

GIUSEPPE LIBORIO, ANNIBALE MOTTANA (*)

I CARBONATI DEI CALCESCHISTI
IN RELAZIONE ALLA DISTRIBUZIONE
DELLE TEMPERATURE METAMORFICHE ALPINE (**)

ABSTRACT. — *Carbonate minerals of the alpine Calcschists and their compositions with regard to the metamorphic thermal gradient.*

Type and composition of the carbonate minerals occurring in the calcschists of the alpine Penninic belt have been investigated systematically by x-ray powder diffraction methods in some 200 samples collected from Corsica to the Tauern window. Carbonates are present in about 85% of the samples, mainly in essential amounts (table 1). Three only species were found: calcite is almost ubiquitous (95%); dolomite occurs in one third of the carbonate-bearing specimens, usually coexisting with calcite; ankerite is rare. Aragonite could never be found in spite of a systematic search in the two areas where the high-pressure phase of the alpine metamorphism is believed to have reached its climax.

In the Penninic belt carbonates coexist, under conditions of apparent equilibrium, with all the index-minerals of the metamorphism, as already shown by Chatterjee (1971) and Trommsdorff (1966, 1968) in two separated areas. Among the observed assemblages a few were found which previously had been thought to be rare or impossible: paragonite-calcite (normal), paragonite-dolomite (common) and margarite-paragonite-calcite (rare).

The carbonate compositions were esteemed by the x-ray method of Harker and Tuttle (1955), on the basis of the results obtained by Goldsmith and coworkers in the CaCO_3 - MgCO_3 synthetic system. In calcites $d(10\bar{1}4)$ varies from 3.035 to 3.011 Å (± 0.002 Å), suggesting MgCO_3 contents in solid solution ranging from 0.4 to 8.4%; in dolomites $d(10\bar{1}4)$ varies from 2.885 to 2.902 Å (± 0.002 to 0.005 Å), suggesting a few compositions with a slight excess of MgCO_3 but, more commonly, compositions with an excess of CaCO_3 . Since this would be largely over the amounts permitted by the experimentally determined solvus in the system CaCO_3 - MgCO_3 , and there is no linear relationship between the $d(10\bar{1}4)$ of coexisting calcites and dolomites (fig. 3), it is believed that other cations are present

(*) Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano, Via Botticelli 23; 20133 Milano.

(**) Lavoro eseguito nel quadro delle ricerche sul Gruppo di Voltri sovvenzionato dal Consiglio Nazionale delle Ricerche.

in these carbonates that concentrate particularly in dolomites because of their chemical affinity with Mg. The occurrence of some ankerites as free phases points out for Fe^{2+} . To this point one single ternary assemblage calcite + dolomite + ankerite is remarkable.

Disregarding the slight compositional deviation from the binary join $CaCO_3$ - $MgCO_3$, temperatures obtained from Mg-bearing calcites are in satisfactory agreement with those suggested by various authors on the basis of the silicatic parageneses. In particular they are very close for the two « thermal highs » of the Lepontine Alps and of the Tauern window, where temperatures as high as 650°C appear to have been reached during the last metamorphic stage. In the Western Alps the temperature distribution is more irregular, but a general decrease from East westwards can still be traced. Anomalous high or low temperatures, in this portion of the alpine arch, make it clear that iron cannot be disregarded entirely or, alternatively, that the tectonic and metamorphic situation of this area has not been deciphered enough (fig. 4).

In all the Penninic belt of the Alps the precise determination of the carbonate composition seems to give the petrologist another useful tool to investigate a rather complex geo-petrological standpoint, where equilibrium conditions among silicates can hardly be found or proved.

Introduzione e scopo del lavoro.

E' noto da tempo come le metamorfiti dell'orogeno alpino presentino una ben definita zoneografia che è funzione del regime locale di temperatura e pressione sviluppatosi in modo diverso tanto lungo quanto attraverso la catena. La zonalità del metamorfismo è particolarmente ben nota nelle Alpi Centrali, dove esiste una fondamentale serie di lavori sia sulle rocce quarzoso-micacee (WENK, 1962; 1970; NIGGLI e NIGGLI, 1965; NIGGLI, 1970), sia su quelle basiche (WENK e KELLER, 1969; etc.), sia, infine, su quelle carbonatiche (TROMMSDORFF, 1966; 1968; SCHWANDER e WENK, 1967). Fruendo, inoltre, di una serie parallela di dati isotopici e radiometrici su vari minerali (JAEGER *et al.*, 1967; JAEGER, 1970) gli studiosi svizzeri sono stati in grado di definire con precisione due fasi metamorfiche principali, già distinte in base alle osservazioni petrografiche: la prima di alta pressione e bassa temperatura (circa 70 MA), la seconda di alta temperatura e bassa pressione (dopo 70 MA e prima di 38 MA); riconoscono, inoltre, una fase di innalzamento e denudamento probabilmente ancora in corso.

Un quadro analogo è stato riconosciuto nelle Alpi Orientali, ma qui non è ancora altrettanto bene documentato probabilmente in considerazione anche di una maggiore complessità dei fenomeni, già evi-

denziantesi geologicamente con la presenza di estese coltri di ricopri-mento e di grandi finestre (SANDER, 1929).

Nelle Alpi Occidentali è ben documentata da tempo la fase di alta pressione, tanto nelle rocce basiche (BEARTH, 1962; NICOLAS, 1967) e acide (LEFÈVRE e MICHARD, 1965; LEFÈVRE, 1970), quanto, più recentemente, nei metaderivati carbonatici (BOCQUET, 1971; CHATTERJEE, 1971; CHIESA *et al.*, 1972) mentre resta anche riconosciuta, ma meno ben documentata su basi strettamente mineralogiche, la fase tardiva avvenuta a bassa pressione ed a temperatura uguale o appena più elevata di quella iniziale (NICOLAS, 1967).

Riassumendo i dati su esposti per l'orogeno alpino nel suo insieme, salta all'occhio un crescere del grado metamorfico dall'esterno verso l'interno della catena con un decrescere parallelo dell'importanza della fase di alta pressione da Ovest verso Est (CHIESA *et al.*, 1972). Dovunque, tuttavia, gli studi più recenti mettono in risalto una transizione graduale tra rocce contenenti zeoliti (« rocce sedimentarie » AA.) e rocce in facies di anfiboliti ad almandino o decisamente anattetiche.

Il gradiente attualmente definibile nella fascia a metamorfismo alpino appare dipendere essenzialmente dalla temperatura poichè l'avampaese alpino, originariamente metamorfosato a bassa temperatura e ad alta pressione, è rimasto immune dal termalismo tardivo mentre il retropaese è stato ampiamente e completamente riequilibrato da un metamorfismo di alta temperatura che si irradia dai due « duomi di calore » delle culminazioni Lepontina e dei Tauri. Per questo fatto alcuni autori hanno addirittura arbitrariamente riunito le zone ad alta pressione e ad alta temperatura di tutte le Alpi fino a considerare l'intera fascia alpina in un quadro di gradualità completa in cui si evidenziano i due massimi termici sopraccitati (KIENAST e VELDE, 1970; ERNST, 1971). Questa sintesi, in sè impropria, ha il vantaggio apparente di riflettere le condizioni attuali delle metamorfiti e di rappresentare quindi l'effettivo dato di fatto, senza intervento di interpretazioni soggettive. I procedimenti usati per mettere in luce la zonaltà del metamorfismo alpino sono, infatti, di varia natura: in alcuni dei lavori citati è stata presa in considerazione solamente la distribuzione di alcuni minerali-guida, a volte chiaramente relitti; in altri sono state esaminate associazioni apparentemente in equilibrio o riequilibrato; in pochi solamente è stata presa in considerazione la va-

riazione delle proprietà chimiche di un minerale-guida, o delle sue proprietà fisiche che ne riflettano il successivo adattarsi a diversi regimi di P e T.

Quest'ultimo metodo, pur non scevro da severe limitazioni teoriche e pratiche, è, a nostro avviso, uno dei più promettenti procedimenti di indagine petrologica su allineamenti metamorfici progradati. Esso è complicato all'origine dalla difficoltà di trovare orizzonti chimicamente uniformi ed estesi attraverso il supposto gradiente metamorfico, e, una volta identificato tale orizzonte, dallo scegliere il minerale idoneo, cioè non solo quello più frequente, ma anche il più sensibile alle variazioni di ambiente o, almeno, della variabile ambientale che si vuole determinare.

In precedenti lavori su rocce pelitiche abbiamo messo in luce come le niche chiare costituiscano un minerale idoneo alla zoneografia continua, pur riconoscendone le limitazioni (LIBORIO e MOTTANA, 1970; CHIESA *et al.*, 1972). Gli studi basati su di esse come minerale-guida stanno ora facendosi sempre più frequenti, confermandoci la bontà del procedimento usato e della scelta del minerale-indice proposto.

Passando poi a ricerche sul metamorfismo alpino, è venuto spontaneo far ricorso ad un orizzonte recente abbastanza precisamente datato, chimicamente uniforme ed omogeneo ed estesamente diffuso, uno dei più tipici dell'orogeno penninico: i calcescisti del « Complesso dei Calcescisti con Pietre Verdi » (1).

Come minerali indicatori abbiamo prima fatto uso delle niche, trovando però difficoltà di interpretazione probabilmente connesse con sistemi chimicamente complessi e con regimi $P_{H_2O} - P_{CO_2}$ troppo variabili. Siamo allora passati allo studio dei carbonati.

Questi minerali, con la loro struttura ionica ben aperta, presentano, rispetto ai silicati, il vantaggio di un pronto adattamento all'ambiente chimico-fisico e quindi si possono ragionevolmente ritenere completamente riequilibrati nel corso delle ultime fasi della cristallizzazione metamorfica, anche a temperature relativamente basse. I carbonati dovrebbero esser quindi indici precisi di quella « situazione di fatto » presa in considerazione da ERNST (1971) nella applicazione del modello tettonico globale all'orogeno alpino.

(1) Per ovviare alle ben note questioni di terminologia inerenti queste rocce, in questo lavoro verranno sistematicamente utilizzate le proposte del « Gruppo di Lavoro sulle Ofioliti e Pietre Verdi » per la Carta Geologica d'Italia 1 : 50.000 (purtroppo ancora inedite).

Altri vantaggi di questi minerali, ai fini di una ricerca geotermometrica, sono: *a)* relazioni di fase sperimentalmente ben determinate tanto a bassa quanto ad alta pressione; *b)* composizione chimica piuttosto semplice, con variazioni limitate al solo catione in cui, inoltre, intervengono solo pochi ioni bivalenti; *c)* loro presenza, nelle rocce studiate, sin dall'origine, con tenori tali da garantire l'esistenza di un sistema praticamente chiuso. Quest'ultimo fatto rende plausibile che la loro composizione chimica sia variata in completo equilibrio, nel corso delle varie fasi metamorfiche, con l'ambiente, pur rimanendo valide le restrizioni derivate dalla composizione chimica globale originaria della roccia e senza che si debba necessariamente sospettare migrazioni metasomatiche (²).

Con questo lavoro, inoltre, desideriamo fornire un contributo sulla mineralogia di un componente dei calcescisti generalmente trascurato o identificato in base a determinazioni ottiche speditive (quando non addirittura a osservazioni macroscopiche!).

Per tutte queste ragioni il lavoro si articola sulle seguenti ricerche sperimentali:

a) identificazione precisa della fase carbonatica (o delle fasi carbonatiche) presenti in ciascun campione; in particolare: ricerca accurata e sistematica di specie minori (aragonite, ankerite, magnesite, ecc.);

b) determinazione di un parametro cristallografico legato alle variazioni chimiche dei carbonati stessi;

c) determinazione di eventuali varianti strutturali atte a meglio precisare alcune delle fasi incontrate.

L'interpretazione si articola su:

1) estrapolazione della composizione per arrivare a definire la temperatura metamorfica e/o gli eventuali fenomeni di mancato raggiungimento dell'equilibrio;

2) applicazione petrologica dei risultati mineralogici in riferimento al problema del metamorfismo alpino.

(²) Il motivo per cui i marmi (rocce con più del 90% di carbonati) tendono a dare valori termometrici dispersi, va ricercato nella mancanza di sufficienti variabili composizionali nella roccia atte a saturare il carbonato nella componente che riflette quella determinata condizione di *P* e di *T*.

Campionatura e metodologia.

Il materiale esaminato nel corso di questa ricerca è lo stesso della campionatura sistematica già studiata da LIBORIO *et al.* (1970) e da CHIESA *et al.* (1972) in riferimento al contenuto di paragonite, arricchito da nuove campionature stratigrafiche e casuali effettuate tanto da noi quanto da altri membri del nostro gruppo di ricerca. Si tratta, quindi, del residuo granulare ottenuto dalla frazione 80-120 mesh dei campioni studiati, dopo sottrazione elettrostatica dei minerali lamellari secondo la sequenza schematizzata nell'organigramma riportato in appendice ad un precedente lavoro (CHIESA *et al.*, 1972, pag. 30). Il contenuto di carbonati di questo residuo granulare è molto variabile (da 0 a 90% circa), le impurità presenti essendo costituite da quarzo e plagioclasio con miche chiare e cloriti residue. Altri minerali presenti, solo in certi campioni e di solito in quantità minori, sono: cloritoide, granato, cianite, talco, tremolite, clinozoisite, glaucofane, biotite, opachi, ecc.

