

## LA MICA VERDE DELLE ROCCE DI CONTATTO NELL'AREA PREDAZZO-MONZONI

NORIS MORANDI, MARIA CARLA NANNETTI,  
ROSSANA PIRANI, UMBERTO RESMI

Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, P.za di Porta S. Donato 1, 40127 Bologna

**RIASSUNTO.** — Gli exo- ed endoskarns delle aree petrografiche di Predazzo e dei M.ti Monzoni, rappresentativi di associazioni paragenetiche complesse e variabili (fassaite, vesuviane, granati, miche, epidoti, oltre a calcite) sono spesso caratterizzati dalla presenza di una « mica verde », attribuita dai vecchi AA. a varietà di miche di Ca (prevalentemente brandisite). Indagini preliminari hanno portato a vedere che la mica di Ca è del tutto rara e limitata all'area del Toal della Foja, mentre la mica più diffusa è una mica potassica, flogopitica.

Le indagini chimiche, geochimiche, ottiche, roentgenografiche, di comportamento termico ed I.R., svolte su tre campioni a mica di Ca e cinque a flogopite, hanno portato a definire la mica di Ca come una clintonite con una composizione tetraedrica intorno a  $Si_{2.5}Al_{0.5}$ , con alti contenuti in Mg e  $Al^{IV}$  e con una vistosa tendenza al disordine reticolare, in particolare negli strati tetraedrici. Le flogopiti sono risultate dei termini ricchi in Mg, altamente alluminiferi (alti  $Al^{IV}$  e  $Al^{VI}$ ), con carattere francamente triottaedrico e con alto stato di idratazione. La composizione in elementi minori appare interessante per certi arricchimenti nelle flogopiti (Ba, Rb e Zn) e nelle clintoniti (Sr, V, Ni e Zr).

Correlando poi le caratteristiche composizionali di queste miche e le paragenesi che le accompagnano con alcuni recenti studi di sintesi è stato possibile ipotizzare che gli skarns a mica verde di Predazzo e Monzoni si siano originati in ambiente con alto potenziale chimico di Al, con apporti di fluidi metasomatici, in condizioni di temperature abbastanza elevate e ridotte pressioni di carico e di gas. La scarsa diffusione della clintonite è quindi conseguenza di simili condizioni genetiche, geologicamente insolite.

**ABSTRACT.** — The exo- and endoskarns of the petrographic areas of Predazzo and Monti Monzoni, representative of variable and complex paragenetic associations (fassaite, vesuvianite, garnet, mica, epidote, as well as calcite) often are characterized by the presence of a « green mica » which early Authors attributed to varieties of Ca-mica (predominantly brandisite).

Preliminary studies have shown, however, that Ca-mica is extremely rare and limited to the Toal della Foja area, while the most widespread mica is phlogopite.

Chemical, geochemical, optical, X-ray diffraction, thermal and I.R. analyses carried out on 3 samples of Ca-mica and 5 samples of phlogopite have led to the identification of the Ca-mica as clintonite with a tetrahedral composition close to  $Si_{2.5}Al_{0.5}$ , with large amounts of Mg and  $Al^{IV}$  and a striking tendency towards a disordered structure, especially in the tetrahedral layers. Phlogopites were found to be rich in Mg, with a high aluminum content (both  $Al^{IV}$  and  $Al^{VI}$ ); they are definitely tri-octahedral and considerably hydrated. The minor and trace elements found are of interest because of enrichments in phlogopite (Ba, Rb, Zn) and clintonite (Sr, V, Ni, Zr).

A correlation of the compositional characteristics of these micas and the relative parageneses with some recent studies of mineral syntheses leads to the hypothesis that the green mica-bearing skarns of Predazzo and Monzoni originated in environments having 1) a high chemical potential of Al, 2) an intense supply of metasomatic fluids, 3) high temperatures and 4) low pressures, with regard to both the load and gas pressure. The infrequent occurrence of clintonite, therefore, must be a consequence of such geologically unusual, genetic conditions.

### Introduzione

Nell'ambito di studi mineralogico-geochimici di serie di minerali caratterizzanti, anche dal punto di vista paragenetico, le metamorfiti di contatto delle aree petrografiche di Predazzo e dei M.ti Monzoni, si prende in esame la mica verde (da quasi incolore a verde-grigio brillante, solo raramente rossastra) molto diffusa in queste rocce.

Queste contattiti rappresentano situazioni di eso- ed endo-skarns a paragenesi complesse e variabili (pirosseno fassaitico, vesuviana, granati, spinelli, forsterite, meliliti, calcite, epidoti e anfiboli magnesiferi sono tra i principali costituenti mineralogici), in cui la mica si trova a caratterizzare associazioni di minerali portatori in prevalenza di Al ed Mg (MINGUZZI et al., 1976-77 a, 1976-77 b).

Per la scelta del materiale si sono eseguite accurate campionature sia nell'area di Predazzo (località Canzoccoli e Malgola), sia nell'area dei M.ti Monzoni (località tipiche: Toal della Foja, Toal del Mason, Allochet, Passo Selle, Lago delle Selle, Ricoletta) e si sono esaminati inoltre tutti i campioni di skarns a mica verde facenti parte della collezione delle rocce della Val di Fassa del Museo dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Bologna.

Sulla vasta campionatura disponibile (un centinaio di esemplari), mediante un'indagine preliminare su base diffrattometrica, si è potuto riconoscere che nella quasi totalità dei casi la mica presente è una flogopite e che solo al Toal della Foja (e anche qui in aree ristrette e ben definite) si rinviene una mica di calcio macroscopicamente molto simile alla flogopite che caratterizza gli altri campioni. Anche gli esemplari di skarns della collezione del nostro Museo, che contengono miche nella maggior parte attribuite a varietà di miche di calcio, risultano avere in paragenesi solo la flogopite, con l'eccezione di due campioni.

La mica di calcio proveniente dalla Val di Fassa è definita dalla letteratura come varietà « brandisite » e si trova variamente denominata (xantophillite, seibertite, valuevite, holmesite, ecc.) nelle collezioni museologiche e anche dalla bibliografia (TSCHERMAK e ŠIPÖCZ, 1879; DANA, 1982; HINTZE, 1897; KOCH, 1935; BIANCHI e HIEKE, 1945, ecc.).

È il caso di sottolineare che, in generale, la mica di calcio è di rinvenimento raro, specie la « clintonite » (termine triottaedrico delle miche di calcio) e che i pochi ritrovamenti più tipici si trovano documentati dalla letteratura fin dal secolo scorso.

Una elencazione dei ritrovamenti più significativi, completa di informazioni sulle

situazioni paragenetiche e di bibliografia, è riportata da OLESCH e SEIFERT (1976).

La brandisite della Val di Fassa si trova analizzata nelle due varietà: verde e rosso-bruna (HINTZE, 1897). Quest'ultima, in realtà, ai nostri esami risulta essere il prodotto di una parziale sostituzione della mica di calcio verde in una associazione di fillosilicati e idrossidi, mal definibili diffrattometricamente; gli originali pacchetti di laminae, visibilmente compattizzati, ricoperti da patine o granulazioni di ossidi e idrossidi, non risultano separabili in singole fasi.

Dall'ampia casistica esaminata sono stati scelti cinque campioni di « flogopiti » e tre di « mica di calcio » sufficientemente rappresentativi della campionatura complessiva anche sotto il profilo paragenetico. Lo studio di questi campioni mediante analisi chimiche, geochimiche, roentgenografiche, termiche e di IR, ha l'obiettivo di contribuire alle conoscenze cristallografiche sulle flogopiti, e in particolare sulle clintoniti, e di raccogliere elementi distintivi atti a riconoscere i legami genetici tra questi minerali e le più usuali paragenesi degli skarns, in particolare in quest'area.

### Descrizione dei campioni

*Campione 1* (località Canzoccoli) - La mica presente è in grosse laminae (fino a circa 5 cm di diametro) ben terminate, disposte in superfici drusiformi, di colore verde-grigio chiaro e associate a calcite che va a riempire gli spazi lasciati liberi dall'intreccio delle laminae. Queste ultime appoggiano su una roccia a grana minuta costituita da prevalente fassaita allotriomorfa, associata a ridotte quantità di spinello, flogopite microcristallina e calcite. L'equivalenza della flogopite in grosse laminae e di quella microcristallina è stata accertata mediante esami diffrattometrici. Un tentativo di separazione del minerale microcristallino ai fini di un'analisi chimica è stato insoddisfacente a causa dell'impossibilità di eliminare le laminette parzialmente cloritizzate: sarebbe stato indubbiamente interessante mettere a confronto le composizioni in elementi minori delle due frazioni di minerale a diversa cristallinità.

Per le analisi è stata utilizzata la sola mica in grosse laminae.

*Campioni 2 e 3* (località Canzoccoli), *4 e 5* (località Toal del Mason) - Sono esempi di porzioni di skarns in cui la mica verde presenta uno sviluppo cristallino ridotto (per lo più inferiore al cm) e appare in concentrazioni di forma ellittica o anche pseudo-filoniana. In questi ammassi la mica, molto abbondante, è in paragenesi con fassaite e spinello, prevalendo tra i due ora l'una o l'altro, anche in porzioni dello stesso campione. La calcite è sempre presente, con distribuzione casuale, ma di regola in posizione interstiziale. Nel campione 3 è presente, in aggiunta, vesuviana in quantità ridotte, e in posizione interstiziale come la calcite.

