of the most fascinating and at the same time most common phenomena which concerns the relationships of minerals between one another and between minerals and organic substances in general. It is to be found both in the field of « chemical » replacement and in « physical » replacement.

The essential favourable condition for both cases is the presence in the palasome of cleavage and twinning planes and more or less latent fracturisation, of organic channels which permit the palasome attack from many points situated in its interior.

In the « chemical » replacement the concept of « volume by volume » replacement (or law of equal volumes) is not always acceptable, while the molecule by molecule concept, or atom by atom, can often explain the complex phenomena better. The ordinary balanced chemical equations do not express what really happens in a replacement believed to be volume by volume: therefore those that are normally used to explain these phenomena must be considered only as indicative of the initial and final products of the exchange.

In the case of a « physical » replacement pseudomorphosis reaches the maximum perfection as not only is the external form of the host entirely conserved, but also the internal structure.

The structures of the palasome live again in « ghost » form in the metasome. It is evident that in this case the replacement may only occur « volume by volume ». A clot of palasome molecules is dissolved and a clot of metasome molecules, equivalent in volume, is deposited according to the code of the host's structure. Every molecule clot constitutes a kind of replacement unit in whose sphere the structure of the palasome is naturally not reproduced and where the molecules are organised giving germs, crystallites, ultramicroscopic individuals which in the space assume a texture corresponding to the structure of the palasome.

In this way any mineral may replace any other mineral or aggregates of minerals (rocks) or organic substances with which the metasome has absolutely nothing in common. It is not easy to reconstruct the almost instantaneous mechanism which determines the substitution of the palasome. Determining

Scheme of replacement phenomena in the field of ore deposits (according to the author, 1972).

total
incomplete
selective
reversible
pseudomorphous
parapseudomorphous
automorphous

Replacement
(replacement,
substitution
Verdrängung
metasomatosi)

Chemical
(metasomatosi)
molecule/molecule
atom/atom
(volume/volume?)

Physical
(replacement s.s.)
volume/volume

by combination (e.g. siderite from magnetite + CO₂)

by decomposition (e.g. magnetite from hematite — O)

by simple exchange (e.g. Sb ocher from antimonite + O)

by metathesis (e.g. smithsonite from Zn sulphate + limestone)

one mineral on another, without presence of atoms of common elements (e.g. quartz on fluorite)

one mineral on another, with presence of atoms of common elements, but with colloidal metasome and crystalline palasome (e.g. pyrite on galena)

one mineral on an animal or vegetable body (sulphides on Foraminifera, smithsonite on wood, quartz on plants, etc.)

one or more minerals, on any kind of rock, without common elements.

factors could be the electric loads which are created during its ionisation at the act of the passage in solution, or roving electric currents, determining electrolytic phenomena or a difference of temperature between the two solid phases involved, regarding the principle of the cold wall on microscale.

Crystallisation should initially be statistic in type (that is relative to each molecule clot) and then should reorganise itself, after a recrystallisation process, into larger crystals up to macroscopic.

In a preceding work I have already described cases of pseudomorphosis (internal and external) of sphalerite on amphibole (Bardeneto, Liguria), of pyrolusite on biotite (S. Pietro Island, Sardinia), of quartz on fluorite (Torgola, Lombardy) and many others.

The pseudomorphosis phenomenon goes beyond the field that affects the relationship between single minerals. Until a few years ago there were still visible banks of pseudomorphous magnetite with « limestone stratas a cellette del Retico », (see Vol. II of « Giacimenti Minerari » p. 25, fig. 14) at Cape Calamite (Island of Elba): not to mention the innumerable examples of shells of Foraminifera, Lamellibranchia, Brachiopods, Gasteropods, Asteroids, pseudomorphically galenised, sphaleritised, pyritised, marcasitised, etc.

In the case of a mineral pseudomorphosis on organic structures (vegetable or animal), in order for the phenomenon to be considered as such, it is necessary that this is not the filling of empty spaces, as could be in the case of cells, vascular channels, etc., but a replacement of tissues, otherwise the phenomenon does not hold good.