Non è stato effettuato nessun tentativo di arricchire in carbonati questo residuo ⁽³⁾, allo scopo di non alterarne i rapporti quantitativi tra i costituenti col risultato di comprometterne la rappresentatività. Ciò ha peraltro reso impossibile una determinazione accurata dei carbonati quando essi erano presenti in bassi tenori.

Il concentrato granulare è stato macinato per 20 minuti in un mulinetto vibrante con giara e palline di agata: con questo trattamento si riesce a polverizzare il materiale a meno di 325 mesh senza fare invertire la calcite in aragonite (BURNS e BREDIG, 1956; JAMIESON e GOLDSMITH, 1960; NORTHWOOD e LEWIS, 1970). La macinazione prolungata ha però come conseguenza parassita quella di produrre effetti di tensione reticolare nella calcite (NORTHWOOD e LEWIS, 1970) in maggior misura di quanto avvenga nella dolomite (GRAF e GOLDSMITH, 1963) diminuendone quindi, in proporzione, l'intensità dei riflessi.

Le polveri, stese su di un vetrino portaoggetti, in strato sottile, sono state esaminate al diffrattometro Philips con radiazione Cu/Ni nell'intervallo angolare 25°-35° 2 θ , ad una velocità di 1° 2 θ /min.

(3) Solo eccezionalmente si sono eliminati col separatore magnetico i minerali più suscettivi.

In questo intervallo sono comprese le riflessioni caratteristiche di tutti i principali carbonati anidri (tab. I), nonché alcune di quelle delle principali impurità sopraelenate.

TABELLA I.

Riflessioni caratteristiche dei principali carbonati anidri.

(da R. D. GRAF, 1961)

specie	formula	$d_{10\bar{1}4}$	$2\theta_{\text{CuK}\alpha_1}$	gr. spaz.	intensità
calcite	$\text{CaCO}_3\text{-}\alpha$	3.0359	29.394	$\bar{R}3c$	213
kutnahorite	$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$	2.9404	30.370	$\bar{R}3$	231
ankerite	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	2.9141	30.665	$\bar{R}3$	231
dolomite ord.	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2.8855	30.964	$\bar{R}3$	146
dolomite dis.	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2.8893	30.924	$\bar{R}3c$	—
rodocrosite	MnCO_3	2.8440	31.428	$\bar{R}3c$	246
siderite	FeCO_3	2.7912	32.038	$\bar{R}3c$	243
magnesite	MgCO_3	2.7412	32.637	$\bar{R}3c$	78.9
aragonite	$\text{CaCO}_3\text{-}\beta$	3.396	26.22	Pmcn	100
		3.273	27.22		

NB. - Si tratta per tutti delle intensità assolute, eccettoché per l'aragonite per la quale sono date le intensità relative dei due riflessi più forti.

Dopo tale esame qualitativo, ai campioni contenenti carbonati in quantità apprezzabile è stato aggiunto Si metallico, omogeneizzando la polvere con una leggera macinazione a mano in mortaio d'agata. Si è quindi proceduto alla determinazione di precisione del riflesso ($10\bar{1}4$) della calcite e dell'eventuale dolomite, coprendo con quattro oscillazioni complete ad $1/4^\circ$ $2\theta/\text{min}$ l'intervallo angolare tra il riflesso (111) = $28^\circ 44'$ del Si e quello del carbonato. La misura della distanza grafica tra i riflessi, letti a $5/6$ della loro altezza, è stata eseguita con un regolo appositamente costruito capace di misurare 0,01 mm ed i dati, convertiti in gradi e millesimi, sono stati trasformati in d mediante le tavole di FANG e BLOSS (1966) per $\text{Cu K}\alpha_1$.

Su tre campioni a caso è stata ripetuta la misura, a intervalli di tempo e ripreparando di volta in volta il campione, allo scopo di determinare l'accuratezza delle nostre operazioni. L'errore è limitato a $\pm 0^{\circ} 02' 28''$ Cu $K\alpha_1$ corrispondente a $\pm 0,002 \text{ \AA}$. Esso può essere un po' maggiore per alcune dolomiti presenti in scarsa quantità, ma in nessun caso supera $0,005 \text{ \AA}$. La precisione del metodo è stata determinata per riferimento al CaCO_3 C.G.S. (calcite pulverulenta precipitata): $d_{10\bar{1}4}$ di essa è risultato uguale a $3,0358 \text{ \AA}$, in buon accordo con quello accettato di $3,0359 \text{ \AA}$ (GRAF e LAMAR, 1955) (4).

Infine, nei campioni contenenti due fasi, è stato determinato il rapporto di intensità dei riflessi $10\bar{1}4$ secondo il metodo di TENNANT e BERGER (1957), oscillando 4 volte a $1/4^{\circ} 28'/\text{min}$ e da esso è stato dedotto il contenuto percentuale di dolomite nella miscela carbonatica (indipendentemente cioè dalle altre impurezze) tramite il grafico dei suddetti autori. Pur essendo a conoscenza delle limitazioni e delle imprecisioni di tale metodo (RUNNELLS, 1970; ROYSE *et al.*, 1971), ci è parso inutile ricorrere a procedimenti più elaborati in considerazione degli errori inevitabilmente introdotti per effetto della macinazione (v. p. 48) e delle variazioni di matrice. I valori di %Dm riportati in Tab. III sono quindi da ritenersi affetti da almeno 15% di errore relativo.

Per alcuni campioni particolarmente ricchi in dolomite è stato infine determinato il grado di ordine di questo minerale ($O^{\circ} = \frac{I_{(01\bar{1}5)}}{I_{(11\bar{2}0)}}$) secondo il metodo di FÜCHTBAUER e GOLDSCHMIDT (1966).

Le intensità dei riflessi suddetti sono state misurate con oscillazioni ripetute due volte a $1/4^{\circ} 28'/\text{min}$ su concentrati dai quali era stata tolta la calcite con attacco in acido acetico al 2% a freddo (ATWOOD e FRY, 1967).

Natura e paragenesi dei carbonati.

Sulla base dei dati diffrattometrici ottenuti nel corso di questa ricerca (Tab. IIa), nei metasedimenti del « Complesso dei Calcescisti con Pietre Verdi » prevalgono decisamente (85%) rocce contenenti car-

(4) Le misure effettuate con gli standards dell'O.C.D.E. (Banque des Mineraux non-metalliques) hanno dato risultati non soddisfacenti poichè si tratta di campioni notevolmente impuri. Per la calcite: $d_{10\bar{1}4} = 3,0329 \text{ \AA}$; per la magnesite: $d_{10\bar{1}4} = 2,7385 \text{ \AA}$.

bonati. Questi però diventano essenziali solo in tre quarti dei campioni (scisti carbonatici p.d.) mentre ne esiste un certo numero (8%) in cui il carbonato supera di poco il limite di reperibilità diffrattometrica ⁽⁵⁾.

TABELLA II a.

Quadro riassuntivo delle determinazioni eseguite su litotipi del « Complesso dei Calcescisti con Pietre Verdi » delle Alpi.

	N°	%
Privi di carbonati	29	15
Con carbonati non misurabili	18	8
Con carbonati misurabili	148	77

TABELLA II b.

Natura e paragenesi dei carbonati dei Calcescisti alpini (scisti a carbonati p.d.).

Con sola calcite	108	66
Con calcite e dolomite	46	28
Con sola dolomite	8	4
Con calcite e ankerite	3	2
Con calcite, dolomite e ankerite	1	tr.
	<hr/>	<hr/>
	166	100

Ai fini di una definizione dei Calcescisti su scala geologica, un 15% di rocce del tutto prive di carbonati dovrebbe rappresentare però, probabilmente, un valore in eccesso rispetto al reale. Ciò dipende dal particolare criterio seguito nella campionatura originaria (CHIESA *et al.*, 1972, pag. 6): in ogni località di prelievo è stato raccolto un litotipo sì tipico, ma anche distintamente micaceo, al fine di permettere un'indagine sulla paragonite. Di conseguenza è probabile che, tra località tralasciate, campioni raccolti in unità non sicuramente appartenenti ai

⁽⁵⁾ Con la matrice presente e nelle particolari condizioni di strumentazione usata, il limite di reperibilità si aggira sull'1% tanto per la calcite quanto per la dolomite, con tendenza a valori minori per quest'ultima. A conferma di questa stima valgono i risultati delle calcimetrie (CHIESA *et al.*, 1972 ed inoltre numerose altre determinazioni inedite). Sulla base delle calcimetrie risulta inoltre che l'ammontare minimo di carbonato per poter effettuare determinazioni di precisione dei parametri reticolari (valore riferibile ad una presenza di carbonati in tenori essenziali) si aggira sul 5%.

Calcescisti e litotipi trascurati, il tenore di scisti non calcariferi debba essere ricondotto, in media, a non più del 10% e mostri forti fluttuazioni da zona a zona (cfr. Tab. III).

Nei campioni in cui il limite di reperibilità diffrattometrica è superato (Tab. II b), la calcite è presente nella quasi totalità dei casi (> 95%), mentre la dolomite raggiunge appena un terzo (33%) ed è quasi costantemente associata alla calcite. La dolomite compare, sola, in due località del Gruppo di Voltri, fra le altre, ma vi è presente unicamente in quantità limitata (GV-RV-58 e GV-RV-157).

L'unica altra fase carbonatica da noi riscontrata nel corso della ricerca è l'ankerite, molto rara e, di norma, associata alla calcite. E' notevolissima, in particolare, benchè unica, la presenza della paragenesi ternaria calcite + dolomite + ankerite, su cui torneremo nella discussione petrologica.

I risultati della nostra ricerca su tutte le Alpi confermano quindi in pieno quanto già riscontrato da CHATTERJEE (1971) nelle sole Alpi Cozie. Possiamo inoltre confermare anche l'affermazione di questo autore sull'assenza di aragonite nell'orogeno alpino. Malgrado una sua ricerca sistematica nelle due aree di metamorfismo di alta pressione in cui più probabilmente dovrebbe trovarsi (Alpi Cozie ed Engadina alta), l'aragonite non è mai stata reperita e, per informazioni ricevute su ricerche di dettaglio (N. FRY, *comun. verbale*, 1971; H. G. SCHARBERT, *comun. verbale*, 1972), essa appare assente anche nell'area di Zermatt ed in quella del Gross Venediger, dove pure abbondano rocce in facies di scisti a glaucofane.

Il limite di reperibilità dell'aragonite, in presenza di altri carbonati, si aggira sul 2% (GRAF e GOLDSMITH, 1963) ed in una matrice come quella dei calcescisti, sale, probabilmente, ad un 3-4%. E' quindi possibile che piccoli tenori di aragonite (come quelli riscontrati da HOFFMANN, 1970, pag. 295, in Calabria e da lui identificati per colorazione differenziale) possano essere sfuggiti a noi come già lo furono a CHATTERJEE (1971). D'accordo con quest'ultimo, dobbiamo quindi ammettere che una ricerca ancor più meticolosa possa portare ad un risultato positivo. Tuttavia considerazioni sulla cinetica della trasformazione aragonite-calcite (BROWN *et al.*, 1962, pag. 592) rapportate ai regimi di temperatura e pressione sviluppatasi nell'orogeno alpino, soprattutto in considerazione del rialzo termico tardivo sovrapposto quasi

ovunque alle paragenesi di alta pressione, ci fanno propendere a ritenere molto poco probabile la scoperta di aragonite metamorfica nelle Alpi, eccettochè forse in zone tettonicamente scollate in una fase molto precoce dell'orogenesi oppure risparmiate dal rialzo termico susseguente ⁽⁶⁾.

I carbonati da noi descritti sono contenuti in rocce di grado metamorfico molto diverso, ma comunque sempre più elevato della zona puramente diagenetica: non sono stati presi in considerazione, infatti, lembi molto esterni della zona Pennidica riferiti allo stesso bacino sedimentario dei Calcescisti, ma non rispondenti macroscopicamente a tipi calcescistosi (Flysch a Helmitoidi, elementi pennidici delle prealpi vallesane).

In un ambiente tettonicamente complesso quale la zona piemontese, è assai difficile stabilire una paragenesi sicura per la presenza di numerosi relitti mineralogici. Ciò è vero specialmente nella parte più interna, dove alcuni autori riescono a ricostruire fino cinque fasi di deformazione e di ricristallizzazione (NICOLAS, 1967; CHATTERJEE, 1961).

Ammettendo aprioristicamente che i carbonati (elemento quantitativamente determinante nei Calcescisti) siano ricristallizzati di volta in volta adattando la loro composizione ad ogni successiva fase (cioè siano sempre stati in equilibrio con il loro ambiente), essi risulterebbero in associazione stabile con tutti i silicati-indice del metamorfismo compresi tra la clorite e la sillimanite nella serie di pressioni intermedie, e tra il glaucofane e la cianite in quella di alta pressione.

In alcune zone (Val della Mera) sarebbero anche in equilibrio con minerali tipicamente di bassa pressione, quali la wollastonite (TROMMSDORFF, 1968).