*Campioni 6, 7 e 8* (località Toal della Foja) - Hanno caratteristiche simili tra loro. La mica, di colore verde pallido fino a verde intenso, è in cristalli di dimensioni ridotte (comunque inferiori al cm) ed è abbondante in corrispondenza di grosse concentrazioni di spinello. Queste ultime appaiono come masse compatte verdi, molto scure, ad elevato peso specifico. Quando la massa a spinello ospita piccole ma frequenti concentrazioni sferoidali di cristalli di mica, appare più spugnosa e di un colore più chiaro. Talvolta le miche diventano abbondanti, se non prevalenti, nelle zone di bordo di questi ammassi a spinello e in questo caso risultano associate a fassaite. In queste situazioni è interessante notare che al microscopio il clinopirosseno fassaitico risulta arrotondato ai bordi, corroso e trasformato, soprattutto nella porzione più esterna, in minuscole lamine disorientate di mica chiara, pseudo-uniaxiale negativa. La calcite è spesso presente e, regolarmente, in posizione interstiziale rispetto a tutti e tre i minerali osservati in paragenesi.

### Metodologie sperimentali

Il materiale utile per tutte le indagini è stato separato dai campioni prima manualmente, quindi ricorrendo a metodologie isopicometriche e isodinamiche, infine controllando al microscopio la purezza delle singole frazioni separate. Tutte le frazioni così ottenute sono state trattate con acido acetico, diluito al 2%, per eliminare microgranulazioni diffuse di calcite. Particolare cura è

stata posta nella fase di macinazione eseguita sotto alcool, in mortaio, con frequenti setacciature della polvere via via ottenuta per evitare di provocare danni strutturali al fillosilicato di partenza (MORANDI et al., 1973).

Le indagini roentgenografiche sono state condotte ricorrendo a: 1) spettrogrammi Polanyi e Weissenberg per risalire al gruppo spaziale delle miche in esame; 2) diffrattometrie su polveri (diffrattometro Philips,  $\text{CuK}_\alpha$ , Si come standard interno) con finalità diagnostiche e per risalire ai valori delle costanti reticolari mediante il metodo dei minimi quadrati elaborato sui valori dei  $d_{hkl}$ . Gli spettri di assorbimento IR sono stati eseguiti negli intervalli di frequenza 4000-3000  $\text{cm}^{-1}$  e 1200-300  $\text{cm}^{-1}$ , con apparato Perkin Elmer (mod. 467) su materiale pressato in KBr e successivamente riscaldato a 180° C per 24 ore.

Le analisi termiche (TG, DTA e relative derivate) sono state eseguite con apparato Du Pont, in aria e in corrente di N, con velocità di riscaldamento di 50° C/min. per le TG e di 10° C/min per le DTA. La perdita in peso è stata ottenuta anche per pesata su frazioni di polvere riscaldate in termostato per 2 ore e per valori di T variabili di 100° in 100° C fino a 1200° C. Da 800° C in poi i prodotti di riscaldamento sono stati identificati regolarmente per diffrattometria.

Le analisi chimiche sono state eseguite per alcuni elementi (Fe, Ca, Mg, Na, K) in AA (Perkin Elmer mod. 330), per altri (Si, Al, Fe) con metodi gravimetrici; Ti e Mn con metodi colorimetrici, FeO in volumetria,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}^+$  con metodi gravimetrici e termoponderali (TG). Tutti gli elementi maggiori e minori sono stati inoltre dosati in XRF. Tutti i dosaggi sono stati eseguiti almeno in doppio e possibilmente con metodiche diverse per i singoli elementi.

Lo studio chimico è stato preceduto da un'indagine alla microsonda elettronica<sup>(1)</sup> su lamine in sezioni sottili. Per ogni campione sono state verificate le composizioni su più lamine e su almeno cinque punti. I risultati singoli e quelli medi hanno consentito di verificare l'omogeneità di composizione

(<sup>1</sup>) Le analisi delle fasi minerali sono state eseguite utilizzando la microsonda elettronica SEM-ARL con voltaggio di accelerazione di 15 KV, 20 mA.

fra lamine e all'interno delle singole lamine e, nel confronto con le analisi eseguite su materiale polverizzato, di garantire la omogeneità del materiale separato.

### Risultati sperimentali

Tra i vari campioni di mica esaminati diffrattometricamente, 22 sono stati identificati come flogopiti e 3 come miche di calcio. Queste ultime, assieme a 5 campioni di flogopite scelti perchè sufficientemente rappresentativi di tutta la casistica esaminata, sono state utilizzate per tutte le indagini sperimentali.

#### INDAGINI OTTICHE

A scopo diagnostico è stato misurato, in luce monocromatica gialla del sodio, per tutti i campioni analizzati chimicamente, l'indice  $n\beta \approx n\gamma$ .

Questo dato risulta uguale per le flogopiti 1, 3, 4, 5, leggermente differenziato per i campioni di flogopite 2; analogamente risultano sovrapponibili gli indici determinati per le tre clintoniti. I risultati vengono riferiti di seguito:

Flogopiti: campioni 1, 3, 4, 5  
 $n\beta \approx n\gamma = 1,588 \pm 0,001$

Flogopiti: campione 2  
 $n\beta \approx n\gamma = 1,585 \pm 0,001$

Clintoniti: campioni 6, 7, 8  
 $n\beta \approx n\gamma = 1,651 \pm 0,001$

#### INDAGINI ROENTGENOGRAFICHE

*Flogopiti* - I 22 campioni identificati come flogopiti hanno evidenziato in diffrattometria di polveri risultati omogenei. I parametri della cella infatti risultano variabili all'interno dei limiti d'errore (tab. 1) come è possibile vedere dai valori della deviazione dalla media delle 22 determinazioni.

Per i 5 campioni esaminati in dettaglio sono riportate in tab. 2 le costanti cristallografiche ottenute dopo aver indicizzato i riflessi sulla base delle schede ASTM 24-867 e 10-495 di una flogopite 1M con gruppo spaziale C2/m.

TABELLA 1  
 Media delle costanti cristallografiche  
 per le flogopiti (da 22 campioni)

	$\bar{x}$	$E_m$	$\Delta$
$a(\text{\AA})$	5.318	0.006	$\pm 0.013$
$b(\text{\AA})$	9.223	0.005	$\pm 0.032$
$c(\text{\AA})$	10.294	0.004	$\pm 0.021$
$\beta$	99° 36'	4'	$\pm 0.16$
$v(\text{\AA})$	497.7	0.6	$\pm 3.1$

$\bar{x}$  = media;  $E_m$  = errore medio;

$\Delta$  = scostamento aritmetico della media.

La scelta del gruppo spaziale è stata fatta sia sulla base delle sequenze dei  $d$  osservati, che si distinguono nettamente ed inequivocabilmente da quelle proprie del gruppo spaziale C2/c (polimorfo 2M<sub>1</sub>), sia dei risultati dello studio roentgenografico su cristallo singolo che in ogni caso portano ad escludere il gruppo spaziale P3<sub>1</sub>12 (polimorfo 3T, DEER et al., 1962; ZUSSMAN, 1979).

D'altronde l'appartenenza prevalente delle miche triottaedriche al gruppo spaziale C2/m è sottolineata dalla letteratura più recente (STEINFINK, 1962; HAZEN e BURNHAM, 1973; OHTA et al., 1978; OLESCH, 1979; ZUSSMAN, 1979).

Dai dati diffrattometrici si osserva che il valore in  $\text{\AA}$  del riflesso 060, e quindi il valore di  $b_0$ , porta a definire i campioni in esame come miche triottaedriche della serie potassica (OLESCH, 1979; ZUSSMAN, 1979); le ristrette variazioni dei valori di  $b_0$  registrate non consentono peraltro di ricavare dai dati indicazioni di variazione di composizione.

*Clintoniti* - Nella tab. 2 sono riportate le costanti cristallografiche dei campioni di mica di calcio ottenute indicizzando i riflessi sulla base della scheda ASTM 20-321 di una clintonite 1M con gruppo spaziale C2/m. Si osserva un'ottima corrispondenza con i dati della letteratura (SANERO, 1940; BIANCHI e HIEKE, 1945; FORMAN, 1951; HARADA et al., 1965; STEVENSON e BECK,

TABELLA 2  
 Costanti cristallografiche delle flogopiti e delle clintoniti

Campioni	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\beta$	V(Å <sup>3</sup> )
1	5.315 ± 0.006	9.205 ± 0.003	10.282 ± 0.003	99° 58' ± 4'	495.5 ± 0.6
2	5.317 ± 0.004	9.203 ± 0.003	10.290 ± 0.003	99° 50' ± 2'	496.1 ± 0.4
3	5.317 ± 0.006	9.199 ± 0.005	10.272 ± 0.004	99° 52' ± 4'	495.0 ± 0.6
4	5.316 ± 0.003	9.200 ± 0.003	10.286 ± 0.002	99° 59' ± 2'	495.5 ± 0.4
5	5.304 ± 0.006	9.201 ± 0.005	10.289 ± 0.004	100° 4' ± 4'	494.5 ± 0.6
6	5.186 ± 0.006	9.027 ± 0.005	9.809 ± 0.005	100° 11' ± 4'	451.9 ± 0.6
7	5.189 ± 0.006	9.025 ± 0.006	9.809 ± 0.006	100° 13' ± 4'	451.7 ± 0.7
8	5.172 ± 0.005	9.025 ± 0.007	9.806 ± 0.006	100° 16' ± 4'	450.4 ± 0.6

Campioni 1 - 2 - 3 : flogopiti, Canzoccoli (Predazzo).