Automorphosis.

In clear contrast with pseudomorphosis is automorphosis, that is the possibility of the metasome's developing its own crystalline form and its internal structure within the palasome, without inheriting any of the host's structure. Differing from pseudomorphosis, automorphosis is the consequence of a partial replacement, by several individuals, of a certain mineral or rock. Minerals which are distinctly automorphous are pyrite, arsenopyrite, quartz, dolomite. As the form of a colloid is a sphere, I believe a colloid also to be automorphous when it manages to take this form in the interior of the host.

Automorphism is above all a characteristic in hard minerals like magnetite, pyrite, arsenopyrite, cobaltine, safflorite, quartz and few others. The « quartzing » of a rock is an extremely important process as it makes the rock porous and elastic, that is ready to receive the sulphides: it is naturally one of the many expressions of automorphism in the field of ore deposits.

Regarding the replacement relationships which affect the pseudomorphosis and automorphosis phenomena between a limited number of minerals such as sphalerite, galena, pyrite, marcasite and dolomite of some ore deposits in the eastern Alps, I had already proposed a scheme in 1955, which I slightly modified in 1967 and which I present again now, revised and completed.

1st case - If a *colloidal or metacolloidal mineral* (e.g. sphalerite, pyrite) replaces a *crystalline mineral* (e.g. galena) the following takes place:

a) generally there is no pseudomorphosis, but « parapseudomorphosis » by automorphosis. That is, the definite external form of the metasome is similar to the palasome, but not identical, as the faces of the parapseudomorph do not seem to be surface planes analogous with those of the host, but rough as they are made up of an indefinable number of microspherules or tubules of different diameters and not always lying on the same plane. The internal structure of the palasome appears destroyed in the end process. It is often possible to reconstruct it by the alignment of more or less skeletal replacement remains.

b) The internal structure of the metasome is of the spherule and tubule type whose disposition is not casual, but determined by the primary structure of the palasome as every spherule, or tubule, has been formed by the involution of a particle of palasome which may still remain present as an actual relict or as a « ghost ». The texture of the spherules and tubules is vaguely reminiscent of the structure of the palasome.

c) Generally the replacement arrests against the primary germs from which the palasome had been separated « ab initio ».

2nd case - If a *colloidal mineral* (e.g. sphalerite) replaces another *colloidal mineral* (e.g. pyrite), the first may become totally or selectively pseudomorphous of the second.

3rd case - If a *crystalline mineral* (e.g. dolomite, marcasite) replaces another *crystalline mineral* (e.g. galena) it can be observed that:

a) the first may become pseudomorphous of the second;

b) replacement may be total (without relicts).

Replacement « mechanism ».

Generally the palasome is demolished by the metasome following the inverse order according to which the first has increased. Cleavage and twinning planes and microfractures are the access routes for the fluid bearing the metasome, within which the decomposition products of the palasome pass with contrary movement. The fluid is always soprasaturated by the metasome and solvent on the palasome in the form of a liquid film which is to be found constantly at the limit of the two solid phases. Through the above mentioned access routes, portions are isolated in which replacement takes place by diffusion. BUERGER (1948) pointed out that when the temperature of a mineral is raised, a point is reached in which the atomic structure is disorderly, but weakly linked together, enabling the ions to be easily diffused through the crystal. The process takes place more easily in the sulphides because the tetrahedral coordination of the sulphur ions leads to a relatively open crystal-

line structure. Even at a moderate temperature the sulphides take ions from the surrounding solutions and with their passage the movement takes place towards the host of a wave of replacement which goes away from the source of the fluid.