In teoria sarebbero quindi possibili paragenesi di ogni grado metamorfico fino al limite di dissociazione proprio di ciascuna specie carbonatica. Ciò è stato effettivamente riscontrato da TROMMSDORFF (1966) sia pure in un'area limitata ed a regime di pressioni intermedio-basse.

Di conseguenza nè le 12 paragenesi mineralogiche da lui descritte,

(6) Neanche la calcite-II, cioè il polimorfo di alta temperatura della calcite normale o calcite-I (BOETTCHER e WYLLIE, 1968), risulta presente nei Calcescisti,

nè le 41 altre citate da CHATTERJEE (1971, pag. 203-204) appaiono ancora sufficienti a descrivere la complessa situazione dei metaderivati sedimentari dei « Calcescisti ».

Un'affermazione di CHATTERJEE (1971, pag. 202) merita però una correzione immediata: non è esatto che non si trovi la paragenesi dolomite-paragonite. In realtà, dall'esame della Tav. III risulta che, di 53 ritrovamenti di dolomite, ben 32 e cioè il 60% sono presenti in rocce che contengono paragonite e, tra questi, un certo numero (6) proprio nella zona studiata da CHATTERJEE. Quest'ultimo fatto, in considerazione della mole e dell'accuratezza del lavoro svolto dall'autore, mette in guardia dal generalizzare i risultati conseguiti ed induce a credere che, infittendo ancor più le campionature, molto resti ancora da scoprire sulle paragenesi dei Calcescisti alpini.

A titolo di anticipazione, a questo proposito, vogliamo accennare al recente ritrovamento di margarite (mica fragile ritenuta eccezionalmente rara) in alcuni di questi campioni.

In conclusione, è probabile che, come è risultata infondata la supposta relazione antitetica paragonite-calcite, già sostenuta su basi teoriche da ERNST (1963), e come appare ora infondata l'antitesi paragonite-dolomite basata su considerazioni statistiche, così accadrà che nuovi studi sulla mineralogia dei Calcescisti con mezzi roentgenografici (e ancor più con la microsonda elettronica) faranno risultare infondate parecchie altre relazioni antitetiche attualmente ammesse, alle quali si dà avvallo con complesse elaborazioni termodinamiche.

Composizione e struttura dei carbonati.

La determinazione di precisione delle variazioni di composizione delle calciti e dolomiti dei Calcescisti (⁷) è stata effettuata col metodo roentgenografico indiretto originariamente proposto da HARKER e TUTTLE (1955) e ripreso successivamente da numerosi autori. Il riflesso (10 $\bar{1}$ 4), del quale abbiamo misurata la migrazione rispetto allo standard

(⁷) Data la scarsità, per frequenza e quantità, dell'ankerite, non ci è stato possibile per ora effettuare determinazioni di precisione dei parametri reticolari di questa specie mineralogica il cui significato, d'altronde, sta solo nel dimostrare la presenza di (Fe²⁺) in eccesso nel sistema.

interno, presenta due vantaggi ai fini di una valutazione indiretta della composizione: è di gran lunga il più intenso e quindi permette misure precise anche quando il tenore di carbonato è moderato; inoltre è estremamente sensibile alle sostituzioni isomorfe tra i cationi (RUNNELS, 1970) ed alle eventuali varianti strutturali perchè influenzato in pari misura dalla variazione anisotropa di a_0 e c_0 dei quali costituisce all'incirca la bisettrice (GOLDSMITH e GRAF, 1958, pag. 90). Presenta il difetto della minore precisione di lettura angolare rispetto ai riflessi di ritorno suggeriti da GOLDSMITH *et al.* (1955), il che però è ovviato in parte, dato l'uso del diffrattometro in luogo della camera Debye, dalla misura in oscillazione, o, se necessario, in scansione centesimale (*). Il riflesso è sufficientemente nitido infatti da far sì che nel corso della nostra ricerca si sia potuto osservare e misurare separatamente, in alcuni campioni, due calciti coesistenti con diversa composizione (Tab. III, pp. 73-79).

Le misure di $d_{10\bar{1}4}$ sono state riportate in Tab. III tanto per la calcite quanto per la dolomite. In fig. 1 è rappresentata sotto forma di istogrammi la distribuzione dei valori riscontrati. In quello relativo alla calcite si è inserito anche l'istogramma basato sulle sole calciti coesistenti con dolomite: esse hanno, ai fini termometrici, un ben maggior significato delle rimanenti perchè garantiscono di essere saturate in Mg^{2+} . L'andamento dell'istogramma *a)*, relativo a tutte le calciti, mostra chiaramente tre massimi distinti, che si riconoscono con ancor maggior evidenza nell'istogramma relativo alle calciti coesistenti con dolomite.

Questo andamento potrebbe essere interpretato come riflettente tre particolari composizioni delle calciti del metamorfismo alpino; tuttavia, più cautamente, preferiamo spiegarlo per ora come risultato di una distribuzione non omogenea dei campioni da noi raccolti nelle diverse aree termiche alpine.

(*) GOLDSMITH e GRAF (1958a, pag. 90) hanno proposto anche un metodo diffrattometrico basato sulla misura delle riflessioni ad alto angolo ed in particolare di $(30\bar{3}.12)$; tuttavia l'intensità di queste riflessioni è molto bassa per cui la precisione, buona in carbonati puri, risulta molto diminuita in concentrati polimineralici. Ciò è stato del resto constatato anche da GOLDSMITH *et al.* (1962, pag. 675) e, successivamente, anche da GOLDSMITH e NEWTON (1969, pag. 163) che sono tornati alla misura della migrazione di $10\bar{1}4$.

L'istogramma *b*), relativo alla dolomite, presenta un solo massimo spostato verso valori di $d_{10\bar{1}4}$ ben lontani da quello della dolomite stechiometrica, tanto nella sua forma ordinata, quanto in quella disordinata (cfr. Tab. I, pag. 49 e GOLDSMITH *et al.*, 1961, pag. 456): esso riflette accentuate deviazioni della composizione della dolomite da quella prevista dalla distribuzione binaria Ca-Mg con la calcite, ottenuta nel sistema sperimentale $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$.

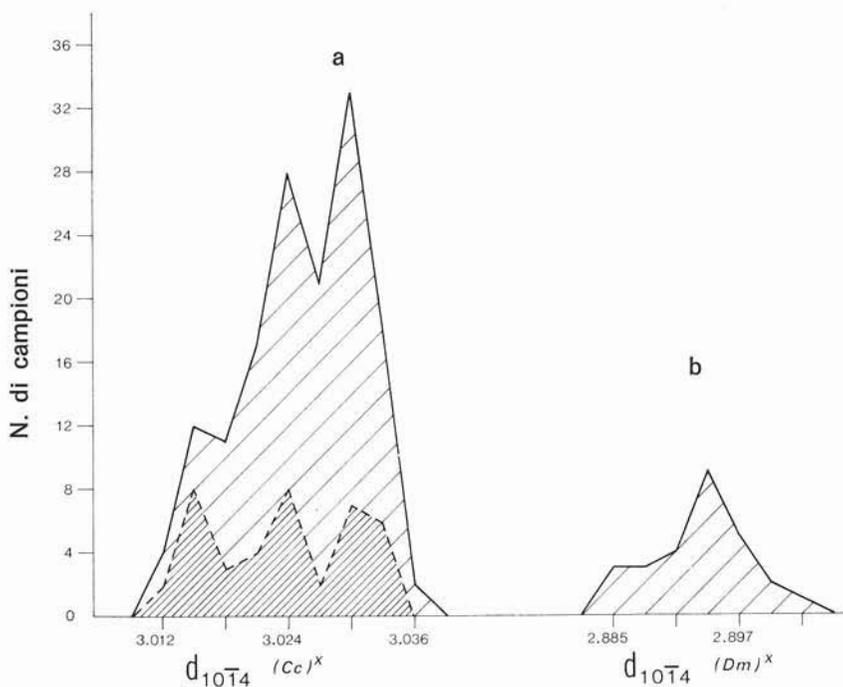


Fig. 1. — Curva di distribuzione dei parametri $d_{10\bar{1}4}$ misurati sulle fasi carbonatiche tipo calcite (*a*) e tipo dolomite (*b*) dei Calcescisti delle Alpi. Mentre la distribuzione di $d_{10\bar{1}4}$ nelle dolomiti è chiaramente unimodale, quella nelle calciti tende ad essere trimodale; in particolare lo è sicuramente allorchè si considerino separatamente le calciti coesistenti con dolomite (inserto a tratteggio fitto). Ciò sta ad indicare, probabilmente, una distribuzione non rigorosamente statistica dei campioni studiati rispetto alle zone di differente termalità del metamorfismo alpino, con concentrazioni particolari in tre aree di regime termico notevolmente diverso.

La migrazione di $d_{10\bar{1}4}$ è stata trasformata in valori composizionali nell'ambito di questo sistema, sulla base dei dati sperimentali di GRAF e GOLDSMITH (1958), GOLDSMITH e HEARD (1961) e GOLDSMITH e NEWTON (1969), rivalutati opportunamente a seconda delle correzioni suggerite dagli stessi autori nel corso dell'affinamento delle loro ricerche. I risultati (Tab. III), sono espressi graficamente nell'istogramma di fig. 2, riferito alle sole calciti. Come per le variazioni di

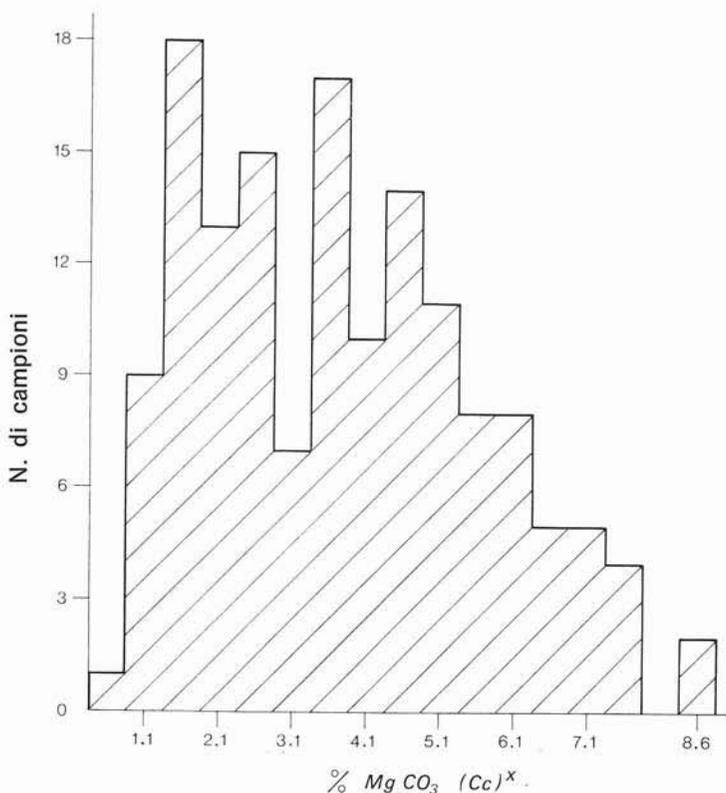


Fig. 2. — Iistogramma dei tenori di $MgCO_3$ in soluzione solida nelle fasi carbonatiche tipo calcite dei Calcescisti delle Alpi, ottenuti mettendo in relazione i valori reticolari $d_{10\bar{1}4}$ effettivamente misurati con la variazione dello stesso parametro nelle soluzioni solide binarie $CaCO_3$ - $MgCO_3$ determinate sperimentalmente da GOLDSMITH e HEARD (1961) e GOLDSMITH e NEWTON (1969). Al pari della fig. 1a esso risulta chiaramente bimodale, con una « coda » in direzione dei tenori più elevati, corrispondente al terzo massimo meno accentuato della fig. 1a.

$d_{10\bar{1}4}$, l'istogramma presenta due chiari massimi che corrispondono a tenori di $MgCO_3$ in soluzione solida nella calcite di 1,8 e 3,7% e inoltre una « coda » verso i tenori più alti che corrisponde al terzo massimo meno accentuato mostrato dall'istogramma della fig. 1a.

L'applicazione dei dati roentgenografici di GOLDSMITH *et al.* (1961, pag. 456) alle dolomiti ⁽⁹⁾ sta ad indicare un quasi costante eccesso di Ca in soluzione solida nella dolomite rispetto al rapporto stechiometrico 50 : 50. Questo eccesso di Ca era da prevedersi in considerazione dei rapporti di equilibrio tra calcite e dolomite nel sistema, come appaiono dallo studio sperimentale (GRAF e GOLDSMITH, 1955), ma supera ampiamente i valori dati da GOLDSMITH e HEARD (1961, pag. 53) per la coesistenza in equilibrio tra i due minerali a temperature di interesse geologico.

Proiettando i valori di $d_{10\bar{1}4}$ effettivamente misurati per le calciti e le dolomiti coesistenti (vedi fig. 3) i punti non giacciono nè sulla retta congiungente i valori di $d_{10\bar{1}4}$ delle fasi pure, nè su una curva ad affinità parabolica tra di essi come nel caso (più aderente alla realtà) di un solvus asimmetrico.