" 4 - 5 : " , Toal del Mason (M.ti Monzoni).

" 6 - 7 - 8 : clintoniti, Toal della Foja (M.ti Monzoni).

1965; TAKEUCHI e SADANAGA, 1966; FORMAN et al., 1967 b; OLESCH, 1975, 1979; OLESCH e SEIFERT, 1976; OHTA et al., 1978; KEARNS, 1978; SHEDLOCK e ESSENE, 1979; ZUSSMAN, 1979, e altri). Si sottolinea inoltre che per miche triottaedriche di calcio esiste, dal punto di vista strutturale solo l'alternativa dei polimorfi 1M e 2M<sub>1</sub>, non essendo mai stati ritrovati polimorfi 3T (ZUSSMAN, 1979).

Per quanto riguarda il gruppo spaziale sia delle flogopiti che delle clintoniti, la letteratura specifica ritorna ripetutamente sulla possibilità di esistenza di miscele di politipi 1M (gruppo spaziale C2/m) e 2M<sub>1</sub> (gruppo spaziale C2/c). Fra i vari AA., FORMAN et al. (1967 a e b), HEWIT e WONES (1975), OLESCH (1975), OHTA et al. (1978), ZUSSMAN (1979) interpretano questo fatto o come dovuto a interstratificazione tra i due politipi, o come conseguenza di strutture a domini. L'interstratificazione comunque dovrebbe essere evidenziata anche nelle diffrattometrie dalla presenza di picchi aggiuntivi, sia pur deboli, relativi al polimorfo 2M<sub>1</sub> (HEWIT e WONES, 1975; OLESCH, 1979). In ogni modo viene ammessa dagli AA. la predominanza netta del polimorfo 1M (gruppo spaziale C2/m) per cui si trova generalizzata la convenzione per entrambe le specie di indicizzare, calcolare e raffinare i parametri della cella sulla base del gruppo spaziale C2/m.

Sia relativamente alle flogopiti, sia alle clintoniti, gli esami da noi eseguiti su cristallo

singolo con il metodo Weissenberg sono risultati estremamente laboriosi per la difficoltà di reperire lamine adatte e rappresentative di cristallo singolo: le esperienze da noi condotte a termine hanno portato in ogni caso al riconoscimento del gruppo spaziale C2/m e, in particolare per le clintoniti, al rilievo di interferenze diffuse da parte dei piani *hkl* con  $k \neq 3n$ , il che suggerisce l'esistenza di disordine strutturale all'interno degli strati sovrapposti, in particolare negli strati tetraedrici. Questo fenomeno, che si trova rilevato in tutte le clintoniti, viene interpretato dagli AA. (HENDRICKS, 1939; YODER e EUGSTER, 1955; SMITH e YODER, 1956; FORMAN et al., 1967) « a random layering of successive mica layers so that there is no definite *c* periodicity except where the *k* index is a multiple of three. The latter would give the periodicity of a single layer mica » (FORMAN et al., 1967 a; pag. 1123). E questo è il caso del minerale in esame. La « brandisite » proveniente dai Monzoni è stata esaminata, assieme a campioni di altri ritrovamenti, anche da FORMAN et al. (1967 a). Gli AA. osservano che il fenomeno delle interferenze diffuse per il minerale in questione compare statisticamente nella maggior parte dei cristalli, ma non in tutti.

## IR

In fig. 1 sono riportati unicamente gli spettri di assorbimento IR del campione n. 5 di flogopite e del campione n. 8 di clin-



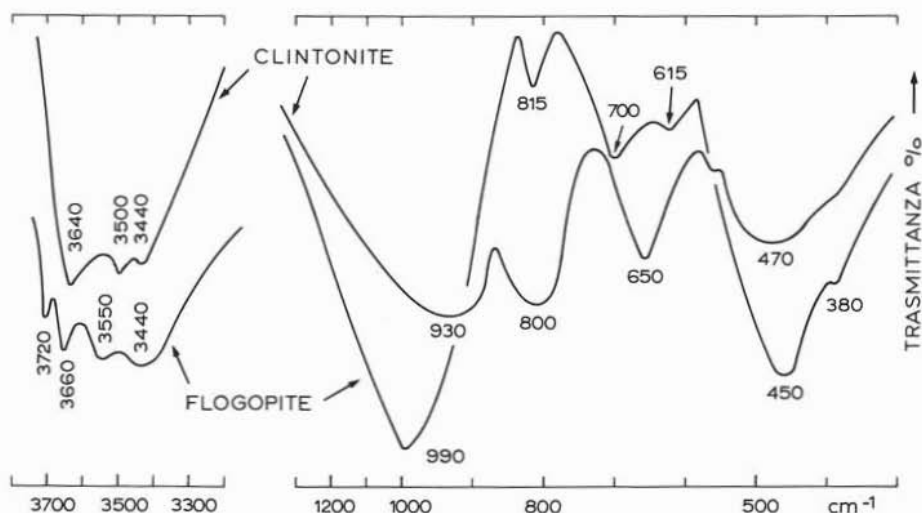


Fig. 1. — Spettri di assorbimento I.R. di una flogopite (camp. n. 5) e di una clintonite (camp. n. 6). Intervalli  $3800-3300\text{ cm}^{-1}$  e  $1200-300\text{ cm}^{-1}$ .

tonite, risultando sovrapponibili gli spettri ottenuti rispettivamente per le altre flogopiti e clintoniti.

Per la flogopite, la zona riferibile ad OH stretching mostra due massimi di assorbimento a  $3720$  e a  $3660\text{ cm}^{-1}$  imputabili il primo ai legami Mg-OH e il secondo a quelli (Mg,Al)-OH (VEDDER, 1964; FARMER, 1974; ROBERT, 1976); altri due massimi più slargati a  $3550$  e a  $3440\text{ cm}^{-1}$  possono essere conseguenti alla presenza di  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  in coordinazione ottaedrica (FARMER et al., 1971) e rispettivamente all'interferenza tra i gruppi ossidrilici e l'ossigeno apicale dei tetraedri (FARMER e VELDE, 1973). Quest'ultima banda potrebbe anche essere attribuita almeno in parte alle vibrazioni di ioni oxonio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), che possono occupare le posizioni di interstrato in coordinazione 12 (BAUER e SCLAR, 1981).

Per le clintoniti, la stessa zona presenta un massimo di assorbimento slargato a  $3640\text{ cm}^{-1}$ , attribuibile agli ossidrilici coordinati ai gruppi  $\text{Mg}_3$  e  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ; la bassa frequenza di queste bande e l'assenza di un massimo oltre i  $3700\text{ cm}^{-1}$  possono essere imputabili all'elevato campo elettrostatico instaurato dallo ione Ca di interstrato e che sarebbe responsabile della distorsione del legame O-H rispetto agli strati micacei (FARMER e VELDE, 1973).

La mancanza invece dello sdoppiamento

della banda a  $3660\text{ cm}^{-1}$  nelle flogopiti e a  $3640\text{ cm}^{-1}$  nelle clintoniti potrebbe rappresentare una conferma del basso numero di vacanze ottaedriche in tutti i campioni in esame (ROBERT, 1976).

I due massimi di assorbimento a  $3500\text{ cm}^{-1}$  e a  $3440\text{ cm}^{-1}$  risultano slargati e poco segnalati nelle clintoniti dalla letteratura. Potrebbero comunque avere significato analogo a quello riferito per le flogopiti.

Nell'intervallo  $1100-300\text{ cm}^{-1}$ , le flogopiti mostrano i massimi di assorbimento principali a  $990\text{ cm}^{-1}$ ,  $815\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$ ,  $615\text{ cm}^{-1}$  e  $450\text{ cm}^{-1}$ , tutti previsti dalla letteratura per queste miche. Il secondo e il terzo massimo sono abbastanza intensi a causa dell'elevata sostituzione Al-Si (FARMER, 1974); il primo inoltre cade esattamente nella posizione che si ricostruisce nel diagramma di VELDE (1979) per flogopiti alluminifere con  $\text{Al}^{\text{IV}}$  che occupa circa 3 posizioni tetraedriche su 8.