FAIRBAIRN (1943) believes that the minerals with the highest packing index (high ratio of ion volume to unit cell volume) are replaced more slowly than those which are slightly packed. Replacement is thus manifested more easily in calcite (comp. ind. 4,0) than in quartz (comp. ind. 5,2), grossularite (comp. ind. 6,4), wollastonite (5,2), etc. These observations particularly concern taectitic minerals, in which interstitial calcite is generally selectively replaced by sulphides before they attack the silicates. Replacement phenomena take place on every size. In the small phenomena the fluids penetrate through the cleavage and twinning planes and microfractures and begin to deposit at the crossing of a number of planes where the first nucleoli are formed (replacement front). The metasome advances in the host following a « technique » which I have called « pincer », owing to its analogy with the movements of the jaws of this tool, encloses palasome elements bounded by a number of planes and replaces them entirely or partially. The expansion of the metasome within the palasome (above all when the former is in the colloidal state) is vaguely reminiscent of the movement of amoebas whose pseudopods envelop and phagocytite the small bodies they meet. It is certain that, apart from these comparisons, the sensation one has when observing certain polished sections is that it is a snapshot of a movement taking place.

Passing from the microscopic picture just illustrated to a macroscopic, I should say that very little changes. Always on the basis of the « pincer mechanism », masses of soluble rocks can be totally replaced by sulphides, on the basis of phenomena of microscopic size repeating themselves an indefinite number of times. The metasome first chooses as a passage way the latent fractures of soluble rock, then from there it penetrates in the interior of the same through the borders between the carbonatic granules. In the convergence zone of the granules, where there is naturally a larger space, nucleoli of a first sulphide are deposited around which — always by replacement of carbonatic granules — other sulphides are deposited in several envelopes, thus generating microcockades whose nucleolus is made up of a crystalline of the first sulphide. When the envelopes of a few microcockades touch, they constitute as a whole many new larger nuclei, which in their turn are enveloped by new sulphides, giving rise to plurinuclear cockades. Several plurinuclear cockades form other larger nuclei, which in their turn are enveloped by new sulphides, and so on until the complete replacement of the rock for thousands and tens of thousands of cubic metres.

Bituminous or carbonious phases do not take part in the phenomenon: they are inert materials which can escape centripetally from the replacement

front, as it advances little by little, and concentrate in the unreplaced reliets, which are such just because these bituminous or carbonious substances, by concentrating themselves, constitute an impermeable barrier, always becoming thicker until at a certain moment it stops the phenomenon taking place.

The replacement process therefore affects a very vast field from the microscopic to the macroscopic, always with the same « mechanism », and where — in addition to the chemico-physical characteristics of the solutions and the palasome — determining factors are the participation of surface, tension, cohesion, adhesion and adsorption forces, the penetrability and the lyotropic qualities of the substances, osmosis and exosmosis. These therefore are extremely complex phenomena in which the concept of « volume by volume » replacement can be taken as a final result of a rough observation which conceals all the innumerable other parameters which, in their absence, have still not been evaluated.

Structural control of the palasome.

Up to now I have briefly described a few matters inherent to the replacement phenomenon. But what is the significance of this phenomenon in the field of ore deposits?

Where a « mineral » concentration is formed, it means that in that place the palasome has constituted an ideal trap for a solution in transit which stops the dissolved salts and lets the bearing fluid pass, impoverished of its components. It therefore represents a kind of chemico-physical filter, a concept which in a certain sense is re-linked to R. A. MACKAY's theory of « impounding ». This interpretation finds its most convincing explanation in mineralisations, not so much within the soluble rocks where the phenomenon is expected, as in the eruptive or still better the effusive rocks, slightly or not at all permeable, such as the porphyrites, brachytes, comendites, etc. In these rocks with porphyritic structure the solutions pass preferably between the external borders of the pheno-crysts and the ground mass, as these are the only possible ways when a fracture is lacking.