Si nota, invece, un andamento grosso modo lineare (benchè la dispersione dei punti superi di molto il limite di confidenza tollerabile in base all'errore sperimentale) che diverge di un certo angolo dalla suddetta congiungente teorica. Ciò suggerisce la presenza di una variabile che aumenta d'influenza nella dolomite in misura regolarmente crescente ma più rapida rispetto al suo variare nella calcite; in altri termini, di una variabile che presenta maggiore affinità con la dolomite che con la calcite.

Tale variabile non può essere la pressione perchè, oltre che ad avere un effetto minore sulla composizione di quanto osservato nei carbonati dei Calcescisti, essa tenderebbe a dare la deviazione opposta all'andamento osservato: infatti, mentre una differenza di pressione di 10 kb aumenterebbe dell'1,2% la solubilità di $MgCO_3$ nella calcite, riducendone $d_{10\bar{1}4}$ di circa 0,004 Å supponendo la temperatura costante (GOLDSMITH e NEWTON, 1969, pag. 172), un aumento ancora maggiore di pressione sulla dolomite (13 kb) farebbe crescere il $CaCO_3$ in solu-

⁽⁹⁾ I dati di questi autori sono riferiti a dolomiti disordinate ottenute sinteticamente, ma sono comunque da preferire a quelli di GOLDSMITH e GRAF (1958a, pag. 94) perchè la curva data da questi sulle dolomiti ordinate è basata su materiale chimicamente impuro.

zione solida di meno dell'1% (GOLDSMITH *et al.*, 1962, pag. 672) corrispondente ad una dilatazione di $d_{10\bar{1}4}$ di 0,003 Å. A parità di pressione applicata, quindi, la deviazione nella fig. 3 risulterebbe verso il

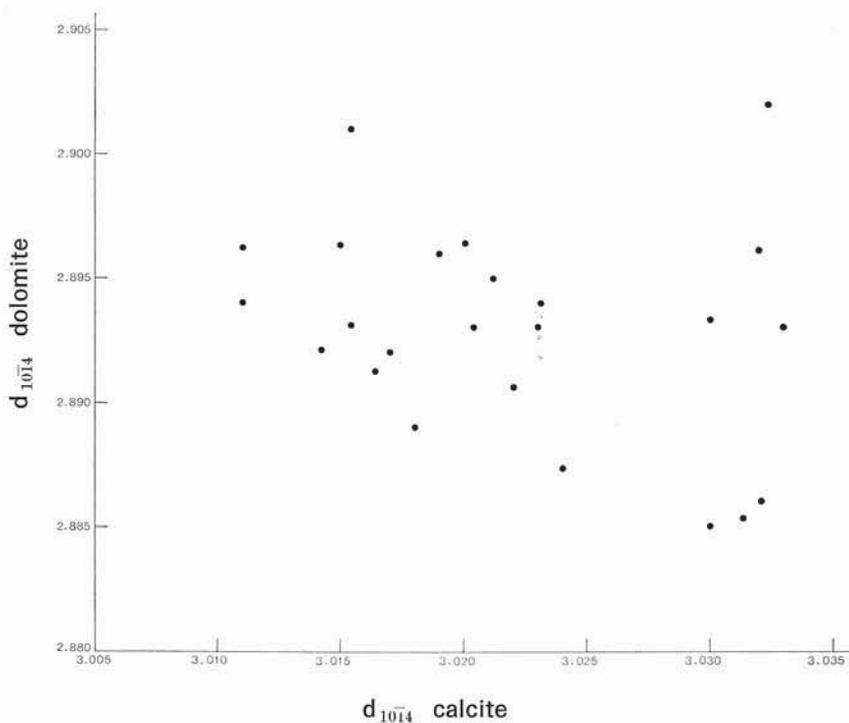


Fig. 3. — Relazione intercorrente tra i valori di $d_{10\bar{1}4}$ misurati in fasi calcitiche e dolomitiche nei Calcescisti delle Alpi. La correlazione negativa esistente tra di essi appare evidente pur nella considerevole dispersione dei punti. E' da notare la netta deviazione dalla congiungente i valori di $d_{10\bar{1}4}$ delle fasi pure (3.0359 Å per la calcite, 2.885 Å per la dolomite). Ciò sembra riflettere la presenza di soluzioni solide di altre componenti carbonatiche (FeCO_3 o forse MnCO_3) concentrate particolarmente nella fase dolomitica.

basso rispetto alla congiungente teorica, invece che verso l'alto come effettivamente si osserva.

Dobbiamo dunque essere in presenza di una influenza connessa con una variabile composizionale cioè, con ogni probabilità, con una

vicarianza di Fe^{2+} , la cui presenza nel sistema risulta dagli stessi nostri ritrovamenti di ankerite ⁽¹⁰⁾.

Il tenore di Fe^{2+} in soluzione solida in calcite e dolomite non può essere stimato quantitativamente con metodi ai raggi X a questi livelli, ma tanto ovvie considerazioni di affinità chimica, quanto effettivi dati statistici (GOLDSMITH *et al.*, 1962, pag. 679) fanno chiaramente intendere che esso è in gran parte presente come diadoco del Mg e quindi risulta largamente concentrato nelle dolomiti. Se anche sostituisse in pari misura il Mg della calcite non sarebbe presente in questa se non come impurità ⁽¹¹⁾.

In sostanza, quindi, mentre le determinazioni indirette sulla dolomite sono senz'altro di qualità inferiore, quelle sulla calcite sono ancora abbastanza accurate perchè questo minerale possa essere usato come indice termometrico.

Rimane da spiegare, tra le nostre dolomiti, la presenza di alcune con apparente eccesso di Mg. Un eccesso molto limitato di Mg nelle dolomiti è dimostrato, nel sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$, quando esse coesistono con la magnesite, che però non è stata da noi mai riscontrata nei Calcescisti ed è anche da escludere per la semplice presenza di calcite e per la bassa temperatura di dissociazione caratteristica di questo minerale (GOLDSMITH, 1959). Non è neppure possibile spiegare l'accorciamento di $d_{10\bar{1}4}$ delle nostre dolomiti con la presenza di Fe^{2+} , essendo questo catione di dimensioni superiori al Mg^{2+} . Mancando quindi indizi su un altro catione bivalente che possa deformare il reticolo nel senso suddetto, nè potendo attribuire il fenomeno ad un effetto di pressione, dobbiamo attribuirlo a vizi congiunti strumentali e sperimentali, anche in considerazione del fatto che lo scarto massimo misurato è di soli 0,003 Å.

Per meglio completare la conoscenza sulla fase dolomitica, abbiamo anche tentato, in alcuni campioni (tab. III), la misura del *grado d'ordine* O^0 (FÜCHTBAUER e GOLDSMITH, 1966). E' noto, infatti, che alla composizione $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ possono corrispondere due « polimorfi » di

⁽¹⁰⁾ Un altro catione che ha spiccata preferenza per la dolomite, in campioni coesistenti con la calcite, è il Mn^{2+} (ATWOOD e FRY, 1967), ma non c'è prova della sua eventuale presenza perchè manca, nelle nostre rocce, la rodocrosite.

⁽¹¹⁾ Questo è vero fintanto che la dolomite coesiste con la calcite. Se essa mancasse, tutto il Fe^{2+} disponibile andrebbe ovviamente a situarsi nella calcite, restringendone considerevolmente il parametro $d_{10\bar{1}1}$ (ROSENBERG, 1963 b).

stinti, uno con simmetria del gruppo spaziale $\overline{R3}$ (dolomite p.d.) ed uno con simmetria del gruppo spaziale $\overline{R3c}$, cioè con la stessa simmetria della calcite. Quest'ultimo fu originariamente riconosciuto in prodotti di sintesi (GRAF e GOLDSMITH, 1956) ed interpretato come dovuto al mantenimento metastabile di una simmetria poco ordinata, vale a dire alla conservazione di una estesa soluzione solida tipo calcite stabile ad alta temperatura (disordine termico: GOLDSMITH e HEARD, 1961). Successivamente la presenza di calciti ad alto tenore di magnesio (protodolomiti) è stata riconosciuta anche in natura ed in particolare negli scheletri degli organismi marini e nelle rocce sedimentarie da essi derivate. Studi recenti (cfr. CHILINGAR *et al.*, 1967; BATHURST, 1971), sembrano indicare che, nel corso della stessa diagenesi, si ha un riordinamento chimico e strutturale dell'originaria « high-Mg calcite » con formazione dell'associazione stabile: dolomite ordinata + « low-Mg calcite ».

La misura del grado di riordinamento è basata sulla presenza e sull'intensità dei riflessi caratteristici della struttura a simmetria $\overline{R3}$ nel concentrato (da cui, ovviamente, sia stata tolta ogni traccia di calcite con attacco acido). Il metodo, qualitativamente elaborato da GOLDSMITH e GRAF (1958 b), è stato quantizzato da KINSMAN (1964, in BATHURST, 1971) ed ancor meglio da FÜCHTBAUER e GOLDSMITH (1966). Questi ultimi danno dei valori assoluti di 0^θ ricavabili dal rapporto di intensità tra il riflesso (0115) che è proprio della simmetria $\overline{R3}$, e (1120), che è comune alle simmetrie $\overline{R3}$ e $\overline{R3c}$ e che quindi non subisce variazioni nel passaggio da stato disordinato ad ordinato. Nei nostri campioni tale rapporto indica un grado di ordine molto elevato ($> 0,95$) e, quindi, tipico di una riorganizzazione completa, sia essa dovuta ad un metamorfismo termico di grado elevato, sia, più probabilmente, ad un equilibrio raggiunto tramite influenze termiche anche deboli, ma prolungate.

Composizioni delle calciti e applicazioni alla geotermometria dei Calcescisti.

Dopo i primi risultati sperimentali sul sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ ottenuti da HARKER e TUTTLE (1955) e da GRAF e GOLDSMITH (1955), l'applicazione degli stessi alla geotermometria indiretta risultava quasi inevitabile, ma, contrariamente alle aspettative che il sistema sperimen-

tale lasciava supporre, questo metodo non ha goduto di una particolare diffusione fino a quando non sono stati confermati i dati composizionali anche con altri metodi e, soprattutto, con gli isotopi dell'ossigeno.

Ciò era dovuto, probabilmente, all'influenza negativa dei ritrovamenti di CHAVE (1954) sul contenuto di $MgCO_3$ nello scheletro degli organismi marini attuali. Poichè in essi si riscontra un intervallo vastissimo di composizione (fino a 43% $MgCO_3$ negli echinidi: SCHROEDER *et al.*, 1969 e con variazioni nette tra un elemento e l'altro dello scheletro stesso: SKINNER *et al.*, 1963) si temeva che un'analogia dispersione fosse presente nelle rocce carbonatiche. Solo dopo studi teorici e sperimentali avanzati ci si rese conto che il processo di diagenesi (e ancor più il metamorfismo) facevano rapidamente equilibrare le « high-Mg calcite » in coppie di fasi Cc + Dm che rispettavano il rapporto di distribuzione tra Ca e Mg previsto dal solvus sperimentale.

Il metodo termometrico fu, per la prima volta, applicato alle rocce metamorfiche dallo stesso GOLDSMITH e collaboratori (1955 b) e poi da ROSENFELD e COTTER (1958) in una serie continua tra la zona della clorite e quella della cianite; più recentemente è stato ancora adottato da CARPENTER (1967) sul metamorfismo di contatto, da MORGAN (1970) in rocce associate ad eclogiti e, infine, ripetutamente da autori russi (MELNIK e JAROSHCHUK, 1970; JOFFE *et al.*, 1971). Attualmente le calciti magnesiache sono regolarmente usate per determinazioni geotermometriche fondate sulla partizione isotopica O^{18}/O^{16} .

Sono di particolare interesse, al riguardo, i lavori di SCHWARCZ (1966), di SHEPPARD e SCHWARCZ (1970) e di BARNES e O'NEIL (1971), perchè essi mettono a confronto il geotermometro isotopico con quello roentgenografico, fornendo così importanti elementi a conferma della sostanziale accuratezza del secondo anche se con esso non è possibile determinare l'influenza dei cationi estranei e della pressione. Molto recentemente KRETZ (1972, pag. 72) ha rielaborato l'intera teoria termodinamica della partizione della componente dolomitica nelle calciti, dimostrandone nuovamente la relazione lineare con la temperatura in termini di $\log X_{Cc-Dm}^{Dm}$ vs $1/T_{°K}$ per i due intervalli termici sopra e sotto i 600 °C.

La trasformazione dei tenori di $MgCO_3$ presenti come soluzione solida nella calcite (già ricavati dalle misure diffrattometriche) in temperature di cristallizzazione è stata da noi basata sulla curva di for-

mula: $\log \text{MgCO}_3 = 1,727 \times 10^{-3} T (^{\circ}\text{C}) - 0,223$ che SHEPPARD e SCHWARCZ (1970, pag. 163) hanno calcolato per regressione da scelti dati del solvus sperimentale di GOLDSMITH e HEARD (1961) e GOLDSMITH e NEWTON (1969). Questa curva, calcolata nell'intervallo tra 400 °C e 1075 °C e controllata dai due autori tra 500 e 800 °C col metodo del frazionamento isotopico d'ossigeno è stata da noi estrapolata a temperature inferiori. Nell'intervallo fissato da SHEPPARD e SCHWARCZ (1970) lo scarto massimo tra i due metodi, secondo gli autori stessi, non supera i 75 °C ed in particolare le temperature determinate coi due metodi si avvicinano ancor più tra i 500 e gli 800 °C. Estrapolando la curva al di sotto dei 400 °C l'errore cresce di molto e supera, probabilmente, i 100 °C al di sotto dei 300 °C.