Per le clintoniti, in questa zona si osservano dei massimi di assorbimento molto slargati e generalmente questo fenomeno è attribuito ad uno stato strutturale disordinato (FARMER e VELDE, 1973). Le bande principali comunque sono state registrate a  $930\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $650\text{ cm}^{-1}$  e  $470\text{ cm}^{-1}$  e risultano tutte coerenti con i dati riportati dalla letteratura. In particolare la posizione della prima banda indica una sostituzione di

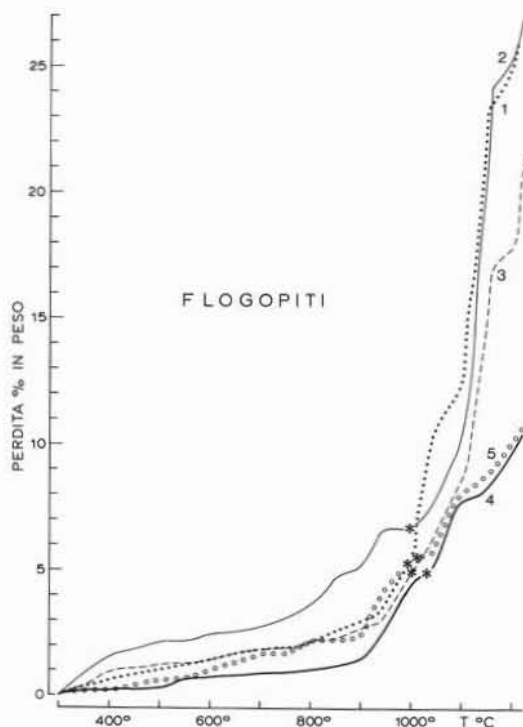


Fig. 2. — Curve di riscaldamento delle flogopiti. Curve ottenute per pesata su frazioni di polvere riscaldate in termostato per  $T$  variabili di  $100^\circ\text{C}$  in  $100^\circ\text{C}$ . Gli asterischi indicano la temperatura di fine della deossidrilazione.

Al e Si con un rapporto di circa 3:1, secondo il diagramma di VELDE (1979); la banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  è molto intensa, e indica ancora una volta un'elevata sostituzione di Al a Si e una distribuzione disordinata di questi ioni nelle posizioni tetraedriche (FARMER e VELDE, 1973).

#### TG - DTA

Le analisi termiche (TG, DTG, DTA e relative derivate e curve di riscaldamento) sono state eseguite per definire il comportamento termico e per valutare con maggiore precisione la quantità di acqua contenuta nei campioni.

#### Flogopiti

Dalle curve di riscaldamento si è potuto osservare che la perdita di  $\text{H}_2\text{O}$  si estende da temperatura ambiente fino a circa  $300^\circ\text{C}$ ,

temperatura alla quale si registra una variazione di pendenza anche nella curva TG. Dopo i  $300^\circ\text{C}$  (fig. 2) si assiste a una perdita progressiva e lenta fino a  $800^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$ ; oltre queste temperature si ha la reazione della perdita principale degli ossidrili che però sfuma nella reazione di decomposizione.

In fig. 2 gli asterischi indicano la posizione di flessione, che è interpretata come fine di reazione di deossidrilazione e si verifica per tutti i campioni tra le temperature di  $950^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$ . In corrispondenza di queste temperature, infatti, si riconosce nella diffrattometria del materiale riscaldato la scomparsa dei riflessi della flogopite e la comparsa di quelli della forsterite, che è il primo prodotto di trasformazione; a distanza di  $50^\circ\text{C}$  segue la leucite e quindi lo spinello, coerentemente con i dati forniti dalla letteratura sulla decomposizione della flogopite naturale e di sintesi (WONES, 1967; ROBERT, 1976; ecc.).

Le curve TG delle flogopiti confermano l'andamento graduale della perdita, rilevato nelle curve di riscaldamento, ma le reazioni appaiono tutte meno evidenti, compresa la reazione di deossidrilazione: ci è sembrato quindi superfluo riportarne i grafici.

Le curve DTA delle flogopiti sono state eseguite in aria nell'intervallo di temperatura fra  $500^\circ\text{C}$  e  $1100^\circ\text{C}$ . In fig. 3 viene riportata la curva relativa a un solo campione di flogopite (n. 1), risultando identico l'andamento delle curve di tutti i campioni esaminati. Da questa si osserva la presenza di un profondo fesso esotermico a  $870^\circ\text{C}$ , che si sposta a  $900^\circ\text{C}$  se si esegue l'esperienza in corrente di azoto. Questo fesso esotermico è segnalato da vari AA. ed è generalmente attribuito ad un fenomeno di ossidazione del ferro (RIMSAITE, 1967).

Le esperienze eseguite in corrente di azoto (fig. 3) per evitare l'effettuarsi dell'ossidazione a spese dell'ossigeno dell'aria, hanno provocato solamente un piccolo spostamento in aumento della temperatura di reazione. Poiché questa reazione esotermica si sovrappone in parte al fenomeno di deossidrilazione, e poiché il materiale, esaminato in diffrattometria subito dopo la temperatura di reazione, presenta esclusivamente i riflessi della flogopite, si potrebbe ipotizzare una

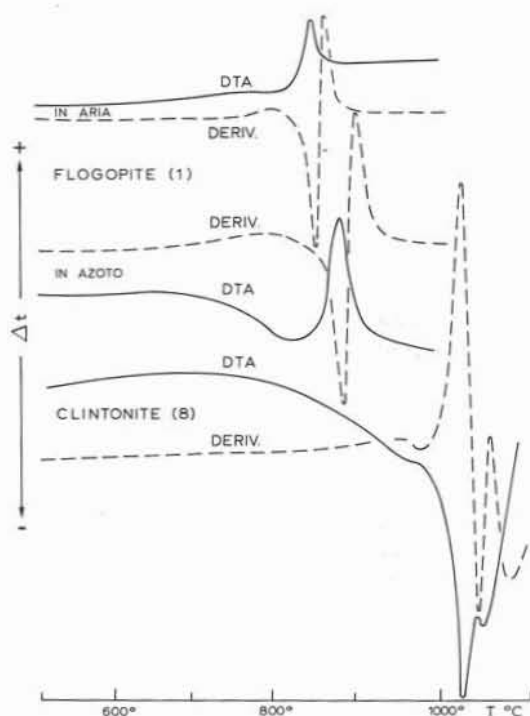


Fig. 3. — Curve DTA e relative derivate (tratteggio) di una flogopite (camp. n. 1) in aria e in corrente di N e di una clintonite (camp. n. 8).

reazione di trasformazione in una mica ossidata.

### Clintoniti

Le curve di riscaldamento effettuate per le clintoniti non registrano perdite fino a circa 1000°C, manifestando solo nel tratto finale la perdita conseguente alla reazione di deossidrilazione; l'andamento in quest'ultimo intervallo ricalca quello rilevato per le flogopiti e riportato nei grafici di fig. 2.

Anche le curve TG e DTG dei tre campioni esaminati (fig. 4) evidenziano la perdita trascurabile fino a circa 1000°C e, tra 1000° e 1100°C, la perdita dovuta alla reazione di deossidrilazione. Questa ultima reazione risulta sdoppiata in tutti e tre i campioni come è ben visibile nelle curve DTG (fig. 4). Evidentemente le due temperature di reazione (1060°C e 1090°C) devono corrispondere a due differenti energie di legame degli OH nel reticolo.

In fig. 3 si riporta la curva DTA di una

clintonite (campioni n. 8) che conferma l'esistenza della doppia reazione di deossidrilazione vista nella curva DTG. I due flessi endotermici a 1035°C e a 1060°C hanno profondità diverse, ma indicano comunque le due reazioni distinte.

I prodotti di trasformazione della clintonite cominciano ad apparire dopo riscaldamento in isoterma a  $T$  di 940°C e, nella successione, risultano essere diopside, melilite, spinello. Questa associazione di decomposizione è in accordo con quanto sperimentalmente ottenuto da OLESCH e SEIFERT (1976) per composizioni clintonitiche con Si fra 2,10 e 2,50.

La presenza di reazioni di deossidrilazione, ben nette nelle clintoniti e meno distinte nelle flogopiti, porta a pensare a un diverso grado di ordine strutturale dello strato ottaedrico per i due minerali: l'ordine risulterebbe più elevato nelle clintoniti rispetto alle flogopiti. L'osservazione, d'altronde, emerge chiara dagli studi strutturali di TAKEUCHI e SADANAGA (1966) e viene ipotizzata anche da altri AA. (ZUSSMAN, 1979). Lo sdoppiamento della reazione nelle clintoniti può conseguire all'elevata sostituzione di Al a Mg: i due ioni nelle miche di calcio occupano posizioni strutturali distinte e incidono differenzialmente sulla forza di legame degli OH ad essi coordinati. Poiché, infine, l'alluminio ha più alta carica rispetto ad Mg, la reazione a più elevata temperatura potrebbe essere attribuita alla rottura del legame Al-OH.

### DATI CHIMICI

In tabella 3 si riportano le analisi chimiche, espresse in % in peso degli elementi maggiori e in ppm dei minori ed in traccia, rispettivamente delle flogopiti e delle clintoniti.