If the pheno-cryst is a packed type, without cleavage or twinning planes or fractures, as for example quartz or albite, the sulphides are deposited around, forming a thin frame; if, on the other hand, the pheno-cryst is a mineral with cleavage and twinning planes, such as feldspars, amphiboles, pyroxenes, micas, the solutions penetrate through these planes and make the replacement in the way first indicated, as far as a complete pseudomorphosis. The mineralisation can then consist of pseudomorphous pyrite or sphalerite with amphibole pheno-crysts, as in the spilite at Bardeneto (Liguria), or with biotite pseudomorphous pyrolusite, as in the P₃ liparites in the ore deposits at Macchione in the Island of S. Pietro in Sardinia, or orthoclase pseudomorphous galena, as in the porphyry of the Valvassera ore deposits in Val-

ganna, and so on. Not to mention the pneumatolytic contact ore deposits, where the first formation silicates constitute the chemico-physical filter which blocks the sulphides successively born by hydrothermal solutions and where one may observe all the phenomena inherent to the replacement exposed in the diagram given at the beginning of this paper.

Therefore, through the replacement processes which it undergoes, we owe to the palasome the genesis of a great number of ore deposits formed by solutions in transit, both of hypogenic, epigenic or metamorphic origin, within all types of rocks.

The replacement phenomena are connected with laws, the essence of which is to a large extent unknown to us. There are few authors who have dealt or are dealing with this problem, most of them unconditionally accept the modalities put forward in the past, which give more attention to the outward appearance of the phenomenon rather than the causes which generated it. Laboratory experiences are limited, both as number and as parameter which are at disposal. It is a field which is still open to the most delicate laboratory research, where the microscope is associated with experimental chemico-physical investigation.

BIBLIOGRAFIA

- BASTIN E. S. (1953) - *Interpretation of ore textures*. The Geol. Soc. of Amer., Mem. 45.
- BATEMAN A. M. (1950) - *Economic Mineral Deposits*. 2^a ed., John Wiley and Sons, New York.
- BUERGER B. J. (1948) - *The role of temperature in mineralogy*. Am. Min., V. 33, pp. 101-121, 1948
- COLBERTALDO D. (di) (1955) - *Strutture e tessiture di blenda, galena, pirite in alcuni giacimenti delle Alpi orientali*. Mem. Ist. Geol. Univ., Padova.
- COLBERTALDO D. (di) (1967) - *Giacimenti Minerari*. Vol. I, *Giacimentologia generale e giacimenti di Pb-Zn (e Ag)*. CEDAM, Padova, 1967.
- COLBERTALDO D. (di) (1971) - *Sostituzioni idrotermali di silicati da parte di minerali metallici osservati in sezioni lucide e sottili*. Natura, 62/2: 177-186, Milano, 15 giugno.
- COLBERTALDO D. (di), FERUGLIO GB. (1963) - *I minerali tubolari di Raibl*. Atti Soc. It. Sc. Nat., Vol. CII, Fasc. I, Milano, 1963.
- EDWARDS A. B. (1947) - *Textures of the ore minerals and their significance*. Austral. Inst. Min. Met., Melbourne.
- FAIRBAIRN H. W. (1943) - *Packing in ionic minerals*. Geol. Soc. Amer. Bull., V. 54, pp. 1305-1374.
- KORZHINSKII D. S. (1970) - *Theory of metasomatic zoning*, tradotto da J. AGRELL, Clarendon Press, Oxford.

-
- LEBEDEV L. M. (1967) - *Metacolloids in endogenic deposits*, tradotto dal russo da J. B. SOUTHARD. Plenum Press, New York.
- LINDGREN W. (1933) - *Mineral Deposits*. McGraw-Hill Book Co., New York.
- PARK C. F., JR., MACDIARMID R. A. (1970) - *Ore Deposits*. W. H. FREEMAN and Co., San Francisco.
- RAMDOHR P. (1969) - *The ore Minerals and their intergrowths*. Pergamon Press.
- SCHNEIDERHÖHN H. (1941) - *Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde*. G. Fischer Ver., Jena.
- STANTON R. L. (1972) - *Ore Petrology*. McGraw-Hill Book Co., London.