Le temperature ottenute sui campioni di Calcescisti in cui è presente la dolomite anche in quantità accessoria ⁽¹²⁾ sono comprese tra 128° e 664 °C. Esse sono proiettate in fig. 4 come quadrati, e secondo la posizione di ciascun campione. Le temperature più basse sono affette dall'errore massimo e non sono quindi significative come valore assoluto, ma solo in rapporto alle altre più elevate. A questo si aggiunge che molte calciti contenenti meno del 5% MgCO_3 coesistenti con dolomite possono essere derivate da uno smescolamento tardivo di quest'ultima, forse per effetto di una naturale evoluzione posteriore alla cessazione dell'influenza metamorfica (GOLDSMITH, 1960). Ne viene di conseguenza che solo le temperature più alte ottenute su calciti con un contenuto di $\text{MgCO}_3 \geq 5\%$ (pari ad una temperatura di cristallizzazione di circa 500 °C) danno dei valori termometrici sicuri anche se in lieve eccesso sia a causa di un possibile contenuto di FeCO_3 in soluzione solida sia per la maggiore solubilità di MgCO_3 nella calcite a pressioni elevate ⁽¹³⁾. Secondo SHEPPARD e SCHWARCZ (1970, pag. 164) comunque, l'eccesso non dovrebbe essere superiore ai 25 °C al livello dei 700 °C.

⁽¹²⁾ Basta che sia presente appena una traccia di dolomite perchè la calcite possa essere considerata satura in MgCO_3 e quindi giacente sul solvus polibario.

⁽¹³⁾ Per ovviare all'influenza della pressione, MORGAN (1970, pag. 131) applica una correzione standard ai suoi dati, sottraendo 1% MgCO_3 da quello determinato per via roentgenografica prima di passare alle temperature. Questo metodo può essere giustificato in un'area ristretta dove la pressione sia uniforme e nota per altra via. Nel nostro caso le pressioni sono senz'altro variabili e non facilmente ricostruibili, per cui riteniamo più opportuno ignorarne l'effetto facendo riferimento al solvus polibario come comunemente eseguito dagli altri autori.

Le temperature ottenute sulle calciti *non* coesistenti con dolomite sono comprese tra 128° e 642 °C. Anche queste temperature sono state riportate, con diversa simboleggiatura (cerchi), sulla fig. 4, ma su di esse non si è fatto lo stesso affidamento di quelle precedenti per una molteplicità di ragioni.

Prima di tutto la mancanza di dolomite dimostra la mancata saturazione in magnesio: la temperatura che si deduce è quindi certamente in difetto rispetto alla temperatura massima raggiunta dal metamorfismo e rappresenta il valore minimo rispetto a quella alla quale la calcite può essersi riequilibrata. Contemporaneamente l'assenza di dolomite fa cadere un nostro postulato iniziale (vedi pag. 60: che cioè il Fe^{2+} sia per lo più intrappolato in quest'ultima) per cui certe calciti possono dare temperature anomalmente alte per effetto della vicinanza di Fe^{2+} che, come dimostrato sperimentalmente da ROSENBERG e HARKER (1956) è molto più estesa in esse di quella di Mg^{2+} a pari temperatura e che risulta decisamente favorita quando la calcite non è già satura.

E' anche chiaro che certi valori assai bassi di temperatura (es. 70-GV-128 con 0,4% MgCO_3 pari ad una temperatura di cristallizzazione di circa 0°C) sono dovuti ad una composizione globale della roccia madre eccezionalmente povera in cationi capaci di sostituire il Ca^{2+} , a meno che non si voglia fare appello a cationi di grosse dimensioni (Sr^{2+} o Ba^{2+}) che interferiscano fino a mascherare l'effetto dell'eventuale Mg^{2+} presente (14).

In un contesto analogo si inserisce il fatto di avere campioni con un duplice riflesso ($10\bar{1}4$) cioè a dire campioni in cui sono presenti due calciti con diverso tenore di MgCO_3 . Si tratta, solitamente, di campioni nei quali l'osservazione macroscopica mostra venule trasversali di origine idrotermale o di secrezione tardiva. In un caso, però (MD-305), si è potuto constatare che si tratta sempre di calcite primaria metamorfica, disposta in letti alterni chiari e scuri, questi ultimi caratterizzati da abbondante grafite. Come è noto, la grafite è un minerale inerte in ambiente metamorfico, che costituisce un efficiente

(14) Un controllo di questa possibilità, facilmente intuibile dal punto di vista teorico, è stato da noi effettuato su di una calcite di carbonatite (Oka, P. Q., Canada) contenente 7% mol SrCO_3 : $d_{10\bar{1}4}$ è risultato pari a 3.038 Å, cioè appena più grosso della calcite pura precipitata.

ostacolo alle migrazioni di materia connesse con fluidi contenenti CO_2 e quindi al raggiungimento dell'equilibrio.

Le temperature, determinate con il metodo descritto, sono state da noi applicate al problema geologico del metamorfismo alpino dei Calcescisti (vedi fig. 4 f.t.). E' così risultato che da zona a zona, per le calciti coesistenti con dolomite, le temperature determinate sono in discreto accordo con quelle ricavate con i metodi petrologici tradizionali che fanno uso dei consueti minerali-guida.

Questo è vero, in particolare, per le temperature più elevate: infatti, nei Tauri, le temperature dedotte con la calcite si aggirano tra i 600°C ed i 650°C ($\pm 25^\circ\text{C}$) in pieno accordo con le paragenesi dei silicati in cui abbondano cianite e staurolite. Risultati analoghi si osservano attorno alla culminazione lepontina dove le calciti indicano, di norma, temperature tra 550°C e 650°C , sempre in accordo con la situazione geologica e con la termalità definita sulla base delle paragenesi mineralogiche (dai 550°C - 600°C della regione ticinese fino ai 700°C nelle Alpi Bregagliotte: TROMMSDORFF, 1966, pag. 432; 1968, pag. 828).

E' interessante notare qui (vedi fig. 4 f.t.) che la distribuzione delle temperature massime limita quasi esattamente la stessa area già inclusa nella isograda della cianite da NIGGLI e NIGGLI (1965) e che, inoltre, marginalmente ad essa si ha un decrescere termico concentrico distribuito, però, con una certa irregolarità. Questa non è, purtroppo, facilmente spiegabile, ma potrebbe trovare interessanti giustificazioni geologiche nelle irregolarità riscontrate in isograde tracciate da vari autori svizzeri sulla base di diversi minerali e paragenesi (cfr. WENK, 1970).

E' significativo notare ancora che le due aree di massima termalità suddette sono le stesse in cui manca la paragonite nei Calcescisti, a conferma di una relazione antitetica paragonite-cianite in ambiente carbonatico già da noi constatata (CHIESA *et al.*, 1972) ed attribuita ad una reazione progradata posteriore alla cristallizzazione originale della paragonite nella fase di alta pressione del metamorfismo alpino.

Le temperature determinate sulle Alpi Occidentali mostrano un andamento decisamente meno regolare di quello delle due culminazioni, ma pur sempre si osserva la ben nota tendenza della termalità a decrescere dall'interno verso l'esterno della catena. Ciò si osserva in particolare nelle Alpi Cozie, presso Briançon, dove, a temperature

medie sui 400-500 °C sul versante padano, fanno riscontro temperature molto basse, sempre inferiori ai 300 °C, sul versante delfinese. Temperature altrettanto basse si riscontrano al margine del bacino terziario piemontese tra Ceva e la Val Grana dove, com'è noto, i calcescisti sono a volte così poco metamorfici da contenere ancora resti fossili (FRANCHI e DI STEFANO, 1896; MICHARD, 1967).

Nel gruppo di Voltri la situazione è abbastanza confusa (pur mantenendosi, a grandi linee, un decrescere termico da Nord verso Sud), ma, date le complicazioni della tettonica postalpina e postmetamorfica (ROSSI, in stampa), ciò non può sorprendere nessuno.

La fascia di termalità relativamente alta, riscontrata al margine padano delle Alpi Cozie, continua verso Nord, in buon accordo con la situazione geologica che vuole qui la continuazione del massimo termico finale del metamorfismo alpino (BEARTH, 1962; BOCQUET, 1970; CHATTERJEE, 1971). Essa sembra insinuarsi anche verso l'interno della catena in Val d'Aosta, benchè si tratti qui di punti isolati più che di un andamento regolare.

Non mancano nelle Alpi occidentali dei punti di alta temperatura decisamente aberranti ed inspiegabili al lume delle attuali conoscenze geologiche. Per alcuni di essi possiamo trovare una giustificazione parziale con composizioni globali ricche in Fe^{2+} (presenza di ankerite), per altri sorge il dubbio di una parziale conservazione metastabile di « high-Mg calcite » di derivazione sedimentaria, in particolare in zone in cui sembrano mancare fenomeni penetrativi.

Nella finestra della bassa Engadina le temperature riscontrate sono eccezionalmente alte rispetto all'aspetto quasi sedimentario delle rocce e a quanto poco si conosce sopra il loro grado metamorfico. Qui però la frequenza di campioni con ankerite sta a testimoniare la possibilità di un'ampia vicarianza col ferro. In particolare si ha qui l'unica associazione ternaria $Cc + Dm + Ank$ che, secondo gli studi di GOLDSMITH *et al.* (1962), risulta decisamente favorita dalle basse temperature e, in ogni caso, è limitata ad un massimo di 675 °C a pressioni però molto elevate (15 kb), ben lontane dalla realtà geologica. Accomunando questi dati con quelli parziali di ROSENBERG (1963 b) e ROSENBERG e HARKER (1956) a bassa pressione, la temperatura di sopravvivenza della paragenesi ternaria può essere ricondotta proprio a quella della parte alta della facies degli scisti verdi.

Riepilogo e considerazioni conclusive.

I carbonati presenti nel « Complesso dei Calcescisti con Pietre Verdi » delle Alpi sono stati scelti come indicatori possibili della termalità del metamorfismo alpino, notoriamente variabile da zona a zona.

Lo studio roentgenografico di circa 200 campioni raccolti dalla Corsica agli Alti Tauri secondo criteri di distribuzione il più possibile omogenea, ma scelti originariamente per una ricerca di miche chiare (CHIESA *et al.*, 1972), ha messo in evidenza la presenza di tre sole fasi carbonatiche (calcite, dolomite ed ankerite) con esclusione completa dell'aragonite che pur costituirebbe un minerale possibile nelle aree di massima pressione.

La misura della migrazione del riflesso ($10\bar{1}4$) ha mostrato che tra le calciti predominano le varietà moderatamente magnesiache (fino a 8,4% $MgCO_3$), anche quando esiste un eccesso di $MgCO_3$ nella roccia madre manifestantesi nella presenza contemporanea di dolomite. Le dolomiti, viceversa, presentano parametri reticolari che corrisponderebbero a contenuti di $CaCO_3$ in soluzione solida in grande eccesso rispetto ai valori ammessi dal solvus sperimentale; ciò quindi lascia supporre la presenza di un cospicuo tenore di $FeCO_3$ in soluzione solida, che si è concentrato particolarmente in loro a causa dell'affinità chimica tra Fe e Mg.

Il geotermometro elaborato da GOLDSMITH e da vari suoi collaboratori sulla base del contenuto di $MgCO_3$ in soluzione solida nelle calciti, dà, per i Calcescisti, valori approssimativi, ma in buon accordo con quelli ottenuti per altra via. Le temperature massime (550-650 °C) si riscontrano nei ben noti « duomi di calore » degli Alti Tauri e delle Alpi Lepontine; attorno ad essi le temperature decrescono gradualmente, in discreto accordo con le isograde già tracciate, con vari metodi, dagli autori svizzeri.

Nelle Alpi occidentali si può ancora seguire il ben noto motivo di distribuzione decrescente della termalità dall'interno verso l'esterno della catena, ma complessità tettoniche e metamorfiche intervengono a rendere difficile l'interpretazione nei dettagli. Ciò ribadisce la caratteristica geologia frammentaria di quest'area a movimenti essenzialmente tangenziali: in ciascuna zolla dislocata che la costituisce, il metamorfismo termico della fase finale alpina, già per sé più debole di quello

verificatosi nei due duomi di calore delle Alpi centro-orientali, si è sviluppato in modo differenziale senza portare neppure, talvolta, al completo riequilibrio delle paragenesi e delle composizioni dei minerali.

Dalle osservazioni compiute sui Calcescisti delle Alpi resta comunque accertata l'utilità della geotermometria sui carbonati anche su vaste aree, sempre che, però, la composizione globale delle rocce sia omogenea, ma anche abbastanza complessa per permettere l'istaurarsi di reazioni chimiche nei minerali atte a permettere loro di raggiungere l'equilibrio termodinamico.

Ringraziamenti.

Ringraziamo il prof. Giorgio Pasquarè per la sua costante collaborazione e per averci generosamente messo a disposizione tanto il materiale da lui raccolto, quanto i mezzi della Sezione di Bergamo dell'Istituto di Geologia dell'Università di Milano per il pretrattamento del materiale stesso. Un particolare ringraziamento per questo al tecnico sig. Giuseppe Fenili.