Relativamente alle flogopiti:

1) il tenore in  $\text{SiO}_2$  (in media circa uguale al 35%) è basso nei confronti delle analisi di flogopiti riportate dalla letteratura (FOSTER, 1960; DEER et al., 1962; RIMSAITE, 1967; HOGARTH et al., 1970, ecc.) anche se si fa riferimento esplicitamente a quelle di ambiente genetico di metamorfismo di contatto;

2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , invece (valore medio  $\sim 20\%$ ) è in tenori elevati e propri di composizioni



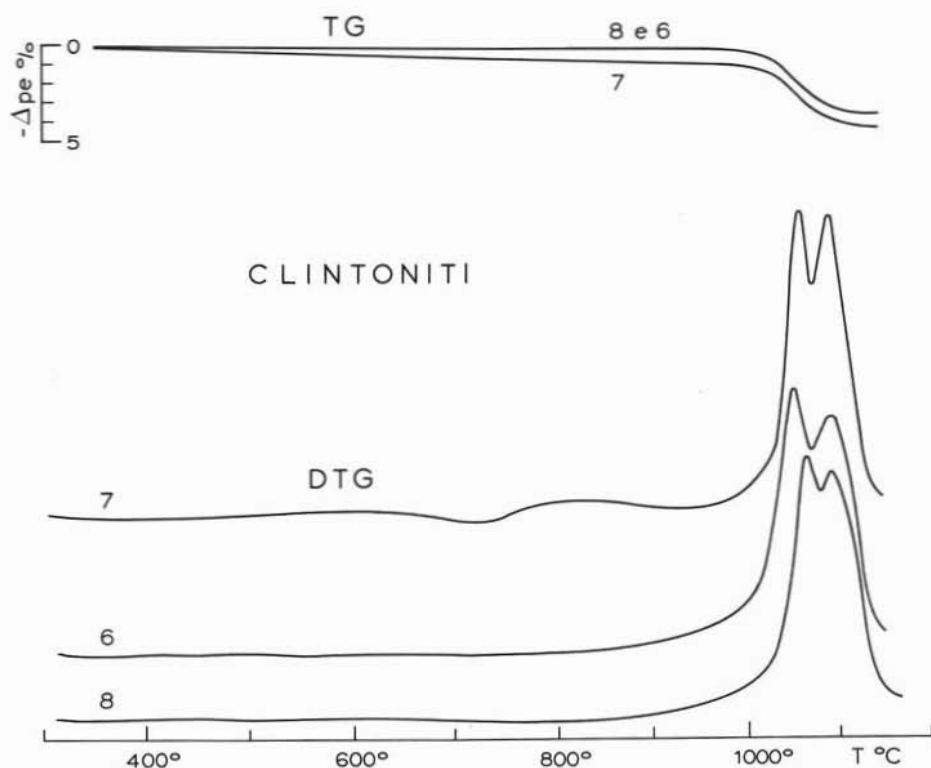


Fig. 4. — Curve TG e DTG dei tre campioni di clintonite.

eastonitiche. Il rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  conferma questa indicazione;

3)  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  è moderatamente variabile e in basse percentuali, con un rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  a favore di  $\text{Fe}^{3+}$ ;

4)  $\text{CaO}$  eccede gli abituali tenori nelle miche della serie flogopite-biotite. Tuttavia sono stati sintetizzati da OLESCH (1979) cristalli misti di composizione compresa fra i termini della serie flogopite-eastonite-mica ipotetica di  $\text{Ca}$  <sup>(2)</sup> e quelli della serie flogopite-eastonite-clintonite e ne sono stati definiti i limiti delle soluzioni solide. OLESCH riconosce su 200 analisi di miche di potassio triottaedriche naturali una sostituzione di  $\text{Ca}$  e  $\text{K}$  fino a 15 % nelle posizioni di interstrato. D'altronde la coesistenza di flogopite e clintonite in uno stesso ambiente genetico conferma la mancanza di soluzione solida completa fra flogopite ed eastonite;

<sup>(2)</sup> Il termine finale della mica ipotetica di calcio non si trova in natura e non è stato sintetizzato.

5)  $\text{H}_2\text{O}^*$  è sempre eccedente il valore medio delle miche della serie flogopite-biotite. I dati in tabella 3 esprimono il valore di  $\text{H}_2\text{O}^*$  ottenuto a  $T = 300^{\circ}\text{C}$  e di  $\text{H}_2\text{O}^*$  a  $T = 940^{\circ}\text{C}$  per i campioni 1 e 2, e a  $T = 1000^{\circ}\text{C}$  per i campioni 3, 4 e 5. Queste temperature di riscaldamento sono state scelte sulla base della curva TG e della curva di riscaldamento in termostato programmato di  $100^{\circ}\text{C}$  in  $100^{\circ}\text{C}$ . La temperatura finale della deossidrilazione e dell'inizio della decomposizione non appare tuttavia netta ed è stata definita mediante diffrattometrie del materiale riscaldato alle diverse temperature, sulla base della permanenza esclusiva dei riflessi della flogopite. I valori alti che si ricavano per i nostri campioni sono quindi reali e possono trovare ragione nelle molteplici e complesse sostituzioni fra ioni, che si verificano in queste serie di soluzione solida, compresa la possibilità di scambio fra  $\text{H}^+$  e cationi come  $\text{Si}$  o  $\text{R}^{2+}$  (SEIFERT e SCHREYER, 1971; FORBES, 1972; OLESCH,

TABELLA 3  
*Analisi chimiche delle flogopiti e delle clintoniti*  
 (% in peso degli elementi maggiori; ppm dei minori)

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	36.56	34.26	34.70	36.78	34.93	17.51	18.07	17.95
TiO <sub>2</sub>	0.63	0.08	0.16	0.05	0.04	0.23	0.05	0.04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.61	20.65	20.44	18.58	21.13	43.06	39.08	40.51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.55	1.46	2.50	1.80	2.25	2.04	3.77	3.40
FeO	1.94	0.76	1.23	0.93	1.00	0.56	0.21	0.42
MgO	22.21	23.24	24.31	25.87	23.92	20.00	20.27	19.81
MnO	0.18	0.05	0.08	0.05	0.04	0.03	0.07	0.08
CaO	0.94	1.38	0.59	0.68	0.85	12.08	13.09	13.18
Na <sub>2</sub> O	0.26	0.23	0.18	0.23	0.16	0.20	0.25	0.23
K <sub>2</sub> O	8.82	8.37	8.90	8.98	8.69	0.21	0.08	0.10
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> (300°C)	2.32	2.98	1.99	1.74	1.91	0.45	0.75	0.60
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5.01	7.08	5.02	4.71	5.51	4.05	4.75	4.15
Totale	100.03	100.54	100.10	100.40	100.43	100.42	100.44	100.47
ppm								
V	32	18	12	8	14	45	49	50
Cr	40	53	8	33	116	67	13	24
Co	17	32	34	44	20	6	13	15
Ni	15	81	17	27	33	19	30	25
Cu	58	13	50	n.r.	27	67	8	6
Zn	981	208	163	181	388	52	46	48
Rb	542	316	425	383	346	n.r.	19	19
Sr	115	162	192	169	271	620	459	411
Y	34	19	22	21	22	n.r.	n.r.	n.r.
Zr	n.r.	n.r.	n.r.	13	13	35	28	29
Ba	349	3452	7233	5983	3368	92	100	78
Pb	14	3	1	5	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.

1979; BAUER e SCLAR, 1981). In particolare le reazioni  $Al^{IV} + H^+ \rightleftharpoons Si^{IV}$  e  $H^+ + R^{2+vi} \rightleftharpoons Al^{VI}$ , assieme alla possibilità dello ione  $(H_3O)^+$  di entrare nelle posizioni di interstrato in coordinazione 12, rendono ragione dell'esistenza di termini con difetto od eccesso di (OH).

Per le miche di calcio, dalle analisi chimiche dei nostri campioni, espresse in ossidi (tab. 3), si può osservare che:

1) il rapporto  $SiO_2/Al_2O_3$  è superiore a 1:2;

2) il tenore in ossidi di ferro (che si approssima, almeno in due casi, a 4%) è superiore a quelli riportati fin qui dalla letteratura: il valore massimo riportato è 3,29% di  $Fe_2O_3$  e si riferisce alla xantofillite di Creastmore, California (EAKLE, 1916); ANNERSTEN e OLESCH (1978) hanno però ottenuto per sintesi clintoniti conte-

nenti un valore massimo di  $Fe_2O_3$  uguale a 5,58%;

3)  $Na_2O$  e  $K_2O$  figurano come elementi minori;

4) il contenuto di  $H_2O$  si avvicina a quelli medi teorici.

#### Formule cristallografiche

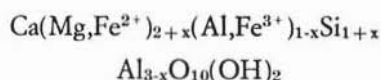
Nell'ambito della cristallografia dei fillosilicati e nel caso specifico delle miche di calcio la letteratura più attuale riesamina la terminologia e definisce due serie di soluzione solida, cui fanno capo la *margarite* (mica diottaedrica di Ca e Al con un rapporto  $Si/Al^{IV}$  tendente a 1:1) e la *clintonite* (mica triottaedrica di Ca, Mg e Al e con un rapporto  $Si/Al^{IV}$  che si approssima a 1:3, quindi molto più povera in silice).

Le diverse varietà triottaedriche citate dalla letteratura si equivalgono per proprietà

TABELLA 4  
 Formule cristallografiche delle flogopiti e delle clintoniti,  
 calcolate in base a 44 cariche cationiche

	1	2	3	4	5	6	7	8
Si	5.301	5.043	4.997	5.225	5.017	2.447	2.575	2.535
Al	2.699	2.957	3.003	2.775	2.983	5.553	5.425	5.465
Al	0.481	0.633	0.466	0.336	0.594	1.540	1.140	1.277
Ti	0.069	0.009	0.017	0.005	0.004	0.024	0.005	0.004
Fe <sup>3+</sup>	0.278	0.162	0.271	0.192	0.243	0.215	0.404	0.361
Fe <sup>2+</sup>	0.235	0.094	0.148	0.111	0.120	0.066	0.025	0.050
Mn	0.022	0.008	0.010	0.006	0.005	0.004	0.009	0.010
Mg	4.801	5.103	5.219	5.478	5.122	4.167	4.307	4.170
Zn	0.013	0.003	0.002	0.002	0.005	-	-	-
Ca	0.146	0.218	0.091	0.104	0.131	1.810	1.999	1.994
Na	0.073	0.066	0.050	0.063	0.045	0.054	0.069	0.063
K	1.631	1.573	1.635	1.627	1.592	0.037	0.015	0.018
Ba	0.002	0.023	0.046	0.037	0.021	-	-	-
Rb	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	-	-	-
Sr	0.001	0.002	0.002	0.002	0.003	0.006	0.004	0.004
O	20.000	20.000	20.000	20.000	20.000	20.000	20.000	20.000
OH <sub>teor</sub>	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000	4.000
OH <sub>oss</sub>	4.845	6.956	4.822	4.463	5.279	3.776	4.516	2.909
Z	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
X	5.899	6.009	6.133	6.130	6.093	6.016	5.890	5.872
Y	1.856	1.883	1.826	1.835	1.794	1.907	2.087	2.079
Si <sup>IV</sup> /Al <sup>IV</sup>	1.96	1.71	1.66	1.88	1.68	0.44	0.47	0.46

fisiche e chimiche e la Commissione dei Minerali Nuovi e dei Nomi di Minerali (SHEDLOCK ed ESSENE, 1979) ha unificato, nel termine « clintonite », l'intervallo compositivo:



dove  $0 < x < 0,5$ .

Relativamente al calcolo della formula per i fillosilicati in genere, e per i singoli gruppi in particolare, la letteratura propone approcci diversi. Per le miche, sensu lato, si trovano preferibilmente utilizzate tre basi per il calcolo:

1) l'assunto di 44 valenze anioniche (e quindi cationiche) fisse per cella unitaria

della formula teorica;

2) l'assunto di 24 posizioni anioniche occupate;

3) infine, l'assunto di 20 ossigeni per cella unitaria con l'esclusione del gruppo (OH, F).

I primi due sistemi sono stati usati con maggiore frequenza e la letteratura più recente sembra preferire, sia per le flogopiti, sia per le clintoniti, il primo metodo (STEVENS, 1946; FOSTER, 1960; RIMSAITE, 1967; FORBES, 1972; FORMAN et al., 1967 b; YODER e KUSHIRO, 1969; LE BEL, 1979; OLESCH, 1979; SEIFERT e SCHREYER, 1971; OLESCH e SEIFERT, 1976; ecc.) in base alla considerazione che, tenendo fisso il numero delle posizioni anioniche occupate, si introducono errori nella distribuzione delle ab-

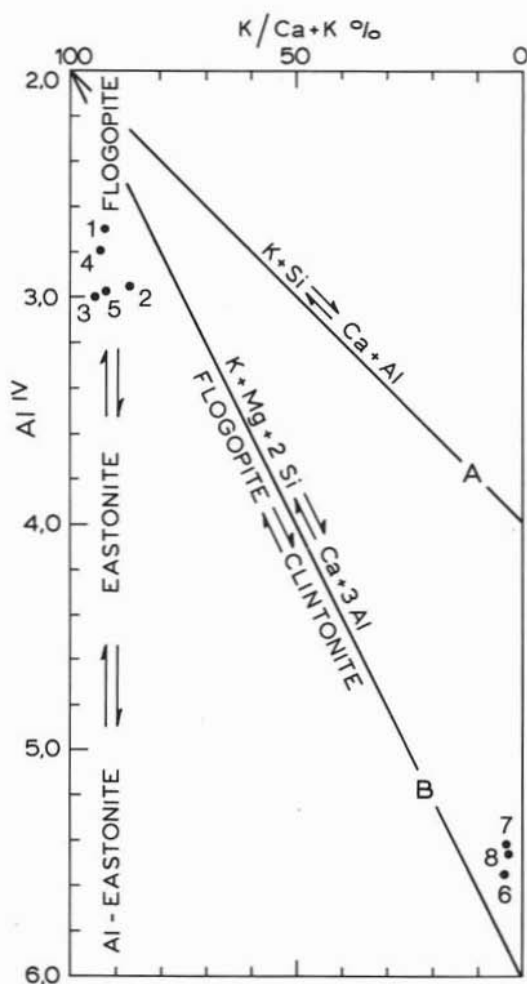


Fig. 5. — Diagramma secondo OLESCH (1979) esprime la relazione fra il rapporto degli ioni di interstrato  $K/(Ca+K)$  e Al coordinato tetraedricamente nelle flogopiti e clintoniti in esame. Il significato delle rette A e B è riportato nel testo.

bondanze dei cationi: l'influenza principale si ha infatti nella distribuzione di Al fra le posizioni tetraedriche ed ottaedriche, e di conseguenza nelle posizioni ottaedriche occupate, che risultano abbassate.

Le formule calcolate in base alle cariche anioniche = 44 sono riferite nella tabella 4<sup>(3)</sup>. Nei grafici di fig. 5, 6, 7, 8 si trasferiscono i dati principali di carattere cri-

stallochimico per le flogopiti, e rispettivamente per le clintoniti.

Da questi si desumono i seguenti rilievi:

1) il grafico di fig. 5 secondo OLESCH (1979) esprime le correlazioni tra serie flogopite-eastonite-Al eastonite (ordinata), serie flogopite-termine ipotetico di mica di calcio ( $CaMg_3Si_2Al$ ) (A), serie flogopite-clintonite (B); l'ascissa indica in percentuale il rapporto fra mole di miche di K e di Ca.

Le flogopiti tendono a composizioni eastonitiche: hanno infatti un rapporto Si/Al tetraedrico fra 1,66 e 1,96 (secondo HEWIT e WONES, 1975, il limite inferiore di tale rapporto nelle flogopiti di sintesi è prossimo a 1,30). Le clintoniti mostrano un valore di tale rapporto circa uguale a 0,45, che si inserisce bene nell'intervallo trovato per clintoniti sintetiche e che è uguale a 0,18-0,54 (OLESCH, 1975). Per le clintoniti naturali l'intervallo è più ristretto specie dalla parte del valore più basso. La solubilità della clintonite nella flogopite non supera i valori di 20 % e varia con la temperatura e la pressione (OLESCH, 1979). Per i nostri campioni si hanno percentuali di molecola di calcio nella flogopite tra 5 % e 12 %; le clintoniti invece presentano una capacità molto bassa a incamerare grossi ioni monovalenti nelle posizioni di interstrato<sup>(4)</sup>: si localizzano infatti tutti in prossimità dell'ascissa e lo spostamento (lungo questa linea) verso sinistra indica l'eccesso di  $Si^{IV}$  nei confronti del termine teorico.

Le sostituzioni nelle posizioni di interstrato si individuano anche nel diagramma di fig. 6: i termini potassici occupano nella figura un'area abbastanza estesa, specie sul lato che da K va verso Ca (il campo è ricavato dalla proiezione di 200 analisi di flogopiti; OLESCH, 1979); le clintoniti giacciono molto vicine al vertice Ca.

2) La relazione fra gli esacoordinati si rileva nel grafico secondo FOSTER (1960) di fig. 7. Le flogopiti rientrano tutte nell'area

valore teorico per O e (OH) nelle formule. Nel secondo caso, la formula calcolata rispetta sia l'equivalenza delle cariche, sia delle posizioni anioniche occupate.

<sup>(4)</sup> Merita una segnalazione a questo proposito, il sensibile impoverimento anche di Ba nelle clintoniti nei riguardi delle flogopiti.

<sup>(3)</sup> Nella tabella, assieme al valore calcolato dal dato analitico per (OH), si pone l'alternativa di un

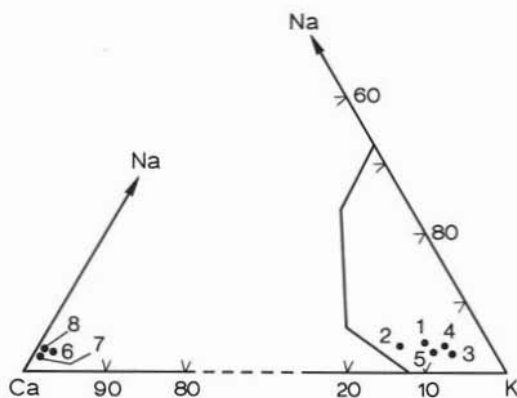


Fig. 6. — Diagramma Na-Ca-K. Relazione dei cationi di interstrato nelle flogopiti e clintoniti in esame. Nel grafico è definita l'area di concentrazione delle miche triottaedriche di potassio naturali (secondo OLESCH, 1979).

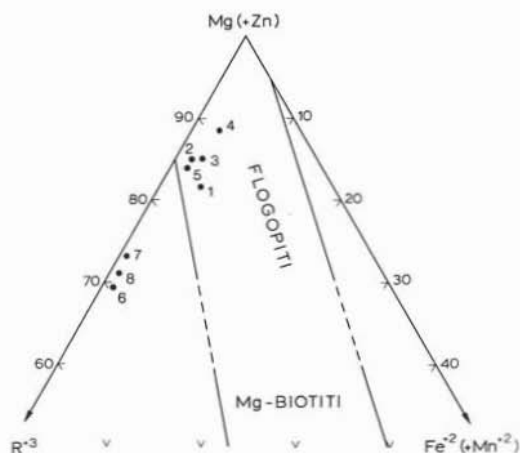


Fig. 7. — Diagramma Mg(+Zn)-R<sup>3+</sup>-Fe<sup>2+</sup>(+Mn<sup>2+</sup>). Relazione fra ioni esacoordinati nelle miche triottaedriche (da FOSTER, 1960).

definita dall'A. per questo intervallo di miscela, ma spostate verso la sinistra del campo (più ricche in R<sup>3+</sup>), dove si ha la più bassa frequenza di proiezioni; le clintoniti si distinguono nettamente dalle flogopiti (si trovano molto prossime al lato Mg-R<sup>3+</sup>) per il tenore più alto di R<sup>3+</sup>.