BIBLIOGRAFIA

- ATWOOD D. K. e FRY H. M. (1967) - *Strontium and manganese content of some coexisting calcites and dolomites*. Amer. Min., 52, 1530-1535.
- BARNES I. e O'NEIL J. R. (1971) - *Calcium-magnesium carbonate solid solutions from Holocene conglomerate cements and travertines in the Coast Range of California*. Geoch. Cosmoch. Acta, 35, 699-718.
- BATHURST R. G. C. (1971) - *Carbonate sediments and their diagenesis*. Elsevier Publ. Co. Amsterdam, pp. XIX+620.
- BEARTH P. (1962) - *Versuch einer Gliederung alpinmetamorpher Serien der Westalpen*. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 42, 127-137.
- BOCQUET J. (1971) - *Cartes de répartition de quelques minéraux du métamorphisme alpin dans les Alpes franco-italiennes*. Ecl. Geol. Helv., 64, 71-103.
- BOETTCHER A. L. e WILLIE P. J. (1968) - *The calcite-aragonite transition measured in the system CaO-CO₂-H₂O*. Journ. Geol., 76, 314-330.
- BROWN V. H., FYFE W. S. e TURNER F. J. (1962) - *Aragonite in California glaucophane schists and the kinetics of the calcite-aragonite transformation*. Journ. Petrol., 14, 566-582.
- BURNS J. H. e BREDIG M. A. (1956) - *Transformation of calcite to aragonite by grinding*. Journ. Chem. Phys., 25, 1281.
- CARPENTER A. B. (1967) - *Mineralogy and petrology in the system CaO-MgO-CO₂-H₂O at Crestmore, California*. Amer. Min., 52, 1341-1363.
- CHATTERJEE N. D. (1961) - *The alpine metamorphism in the Simplon area, Switzerland and Italy*. Geol. Rundschau, 51, 1-72.

- CHATTERJEE N. D. (1971) - *Phase equilibria in the alpine metamorphic rocks of the environs of the Dora-Maira-Massif, western Italian Alps*. N. Jb. Miner. Abh., 114, 181-245.
- CHAVE K. E. (1954) - *Aspects of the biogeochemistry of magnesium*. 1. *Calcareous marine organisms*; 2. *Calcareous sediments and rocks*. Journ. Geol., 62, 266-283 e 587-599.
- CHIESA S., LIBORIO G., MOTTANA A. e PASQUARÈ G. (1972) - *La paragonite nei Calcescisti delle Alpi: distribuzione e interpretazione geo-petrologica*. Mem. Soc. Geol. Ital., 11, 1-30.
- CHILINGAR G. V., BISSEL H. J. e FAIRBRIDGE R. W. (1967) - *Carbonate rocks: physical and chemical aspects*. Elsevier Publ. Co. Amsterdam, pp. 413.
- ERNST W. G. (1963) - *Petrogenesis of glaucophane schists*. Journ. Petrol., 4, 1-30.
- ERNST W. G. (1971) - *Metamorphic zonation on presumably subducted lithospheric plates from Japan, California and the Alps*. Contr. Miner. Petrol., 34, 43-59.
- FANG J. H. e BLOSS F. D. (1966) - *X-ray diffraction tables*. Southern Illinois University Press, Carbondale, Ill.
- FRANCHI S. e DI STEFANO G. (1896) - *Sull'età di alcuni calcari e calcescisti fossiliferi delle valli Grana e Maira nelle Alpi Cozie*. Boll. R. Com. Geol. Ital., 27, 171-180.
- FUECHTBAUER H. e GOLDSCHMIDT H. (1966) - *Beziehungen zwischen Calciumgehalt und Bildungsbedingungen der Dolomite*. Geol. Rundschau, 55, 29-39.
- GOLDSMITH J. R. (1959) - *Some aspects of the geochemistry of carbonates*. In ABELSON P. H.: *Researches in Geochemistry*, pp. 336-358.
- GOLDSMITH J. R. (1960) - *Exsolutions of dolomite from calcite*. Journ. Geol., 68, 103-109.
- GOLDSMITH J. R. e GRAF D. L. (1958a) - *Relations between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates*. Amer. Min., 43, 84-101.
- GOLDSMITH J. R. e GRAF D. L. (1958b) - *Structural and compositional variations in some natural dolomites*. Journ. Geol., 56, 678-693.
- GOLDSMITH J. R. e HEARD H. C. (1961) - *Subsolidus phase relations in the system CaCO₃-MgCO₃*. Journ. Geol., 69, 45-74.
- GOLDSMITH J. R. e NEWTON R. C. (1969) - *P-T-X relations in the system CaCO₃-MgCO₃ at high temperatures and pressures*. Amer. Journ. Sci., 267-A, 160-190.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. e HEARD H. C. (1961) - *Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates*. Amer. Min., 46, 453-457.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. e JOENSUU O. I. (1955) - *The occurrence of magnesian calcites in nature*. Geoch. Cosmoch. Acta, 7, 212-230.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L., WITERS J. e NORTHROP D. A. (1962) - *Studies in the system CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃*: 1. *Phase relations*; 2. *A method for major-element spectrochemical analysis*; 3. *Compositions of some ferroan dolomites*. Journ. Geol., 70, 659-688.
- GRAF D. L. (1961) - *Crystallographic tables for the rhombohedral carbonates*. Amer. Min., 46, 1283-1316.
- GRAF D. L. e GOLDSMITH J. R. (1955) - *Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO₂ pressures*. Geoch. Cosmoch. Acta, 7, 109-128.

- GRAF D. L. e GOLDSMITH J. R. (1956) - *Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite*. Journ. Geol., 64, 173-186.
- GRAF D. L. e GOLDSMITH J. R. (1958) - *The solid solubility of $MgCO_3$ in $CaCO_3$: a revision*. Geoch. Cosmoch. Acta, 13, 218-219.
- GRAF D. L. e GOLDSMITH J. R. (1963) - *Carbonate mineralogy*. Geol. Survey Prof. Pap. 260-BB, 1048-1053.
- GRAF D. L. e LAMAR J. E. (1955) - *Properties of calcium and magnesium carbonates and their bearing on some uses of carbonate rocks*. Econ. Geol. 50th Anniv. Vol., 639-713.
- HARKER R. I. e TUTTLE O. F. (1955) - *Studies in the system $CaO-MgO-CO_2$: I. The thermal dissociation of calcite, dolomite, and magnesite; II. Limits of solid solution along the binary join $CaCO_3-MgCO_3$* . Amer. Journ. Sci., 253, 209-224 e 274-282.
- KIENAST J. R. e VELDE B. (1970) - *Le métamorphisme alpin dans les Alpes franco-italiennes: mise en évidence d'un gradient de température et de pression*. C. R. Acad. Sc. Paris, 271, 637-640.
- KRETZ R. (1972) - *Theory of chemical exchange reactions in crystalline rocks*. 24th Int. Geol. Congress, Canada-1972, Sect. 10: Geochemistry, 67-77.
- JAMIESON J. C. e GOLDSMITH J. R. (1960) - *Some reactions produced in carbonates by grinding*. Amer. Min., 45, 818-827.
- JAEGER E. (1970) - *Radiometrische Altersbestimmungen in der Erforschung metamorpher Prozesse*. Fortschr. Miner. 47, 77-83.
- JAEGER E., NIGGLI E. e WENK E. (1967) - *Rb-Sr Altersbestimmungen an Glimmern der Zentralalpen*. Beitr. Geol. Karte d. Schweiz, N. F. 134, 1-67.
- JOFFE L. I., KRYLOV I. N. e NIKITINA L. P. (1971) - *Magnesian calcites as indicators of temperature conditions of metamorphism (with the example of the Archean rock complex of Near-Baikal)*. Zap. Vses. Min. Obsc., 105, 657-669.
- LEFÈVRE R. (1970) - *Etude géologique de la terminaison méridionale de la bande d'Acceglio-Longet (Alpes Cottiennes, Italie)*. Thèse Doct. Fac. Sci. Orsay.
- LEFÈVRE R. e MICHARD A. (1965) - *La jadéite dans le métamorphisme alpin, à propos des gisements de type nouveau de la bande d'Acceglio (Alpes Cottiennes, Italie)*. Bull. Soc. Franç. Minér. Crist., 88, 664-677.
- LIBORIO G. e MOTTANA A. (1970) - *Il complesso metamorfico sudalpino nelle Alpi Orobie. II. Variazioni delle proprietà roentgenografiche delle miche chiare degli Scisti di Edolo lungo direttrici metamorfiche*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 26, 179-204.
- LIBORIO G., MOTTANA A. e PASQUARÈ G. (1971) - *Distribution of paragonite in the Mesozoic Calcshists of the Alps*. Nature Phys. Sci. G. B., 231, 39-40.
- LIBORIO G., MOTTANA A., PASQUARÈ G. e ROSSI P. M. (1970) - *Paragonite come componente essenziale dei calcescisti del Gruppo di Voltri*. Rend. Soc. Ital. Min. Petr., 26, 669-685.
- MELNIK Y. P. e YAROSHCHUK M. A. (1970) - *Thermodynamic conditions of carbonate rock metamorphism in ferruginous siliceous formations of the Ukrainian Shield*. Zap. Vses. Min. Obsc., 99, 3-15.

- MICHARD A. (1967) - *Etudes géologiques dans les zones internes des Alpes Cottiennes*. C.N.R.S. Paris, pp. 447.
- MORGAN B. A. (1970) - *Petrology and mineralogy of eclogite and garnet amphibolite from Puerto Cabello, Venezuela*. Journ. Petrol., 11, 101-145.
- NICOLAS A. (1966) - *Etude pétrochimique des roches vertes et de leur minéraux entre Dora Maira et Gran Paradis (v. I); Le complexe ophiolites-schistes lustrés entre Dora Maira et Gran Paradis, tectonique et métamorphisme (v. II)*. Thèse Doct. Univ. Nantes, pp. XVI+299.
- NIGGLI E. (1970) - *Alpine Metamorphose und alpine Gebirgsbildung*. Fortschr. Miner., 47, 16-26.
- NIGGLI E. e NIGGLI C. R. (1965) - *Karten der Verbreitung einiger Mineralien der alpidischen Metamorphose in den Schweizer Alpen (Stilpnomelan, Alkali-Amphibol, Chloritoid, Staurolith, Disthen, Sillimanit)*. Eel. Geol. Helv., 58, 335-368.
- NORTHWOOD D. O. e LEWIS D. (1970) - *Strain induced calcite-aragonite transformation in calcium carbonate*. Canad. Min., 10, 216-224.
- ROSENBERG P. E. (1963a) - *Synthetic solid solutions in the systems $MgCO_3$ - $FeCO_3$ and $MnCO_3$ - $FeCO_3$* . Amer. Min., 48, 1396-1400.
- ROSENBERG P. E. (1963b) - *Subsolidus relations in the system $CaCO_3$ - $FeCO_3$* . Amer. Journ. Sci., 261, 683-690.
- ROSENBERG P. E. e HARKER R. I. (1956) - *Studies in the systems $CaCO_3$ - $MgCO_3$ - $FeCO_3$: I. Limits of solid solutions along the binary join $CaCO_3$ - $FeCO_3$* . Geol. Soc. Amer. Bull., 67, 1728.
- ROSENFELD J. L. e COTTER R. D. (1958) - *Calcite-dolomite geothermometer and fossil thermal gradients in Southeast Vermont*. Geol. Soc. Amer. Bull., 69, 1636.
- ROSSI P. M. (in stampa) - *La tettonica della fascia calcescistosa Cogoletto-Voltri-Rossiglione (Gruppo di Voltri)*. Boll. Serv. Geol. Ital.
- ROYSE C. F. jr., WADELL J. S. e PETERSEN L. E. (1971) - *X-ray determination of calcite-dolomite: an evaluation*. Journ. Sedim. Petrol., 41, 483-488.
- RUNNELLS D. D. (1970) - *Errors in x-ray analysis of carbonate due to solid-solution variation in composition of component minerals*. Journ. sedim. Petrol., 40, 1158-1166.
- SANDER B. (1929) - *Erläuterungen zur geologische Karte Meran-Brizen*. Wagner, Innsbruck, pp. 110.
- SCHROEDER J. H., SWORNIK E. J. e PAPIKE J. J. (1969) - *Primary protodolomite in echinoid skeletons*. Geol. Soc. Amer. Bull., 80, 1613-1616.
- SCHWARZ H. P. (1966) - *Oxygen and carbon isotopic fractionation between coexisting metamorphic calcite and dolomite*. Journ. Geol., 74, 38-48.
- SCHWANDER H. e WENK E. (1967) - *Studien mit der Roentgen-Mikrosonde an basischen Plagioklasen alpiner Metamorphite*. Schweiz. Min. Petr. Mitt., 47, 226-234.
- SHEPPARD S. M. F. e SCHWARZ H. P. (1970) - *Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite*. Contr. Miner. Petrol., 26, 161-198.

- SKINNER H. C. W., SKINNER B. J. e RUBIN M. (1963) - *Age and accumulation rate of dolomite-bearing carbonate sediments in South Australia*. *Science*, 139, 335-336.
- TENNANT C. B. e BERGER R. W. (1957) - *X-ray determination of dolomite-calcite ratio of a carbonate rock*. *Amer. Miner.*, 42, 23-29.
- TROMMSDORFF V. (1966) - *Progressive Metamorphose kieseliger Karbonatgesteine in den Zentralalpen zwischen Bernina und Simplon*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 46, 431-460.
- TROMMSDORFF V. (1968) - *The wollastonite reaction in the Western Bergell Alps*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 48, 828-829.
- WENK E. (1962) - *Plagioklas als Indexmineral in den Zentralalpen. Die Paragenese Calcit-Plagioklas*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 42, 139-152.
- WENK E. (1970) - *Zur Regionalmetamorphose und Ultrametamorphose im Lepontin*. *Fortschr. Miner.*, 47, 34-51.
- WENK E. e KELLER F. (1969) - *Isograde in Amphibolitserien der Zentralalpen*. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, 49, 157-198.

Fig. 4 (a fronte f. t.). — Distribuzione delle temperature metamorfiche nelle rocce del « Complesso dei Calceocisti con Pietre Verdi » A.A., dedotte per via roentgenografica tramite il geotermometro di GOLDSMITH e GRAF (1958) modificato. Nell'inserto: le principali isograde e le segnalazioni isolate di minerali-indice del metamorfismo alpino dedotte da varie fonti della letteratura.

Segni convenzionali relativi alla temperatura.

■ ●	superiore ai 600°C
▣ ⊙	tra 500° e 600°C
▢ ⊙	tra 400° e 500°C
▣ ⊙	tra 300° e 400°C
□ ○	inferiore ai 300°C

N.B. - I quadrati si riferiscono a temperature ottenute con calciti coesistenti con dolomiti; i cerchi a calciti sole. In alcune aree la distribuzione dei punti è comprensiva di più determinazioni.

Segni convenzionali relativi allo schizzo geologico.

1. Depositi superficiali della pianura padana e depositi molassici.
2. Catena del Giura Franco-Svizzero.
3. Dominio Elvetico-Delfinese.
4. Dominio Pennidico: unità brianzonesi, subbrianzonesi e piemontesi p.p. (ofioliti).
5. Dominio Pennidico: Calceocisti.
6. Dominio Austroalpino.
7. Dominio Sudalpino.
8. Catena Appenninica.

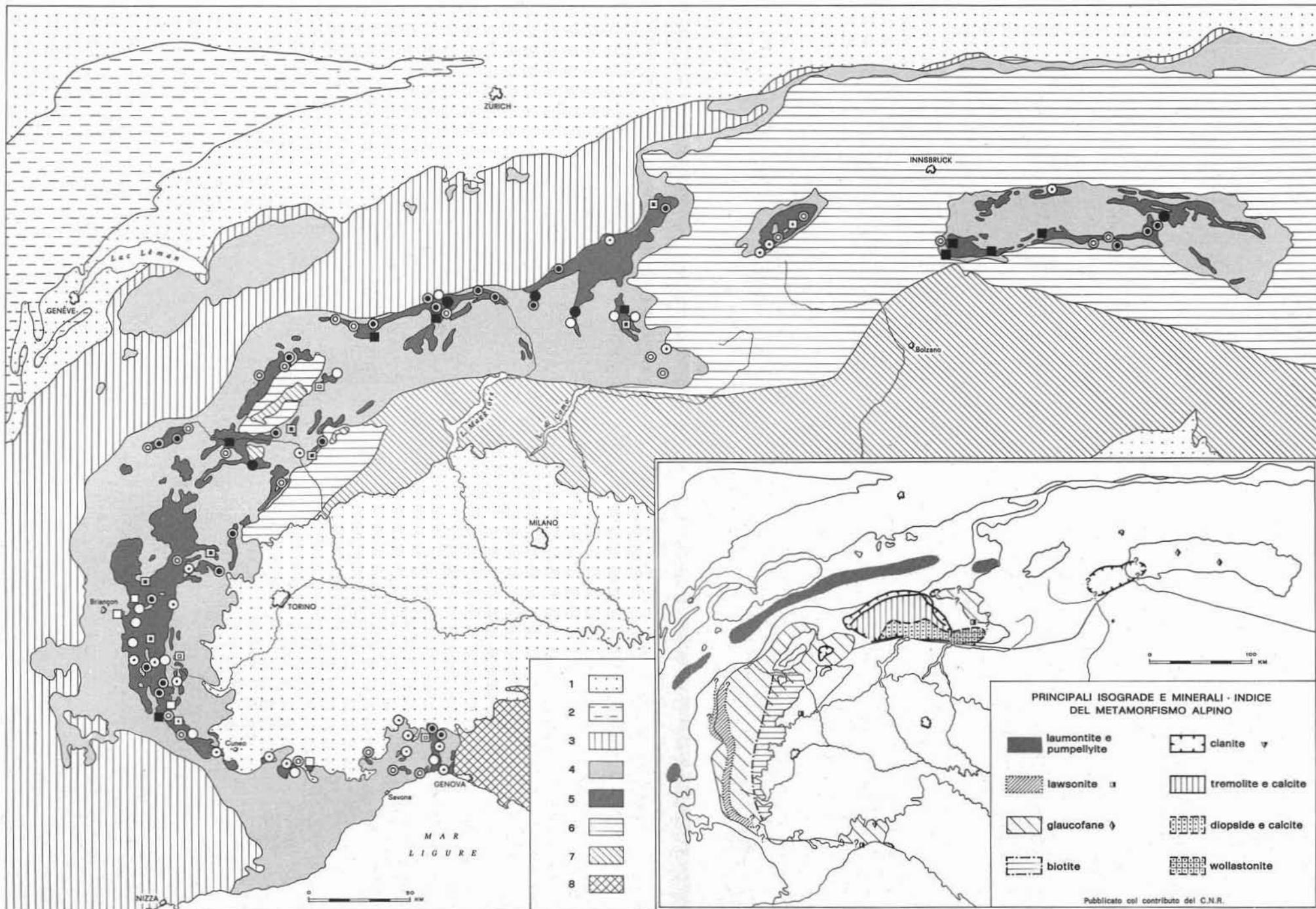


TABELLA III. — Localizzazione e valori misurati ed estrapolati per le fasi carbonatiche dei Calcescisti delle Alpi.

N°	Coordinate geografiche (s)	$d_{10\bar{1}4}$ (Ce)	% MgCO ₃ in Ce	T (°C)	$d_{10\bar{1}4}$ (Dm)	% MgCO ₃ in Dm	I_{Ce}/I_{Dm}	% Dm in vol.	Paragonite	Note
GRUPPO DI VOLTRI										
GVRV 57	3°42'53" W 44°27'32"	3.024	4.0	478°						A
GVRV 46	3°43'20" W 44°27'55"	3.031	1.7	262°						A
GVRV 40	3°43'43" W 44°28'01"	3.031	1.7	262°						A
GVRV 25	3°43'49" W 44°29'02"	3.030	2.0	303°						A
GVRV 88	3°44'06" W 44°33'28"	3.028	2.7	379°						A
GVRV 87	3°44'08" W 44°33'28"	3.026	3.4	437°						A
GVRV 153	3°44'19" W 44°32'22"	3.020	5.3	549°						A
GVRV 144	3°44'26" W 44°32'15"	3.020	5.3	549°						A
GVRV 138	3°44'31" W 44°32'15"	3.029	2.4	349°						O
GVRV 134	3°44'32" W 44°32'15"	3.026	3.4	437°						A
GVRV 124	3°44'38" W 44°32'16"	3.023	4.4	502°						A
GVRV 433	3°54'39" W 44°28'49"	3.025	3.7	458°	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		A
VALOSIO										
69GV 56	3°56'28" W 44°36'23"	3.029	2.4	349°						n.d.
ALPI MARITTIME										
70GV 19	4°01'55" W 44°34'26"	3.026	3.4	437°						A
70GV 64	4°27'32" W 44°20'57"	3.032	1.4	214°	2.897	47.0	25	tracce		A
70GV 34	4°29'07" W 44°21'52"	3.025	3.7	458°						A
70GV 39	4°34'33" W 44°19'52"	3.033	1.0	128°						A
70GV 40	4°34'33" W 44°19'52"	3.033	1.0	128°						A

(segue Tab. III)

N°	Coordinate geografiche	d_{1014} (Ce)	% MgCO ₃ in Ce	T(°C)	d_{1014} (Dm)	% MgCO ₃ in Dm	I_{Ce}/I_{Dm}	% Dm in vol.	Para- gonite	Note
70GV 175	5°04'35" W 44°19'48"	3.029	2.4	349°					A	
70GV 300	5°14'50" W 44°25'10"	3.032	1.4	214°	2.886	50.8	30	tracce	A	
70GV 301	5°14'20" W 44°24'45"	3.030	2.0	303°					n.d.	
70GV 302	7°01'05" W 44°49'38"	3.031	1.7	262°	n.d.	n.d.	30	tracce	P	
ALPI COZIE										
70GV 49	5°16'20" W 44°24'13"	3.025	3.7	458°					A	
70GV 50	5°15'35" W 44°23'39"	3.032	1.4	214°					M	
70GV 177	5°17'40" W 44°29'00"	3.030	2.0	303°	2.885	51.0	1.51	45	O	
70GV 179	5°23'00" W 44°29'20"	3.015	7.0	618°	2.901	45.6	7.33	15	A	
70GV 180	5°20'35" W 44°30'04"	3.025	3.7	458°					A	Ankerite
70GV 181	5°19'32" W 44°30'58"	3.031	1.7	262°	2.885	51.0	0.31	82	O	0° = 0.96
70GV 182	5°20'57" W 44°32'36"	3.028	2.7	379°					A	
70GV 185	5°23'19" W 44°35'30"	3.021	5.0	534°					A	
70GV 186	5°25'52" W 44°37'52"	3.029	2.4	349°					M	
70GV 162	5°24'22" W 44°22'11"	3.031	1.7	262°					A	
70GV 172	5°23'23" W 44°41'08"	3.030	2.0	303°					A	
70GV 171	5°23'54" W 44°41'37"	3.029	2.4	349°					A	
70GV 170	5°31'58" W 44°42'54"	3.019	5.7	566°					A	
70GV 169	5°35'28" W 44°41'57"	3.029	2.4	349°					A	
70GV 166	5°34'21" W 44°47'19"	3.020	5.3	549°	2.893	43.2	0.87	58	M	
70GV 167	5°37'48" W 44°45'53"	3.033	1.0	128°					P	
70GV 187	5°24'42" W 44°52'50"	3.027	3.0	405°	n.d.	n.d.	n.d.	tracce	A	

(segue Tab. III)

N°	Coordinate geografiche	$d_{1014}(\text{Ce})$	% MgCO ₃ in Ce	T(°C)	$d_{1014}(\text{Dm})$	% MgCO ₃ in Dm	$I_{\text{Ce}}/I_{\text{Dm}}$	% Dm in vol.	Para- gonite	Note
70GV 189	5°23'17" W 44°57'36"	3.024	4.0	478°	n.d.	n.d.	18.5	<10	A	
70GV 303	7°00'33" W 44°49'33"	3.028	2.7	378°					A	
70GV 304	7°00'33" W 44°49'33"	3.029	2.4	349°	n.d.	n.d.	30	tracce	P	
70GV 310	6°58'24" W 44°49'28"	3.033	1.0	128°					A	
70GV 311	6°58'24" W 44°49'28"	3.017	6.3	592°					n.d.	
70GV 313	7°00'55" W 44°49'37"	3.032	1.4	214°					A	
70GV 314	7°01'12" W 44°49'33"	3.029	2.4	349°					A	
70GV 315	7°01'12" W 44°49'33"	3.026	3.4	437°	n.d.	n.d.	25	tracce	A	
70GV 320	7°01'40" W 44°49'46"	3.030	2.0	303°					O	
70GV 322	7°01'55" W 44°49'52"	3.031	1.7	262°					O	
70GV 326	7°02'40" W 44°49'49"	3.022	4.7	520°					A	(+)
70GV 334	6°56'20" W 44°49'05"	3.021	5.0	534°	2.895	47.6	2.12	37	A	
70GV 340	6°54'50" W 44°47'40"	3.029	2.4	349°	n.d.	n.d.	50	tracce	A	
70GV 341	6°54'50" W 44°47'40"	3.027	3.0	405°					A	
70GV 342	6°54'00" W 44°47'35"	3.031	1.7	262°	n.d.	n.d.	50	tracce	P	
70GV 344	6°53'10" W 44°47'20"	3.020	5.3	549°	2.896	47.0	0.95	56	A	
70GV 345	6°53'10" W 44°47'20"	3.024	4.0	478°	2.900	46.0	1.84	42	A	
70GV 155	5°39'51" W 44°54'00"	3.033	1.0	128°					O	
70GV 158	5°44'55" W 44°53'31"	3.033	1.0	128°	n.d.	n.d.	47.0	tracce	O	
70GV 152a	5°37'09" W 45°01'41"	3.032	1.4	214°	2.902	45.3	11.3	10	A	
70GV 151	5°46'10" W 45°03'40"	3.030	1.0	128°	2.893	48.6	4.09	23	P	
70GV 150	5°28'48" W 45°06'39"	3.017	6.3	592°					M	
70GV 80	5°26'27" W 45°08'50"	3.030	2.0	303°					A	