3) L'entità dell'occupazione ottaedrica è alta in entrambi i gruppi di minerali, più marcata tuttavia per le clintoniti. La soluzione solida tra termini diottaedrici e triottaedrici sembra definita negli intervalli 6,00-

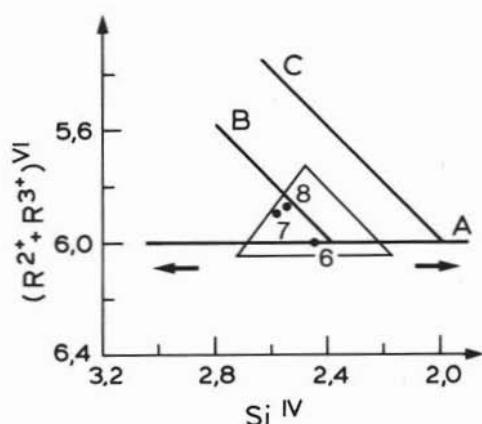


Fig. 8. — Relazione Si<sup>iv</sup>-(R<sup>2+</sup>+R<sup>3+</sup>)<sup>vi</sup> nelle clintoniti (OLESCH, 1975). La retta A esprime composizioni triottaedriche; le rette B e C, la deviazione delle composizioni triottaedriche verso termini diottaedrici. L'area triangolare, nella figura, definisce la modesta entità della deviazione nelle clintoniti naturali.

5,20 per le flogopiti (SEIFERT e SCHREYER, 1971) e fra 6,08 e 5,74 (OLESCH, 1975) per le clintoniti naturali. Per le clintoniti sintetiche l'intervallo è un po' più ampio (6,04-5,52; OLESCH, 1975).

Relativamente alle clintoniti, il grafico di fig. 8 secondo OLESCH (1975) esprime lo scostamento delle composizioni dalla triottaedricità in funzione della sostituzione di Al nelle posizioni tetraedriche. È un diagramma ricavato da esperienze di sintesi per composizioni all'interno del sistema CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Nel grafico la retta A esprime composizioni di soluzioni solide triottaedriche in cui lo schema di sostituzione è Mg<sup>vi</sup>+Si<sup>iv</sup> ⇌ Al<sup>vi</sup>+Al<sup>iv</sup>; le rette B e C che si dipartono da A rappresentano composizioni per le quali lo schema di sostituzione è 2Mg<sup>vi</sup>+Al<sup>iv</sup> ⇌ Al<sup>vi</sup>+Si<sup>iv</sup> e sono quindi di-triottaedriche. Il campo triangolare racchiude le proiezioni delle analisi di clintoniti naturali (va sottolineato che la casistica attualmente disponibile non è molto ampia): si può vedere che i nostri campioni cadono all'interno di questo triangolo e prossimi alla base, e che complessivamente le clintoniti hanno bassa diottaedricità.

#### ELEMENTI MINORI

Rispetto alla distribuzione degli elementi minori ed in traccia (tab. 3), flogopiti e clin-



toniti si differenziano nettamente.

Pur nelle diversità fra campione e campione:

1) le flogopiti sembrano favorire le sostituzioni nelle posizioni di interstrato: Ba, in particolare, e Rb si trovano concentrati, tanto da risultare significativi nella formula; nelle clintoniti invece il Ba si trova impoverito di un fattore intorno a 50 e Rb di un fattore di circa 20. Sr, viceversa, diadochico del Ca, si trova impoverito di un fattore prossimo a 3 nelle flogopiti nei confronti delle clintoniti.

2) V, Ni e Zr, fra gli elementi vicarianti nelle posizioni ottaedriche, sembrano preferire la struttura della clintonite; Zn, invece quella della flogopite.

3) Y, presente nelle flogopiti con valori costanti, è praticamente assente nelle clintoniti.

4) Cr e Cu hanno tenori molto variabili in entrambi i gruppi di minerali e sono forse più legati alla paragenesi che a motivi cristallografici.

5) Il campione 1, che è una flogopite in grandi lamine, ha composizione in elementi minori (soprattutto per Ti, Mn, Zn, Rb, Sr, Ca) differente da quella delle altre flogopiti; si tratta probabilmente di un termine geneticamente più tardivo.

Complessivamente, l'esiguo numero di campioni presi in esame e la mancanza di casistiche sistematiche analizzate dalla letteratura cui fare riferimento, non consente di stabilire delle correlazioni fra elementi maggiori e minori di carattere quantitativo.

Si trovano in bibliografia due soli lavori di tipo sistematico: uno di RIMSAITE (1967), che di un gruppo di 33 miche flogopitico-biotitiche riporta anche i dosaggi di alcuni elementi minori (Cr, Ni, Ba, Rb, Sr): i tenori degli elementi appaiono variabili in un intervallo molto ampio soprattutto in relazione a differenze genetiche. Un secondo studio (PETROVA, 1979), include, in un ampio contesto, gli intervalli di variazione di elementi minori in rocce carbonatiche di contatto e nei relativi minerali costituenti, fra cui le flogopiti. I dati trovati per le nostre miche si inseriscono bene negli intervalli rilevati dall'A.

## Conclusioni

I prodotti del termometamorfismo, tra le intrusioni mediotriassiche di Predazzo e dei Monzoni e le rocce della serie sedimentaria permotriassica (dalla formazione a Belleroophon del Permiano superiore fino agli strati di Raibl calcareo-dolomitici o calcareo-marnosi) sono parageneticamente assai vari, in relazione sia alla variabilità compositiva delle masse che si sono trovate a reagire, sia al grado metamorfico che rappresentano.

Studi stratigrafici e tettonici di entrambe le zone sono opera di VARDABASSO (1931, 1950) prima, di LEONARDI (1965) successivamente; studi petrografici si devono invece a LEISTNER (1976) che ha eseguito un'indagine sistematica della serie termometamorfica nella Valle delle Selle e a MASH (1977) che ha definito una cartografia zonale delle aureole metamorfiche limitatamente ai contatti dell'area dei Monzoni, riportando anche analisi chimiche dei precursori sedimentari relativi all'intera serie stratigrafica.

Gli eso- ed endoskarns da noi presi in esame costituiscono associazioni molto frequenti in entrambe le zone in esame e sono caratterizzati dalla presenza di una mica verde che nella maggior parte dei casi è flogopite, subordinatamente è clintonite.

Le condizioni giaciture e le caratteristiche petrografiche di questi skarns si trovano sinteticamente espresse in diversi lavori da noi pubblicati in precedenza (tra gli altri MORANDI, 1969; MINGUZZI et al., 1976-77 a, 1976-77 b).

Le paragenesi a mica (più raramente a brucite), coesistono giaciturealmente con altre paragenesi meno idrate (vesuviane o granato parzialmente idrati assieme a fasi francamente anidre), ma tutte caratterizzate da minerali portatori di Mg e con composizioni ricche in Al, nell'ambito delle serie di soluzione solida che rappresentano.

La mica verde (sia essa di potassio o di calcio) partecipa a paragenesi differenti (ma che dalla letteratura risultano tipiche per questi skarns) che rappresentano equilibri termodinamici comuni, sperimentalmente riprodotti, che interessano di preferenza due o tre fasi principali. Le fasi che costituiscono i differenti equilibri sono: forsterite, grossularia, vesuviana, melilite, monticellite, diopside, clorite, spinello, corindone e calcite.

Nelle diverse condizioni di equilibrio possono mutare anche notevolmente i rapporti quantitativi tra le fasi e soprattutto le composizioni delle singole soluzioni solide.

Relativamente alla mica, le variazioni compositive riguardano in particolare il tenore in alluminio e la sua distribuzione nelle posizioni tetraedriche ed ottaedriche, tanto che il rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  del fillosilicato può rendere ragione dell'associazione rappresentativa dell'equilibrio e dare indicazioni di temperatura di formazione. Le alte temperature, a differenza di quanto si verifica per altre fasi mineralogiche, tendono a ridurre la complessità compositiva e il tenore in alluminio (OLESCH e SEIFERT, 1976).

I campioni di flogopiti e di clintoniti da noi analizzati rappresentano associazioni paragenetiche qualitativamente simili, figurando fra i minerali più frequenti il pirosseno fassaitico, lo spinello, la calcite e subordinatamente la vesuviana. Nei rari campioni a clintoniti, tuttavia, le concentrazioni maggiori della mica si riscontrano dove la paragenesi è più semplice e data quasi esclusivamente da clintonite e spinello: in questo caso può tuttavia prevalere l'una o l'altro in porzioni diverse dello stesso campione e la composizione dello spinello è quella di un termine quasi puro di Al e Mg, come abbiamo verificato mediante un'analisi semiquantitativa eseguita in microsonda. Il rapporto Si/Al delle clintoniti esaminate è d'altronde coerente con l'associazione a due fasi (clint.<sub>s.s.</sub> + spinello) riprodotta sperimentalmente partendo da  $T$  di  $1050^\circ\text{C}$  e  $P$  di 2 Kb (OLESCH e SEIFERT, 1976).