(segue Tab. III)

N°	Coordinate geografiche	$d_{10\bar{1}4}$ (Ce)	% MgCO ₃ in Ce	T (°C)	$d_{10\bar{1}4}$ (Dm)	% MgCO ₃ in Dm	I_{Ce}/I_{Dm}	% Dm in vol.	Para- gonite	Note
ALPI GRAIE										
70GV 81	5°29'53" W 45°12'58"	3.028	2.7	378°					A	
70GV 82	5°32'46" W 45°15'15"	3.026	3.3	429°					M	
70GV 83	5°37'26" W 45°17'00"	3.023	4.4	502°	2.893	48.2	9.5	12	A	
70GV 190	5°15'39" W 45°13'03"	3.017	6.3	592°	2.892	48.7	10.0	11	A	
70GV 191	5°14'32" W 45°14'03"	3.017	6.3	592°					O	
70GV 193	5°05'11" W 45°19'10"	3.021	5.0	534°					A	
70GV 84	4°25'48" E 45°37'59"	3.026	3.4	473°					P	
70GV 85	4°26'24" E 45°37'59"	3.023	4.4	502°					P	
70GV 86	5°34'19" W 46°40'30"	3.018	6.0	580°					A	(°)
70GV 87	5°29'40" W 45°14'08"	3.024	4.0	478°					P	
70GV 198	5°15'09" W 45°41'50"	3.011	8.4	644°	2.896	47.4	5.65	18	A	
70GV 194	4°42'50" W 45°45'28"	3.022	4.7	520°					O	
70GV 195	4°45'22" W 45°40'33"	3.023	4.4	502°	2.894	48.0	0.97	55	P	
70GV 196	5°14'16" W 45°35'09"	3.017	6.3	592°					O	
70GV 199	5°05'21" W 45°36'38"	3.016	6.7	607°					O	
70GV 200	5°08'45" W 45°51'12"	3.023	4.4	502°					A	
70GV 201a	5°00'02" W 45°45'51"	3.024	4.0	478°					A	
70GV 201b	5°00'02" W 45°45'51"	3.026	3.4	437°					O	
70GV 202	4°50'48" W 45°51'50"	3.023	4.4	502°	n.d.	n.d.	7.0	15	O	
70GV 203	4°50'48" W 45°52'05"	3.015	7.0	618°	2.896	47.4	2.94	30	P	
70GV 204	4°49'29" W 45°56'27"	3.024	4.0	478°	2.887	50.4	n.d.		P	
70GV 205	4°44'03" W 45°38'58"	3.030	2.0	303°					O	
70GV 207	4°53'33" W 45°32'12"	3.022	4.7	520°					A	
70GV 208	4°56'53" W 45°25'49"	3.025	3.7	458°					M	

(segue Tab. III)

N°	Coordinate geografiche	$d_{1014}(\text{Ce})$	% MgCO ₃ in Ce	T(°C)	$d_{1014}(\text{Dm})$	% MgCO ₃ in Dm	$I_{\text{Ce}}/I_{\text{Dm}}$	% Dm in vol.	Para- gonite	Note
ALPI PENNINE										
70GV 88	7°12'05" E 46°04'35"	3.026	3.4	437°					O	
70GV 91	7°30'25" E 46°03'40"	3.027	3.0	405°					O	
70GV 90	7°30'50" E 46°03'45"	3.020	5.3	549°					O	
70GV 92	7°28'53" E 46°16'15"	3.024	4.0	478°					O	
70GV 94	7°49'05" E 46°00'52"	3.031	1.7	262°					P	
70GV 95	7°49'00" E 46°00'52"	3.031	1.7	262°					A	
70GV 93	7°53'00" E 46°18'30"	3.025	3.7	458°					P	tracce Ankerite?
70GV 100	8°05'50" E 46°11'03"	3.023	4.4	502°					O	
70GV 99	8°02'25" E 46°15'05"	3.011	8.4	664°	2.894	48.0	1.16	53	O	0° = 0.97
70GV 96	8°00'58" E 46°18'15"	3.020	5.4	553°					O	
70GV 104	4°01'48" W 46°26'29"	3.025	3.7	458°					O	
70GV 101	4°08'49" W 46°26'38"	3.016	6.7	607°					O	
70GV 262	4°06'20" W 46°25'36"	3.019	5.6	562°					O	
70GV 263	4°05'46" W 46°26'34"	3.032	1.4	214°					O	
70GV 287	4°03'06" W 46°27'25"	3.033	1.0	128°					O	
70GV 288	4°03'06" W 46°27'25"	3.020	5.3	549°					O	
70GV 295	4°03'41" W 46°26'31"	3.016	6.7	607°					O	
ALPI LEPONTINE										
70GV 133	6°24'35" E 46°29'08"	3.023	4.4	502°					O	
70GV 134	6°17'03" E 46°31'11"	3.020	5.3	549°					O	
70GV 132	8°57'40" E 46°29'40"	3.022	4.7	520°					O	
70GV 130	8°56'23" E 46°32'36"	3.013	7.7	642°					O	

(segue Tab. III)

N°	Coordinate geografiche	d_{1014} (Cc)	% MgCO ₃ in Cc	T(°C)	d_{1014} (Dm)	% MgCO ₃ in Dm	I_{Cc}/I_{Dm}	% Dm in vol.	Para- gonite	Note
70GV 128	6°52'28" E 46°26'06"	3.035	0.4	<100°					P	
70GV 127	9°12'15" E 46°27'15"	3.014	7.3	629°					O	
70GV 119	9°05'40" E 46°38'45"	3.022	4.7	520°					O	
70GV 117	9°04'40" E 46°38'40"	3.029	2.3	315°	2.891	49.0	n.d.	n.d.	O	0° = 0.97
ALPI RETICHE										
70GV 232	6°51'02" E 46°39'49"	n.d.	n.d.	n.d.	2.900	46.0	0.89	57	O	
70GV 125	9°33'15" E 46°27'27"	3.020	5.3	549°	2.889	49.4	1.17	52	O	
70GV 124	9°30'30" E 46°28'20"	3.031	1.7	262°					O	
70GV 121	9°24'00" E 46°47'30"	3.028	2.7	379°					P	
70GV 224	9°35'05" E 46°28'32"	3.032	1.4	214°					O	
70GV 225	9°35'05" E 46°28'32"	3.019	5.7	566°	2.896	47.0	1.09	54	O	
70GV 226	9°35'05" E 46°28'32"	3.014	7.3	629°	n.d.	n.d.	2.70	32	O	
1534	2°39'07" W 46°12'13"	3.024	4.0	478°					O	
MD-305	2°40'23" W 46°17'09"	3.024	4.0	478°					n.d.	
MD-333	2°40'48" W 46°18'51"	3.028	2.7	379°					O	(*) Ankerite?
70GV 115	9°36'31" E 46°58'25"	3.018	6.0	580°	2.889	49.8	10.7	10	O	
70GV 114	7°21'55" E 46°57'50"	3.019	5.7	566°					O	
70GV 113	10°15'14" E 46°46'00"	3.030	2.0	303°					O	
70GV 112	10°22'30" E 46°49'55"	3.029	2.4	349°					P	
70GV 111	10°26'30" E 46°49'55"	3.027	3.0	405°					P	
70GV 109	10°28'31" E 46°56'12"	3.030	2.0	303°					O	
70GV 106	10°32'20" E 46°58'26"	3.030	2.0	303°	2.893	48.2	8.0	15	O	Ankerite
70GV 107	10°32'20" E 46°58'26"	3.029	2.3	315°					P	
70GV 108	10°35'35" E 47°01'00"	3.027	3.0	405°					P	Dolomite?

(segue Tab. III)

N°	Coordinate geografiche	$d_{10\bar{1}4}$ (Cc)	% MgCO ₃ in Cc	T (°C)	$d_{10\bar{1}4}$ (Dm)	% MgCO ₃ in Dm	I_{Cc}/I_{Dm}	% Dm in vol.	Para- gonite	Note
FINESTRA DEI TAURI										
70GV 69	1°00'03" W 46°53'56"	3.015	7.0	618°	2.893	48.4	0.67	65	O	
70GV 68	1°00'03" W 46°53'56"	3.014	7.4	632°	2.893	48.4	3.1	20	O	
70GV 74	0°59'24" W 46°57'36"	3.024	4.0	478°					O	
70GV 76	0°39'25" W 46°55'37"	3.014	7.4	632°	n.d.	n.d.	9.0	12	O	
70GV 77	0°39'25" W 46°55'37"	3.016	6.8	611°	2.891	45.6	4.25	23	O	
70GV 79	0°22'38" W 47°01'19"	3.016	6.7	607°	n.d.	n.d.	43.33	tracce	O	
70GV 212	12°46'35" E 47°04'00"	3.023	4.4	502°					O	
70GV 215	12°50'00" E 47°08'00"	3.013	7.7	642°					O	
70GV 217	12°50'00" E 47°13'00"	3.017	6.3	592°					O	
70GV 218	12°31'00" E 47°02'40"	3.020	5.3	549°					A	
70GV 219	12°32'25" E 47°01'00"	3.027	3.0	405°					P	
70GV 220	12°24'00" E 47°00'55"	3.025	3.7	458°					O	
CORSICA										
70GV 233	9°29'30" E 42°46'30"	3.032	1.4	214°					M	
70GV 236	9°29'30" E 42°53'00"	3.033	1.0	128°					A	
70GV 239	9°21'00" E 42°53'00"	3.024	4.0	478°	n.d.	n.d.	>50		A	
70GV 244	9°27'30" E 42°31'30"	3.025	3.7	458°					P	

(*) Contiene due calciti con $d_{10\bar{1}4}$ 3.022 e 3.029; % MgCO₃ in Cc = 4.7 e 2.4; T (°C) = 520° e 349°.

(e) Contiene due calciti con $d_{10\bar{1}4}$ 3.018 e 3.026; % MgCO₃ in Cc = 6.0 e 3.4; T (°C) = 580° e 437°.

(*) Contiene due calciti con $d_{10\bar{1}4}$ 3.024 e 3.030; % MgCO₃ in Cc = 4.0 e 2.0; T (°C) = 478° e 303°.

(§) Riferite alle carte ufficiali (in Italia a M. Mario, altrove a Greenwich).

SPIEGAZIONE DELLE ABBREVIAZIONI: Cc = calcite; Dm = dolomite; I = intensità; A, M, P, O = presenza di paragonite in abbondanza (A), in quantità media (M), in tracce (P) o sua assenza (O).

Campioni non contenenti carbonati.

GVRV 79	3°44'17" W 44°33'32"	70GV 116	9°31'28" E 46°47'51"
GVRV 105	3°43'35" W 44°33'28"	70GV 118	9°04'40" E 46°38'40"
GVRV 307	3°45'42" W 44°32'36"	70GV 120	9°05'40" E 46°39'00"
GVRV 425	3°47'32" W 44°23'45"	70GV 122	9°26'32" E 46°40'31"
70GV 41	4°33'50" W 44°18'43"	70GV 129	8°56'23" E 46°32'36"
70GV 42	4°33'50" W 44°18'43"	70GV 135	8°28'30" E 46°28'35"
70GV 43	4°39'02" W 44°17'36"	70GV 154	5°39'51" W 44°54'00"
70GV 45	4°57'21" W 44°18'53"	70GV 159	5°44'55" W 44°53'31"
70GV 46	4°57'12" W 44°18'48"	70GV 165	5°31'33" W 44°47'55"
70GV 47	4°57'25" W 44°18'43"	70GV 184	5°25'52" W 44°35'08"
70GV 54	4°43'00" W 44°21'36"	70GV 192	5°04'58" W 45°14'22"
70GV 89	7°21'56" E 46°14'50"	70GV 306	6°59'34" W 44°49'30"
70GV 103	4°02'28" W 46°24'57"	70GV 336	6°55'43" W 44°48'28"
70GV 105	4°06'32" W 46°16'22"		

*Campioni con carbonati in traccia**su cui non si sono potute effettuare misure di precisione.*a) *Con sola calcite.*

70GV 163	5°26'48" W 44°44'08"	70GV 238	9°23'00" E 42°54'20"
70GV 197	5°15'58" W 45°40'43"	70GV 337	6°55'43" W 44°48'28"
70GV 206	4°37'00" W 45°49'41"		

b) *Con sola dolomite.*

GVRV 58	3°42'53" W 44°27'34"	70GV 305	7°00'33" W 44°49'33"
GVRV 157	3°44'15" W 44°32'22"	70GV 312	7°00'55" W 44°49'37"
70GV 56	4°44'09" W 44°21'03"	70GV 338	6°55'43" W 44°48'28"
70GV 102	4°01'50" W 46°25'59"		

c) *Con calcite + dolomite.*

70GV 210	12°49'45" E 47°03'45"	GVRV 434	3°49'24" W 44°28'09"
70GV 231	6°51'02" E 46°41'58"	70GV 343	6°53'10" W 44°47'20"

N.B. - Le coordinate geografiche dei campioni in tabella sono state dedotte dalla cartografia ufficiale della nazione in cui sono stati raccolti.