Gli esami chimici, cristallografici, cristallografici, di comportamento termico e di assorbimento IR portano a rilevare caratteri comuni sia alle flogopiti, sia alle clintoniti: 1) l'alto coefficiente di  $\text{Al}^{IV}$  (anche nelle flogopiti questo coefficiente è elevato ed eccede i valori medi delle flogopiti riportati dalla letteratura); 2) il carattere francamente triot-taetrico; 3) la tendenza a disordine reticolare; 4) l'alto stato di idratazione (più marcato nelle flogopiti che nelle clintoniti).

Dal confronto con gli studi di sintesi emerge che le composizioni da noi verificate sono favorite da condizioni di temperatura sufficientemente elevate (non superiori a  $700^\circ\text{C}$ ) e variabili, basse pressioni totali (le pressioni di carico, al momento del termo-

metamorfismo nell'area dei Monzoni, sono state valutate da MASH, 1977, fra 250 e 500 bars), bassa pressione di  $\text{CO}_2$ .

Quest'ultima, originariamente elevata per effetto della decarbonatazione operata dal metamorfismo termico, può aver subito una decrescita mediante la diluizione operata da soluzioni metasomatiche ricche in  $\text{H}_2\text{O}$ , con conseguente stabilizzazione della clintonite (OLESCH e SEIFERT, 1976).

La formazione della clintonite è inoltre, e soprattutto, condizionata dalla composizione globale del sistema (rocce interessate al termometamorfismo e fase gassosa coesistente), potendo prodursi soltanto in un sistema ad  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alto ed  $\text{SiO}_2$  basso (il rapporto  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  delle clintoniti si approssima ad 1:2). D'altronde, negli ambienti genetici naturali, ad alto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  si associa generalmente alta  $\text{SiO}_2$ , per cui gli AA. (BIANCHI e HIEKE, 1946; KNOPF, 1953; STRUWE, 1958; BURNHAM, 1959; HARADA et al., 1965; OLESCH e SEIFERT, 1976; RICE, 1979; ULMER, 1982) sono favorevoli a sostenere che « ... clintonite will not form unless the bulk composition is changed through metasomatism. » (OLESCH e SEIFERT, 1976, pag. 311). Avvalora inoltre questa tesi il ritrovamento frequente di depositi minerali di origine metasomatica associati agli skarns a clintonite, come si osserva peraltro anche in queste aree.

La rarità della clintonite, qui come nelle altre aree di ritrovamento, è conseguenza quindi della difficoltà di raggiungere, sia pure attraverso atti metasomatici, le particolari condizioni compositive dei sistemi che possono originarle.

Riguardo alla geochimica di questi minerali, la composizione in elementi minori appare interessante, anche se con i dati disponibili non risulta per il momento possibile distinguere le motivazioni cristallografiche per la loro entrata nei reticoli, dalle disponibilità ambientali e dagli apporti metasomatici. Sarebbe auspicabile uno studio sistematico della geochimica delle rocce incassanti e dei prodotti di termometamorfismo visti in relazione alla distanza del contatto. Ci sembra tuttavia di dover rilevare una molto minor flessibilità cristallografica del reticolo della clintonite nei confronti di quello della flogopite.

*Ringraziamenti.* — Si ringrazia il Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, per l'uso delle apparecchiature del laboratorio di microsonda elettronica, che è stato istituito presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Modena affinché vi possano accedere ricercatori di discipline afferenti al Comitato 05. In particolare si ringrazia i Dottori BARGOSSÌ e CALANCI dell'Istituto di Mine-

ralogia e Petrografia di Bologna per l'esecuzione delle analisi.

Si ringraziano i Proff. FORESTI E. e RIVA DI S. SEVERINO L. per l'esecuzione e l'interpretazione degli spettrogrammi su cristallo singolo.

Ricerca condotta con il contributo finanziario del C.N.R. (contr. n. 82.026016.05).

## BIBLIOGRAFIA

- ANNESTEN H. e OLESCH M. (1978) - *Distribution of ferrous and ferric iron in clintonite and the Mössbauer characteristics of ferric iron in tetrahedral coordination*. Can. Miner., 16, 199-203.
- BAUER J.F. e SCLAR C.B. (1981) - *The « 10 Å phase » in the system MgO-SrO-H<sub>2</sub>O*. Amer. Miner., 66, 576-585.
- BIANCHI A. e HIEKE O. (1945) - *La xantofillite dell'Adamello meridionale*. Period. Miner., 15, 87-134.
- BURNHAM C.W. (1959) - *Contact metamorphism of magnesian limestones at Crestmore, California*. Bull. Geol. Soc. Am., 70, 879-920.
- DANA E.S. (1892) - *The system of Mineralogy*. Descriptive Mineralogy, J. Wiley e Sons, New York, 636-639.
- DEER W.A., HOWIE R.A. e ZUSSMAN J. (1962) - *Rock forming minerals*, Longmans, London, 3.
- EAKLE A.S. (1916) - *Xanthophyllite in crystalline limestone*. J. Wash. Acad. Sci., 6, 332-335.
- FARMER V.C. (1974) - *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society - Monograph, London.
- FARMER V.C., RUSSEL J.D., Mc HARDY W.J., NEWMAN A.C.D., AHLRICH J.L. e RIMSALTE J.Y.H. (1971) - *Evidence of loss of protons and octahedral iron from oxidized biotites and vermiculites*. Miner. Mag., 38, 121-137.
- FARMER V.C. e VELDE B. (1973) - *Effect of structural order and disorder on the infrared spectra of brittle micas*. Miner. Mag., 39, 282-288.
- FORBES W.C. (1972) - *An interpretation of the hydroxyl contents of biotites and muscovites*. Miner. Mag., 38, 712-720.
- FORMAN S.A. (1951) - *Xanthophyllite*. Amer. Miner., 36, 450-457.
- FORMAN S.A., KODAMA H. e MAXWELL J.A. (1967a) - *The trioctahedral brittle micas*. Amer. Miner., 52, 1122-1128.
- FORMAN S.A., KODAMA H. e SYDNEY ABBEY S. (1967b) - *A re-examination of xanthophyllite (clintonite) from the type locality*. Can. Miner., 9, 25-30.
- FOSTER M.D. (1960) - *Interpretation of the composition of trioctahedral micas*. Geol. Surv. Prof. Paper, 354-13, 1-49.
- HARADA K., KODAMA H. e SUDO T. (1965) - *New mineralogical data for xanthophyllite from Japan*. Can. Miner., 8, 255-262.
- HAZEN R.M. e BURNHAM C.W. (1973) - *The crystal structures of one-layer phlogopite and annite*. Amer. Miner., 58, 889-900.
- HENDRICKS S.B. (1939) - *Polymorphism of the micas*. Amer. Miner., 24, 729-771.
- HEWIT D.A. e WONES D.R. (1975) - *Physical properties of some synthetic Fe-Mg-Al trioctahedral biotites*. Amer. Miner., 60, 854-862.
- HINTZE C. (1897) - *Handbuch der Mineralogie*. Leipzig, Verlag von Veit, 2, 658-664.
- HOGARTH D.D., BROWN F.F. e PRITCHARD A.M. (1970) - *Biabsorption, Mössbauer spectra, and chemical investigation in five phlogopite samples from Quebec*. Can. Miner., 10, 710-722.
- KEARNS L.E. (1978) - *The Amity area Orange County, New York*. Miner. Record, 85-90.
- KNOPF A. (1953) - *Clintonite as a contact-metasomatic product of the Boulder batholith, Montana*. Amer. Miner., 38, 1113-1117.
- KOCH G. (1935) - *Chemische und physikalisch-optische Zusammenhänge innerhalb der Sprodglimergruppe*. Chem. Erde, 9, 453-463.
- LE BEL L. (1979) - *Micas magmatiques et hydrothermaux dans l'environnement du porphyre cuprifère de Cerro Verde-Santa Rosa, Pérou*. Bull. de Miner., 102, 35-41.
- LEISTNER H. (1976) - *Petrographische Untersuchungen in der Kontaktaureole des Monzonits im Gebiet von Monzoni*. Unveröffentl. Diplomarbeit, Univ. München.
- LEONARDI P. (1965) - *Tettonica e tetto-genesi delle Dolomiti*. Atti Acc. Naz. Lincei, 7, 1-212.
- MASCH L. (1977) - *Die Aureole des Monzoni - Intrusivkomplexes (Norditalien) - ein Modell progressiver Thermometamorphose Kieseliger Karbonate*. Habilitationsschrift, Univ. München, 1-118.
- MINGUZZI V., MORANDI N., NANNETTI M.C., PIRANI R. e POPPI L. (1976-77a) - *Mineralogy and geochemistry of the contact minerals in the Predazzo-Monzoni area. I: The fassaite (M.ti Monzoni)*. Miner. Petr. Acta, 21, 119-136.
- MINGUZZI V., MORANDI N., NANNETTI M.C., PIRANI R. e POPPI L. (1976-77b) - *Mineralogy and geochemistry of the contact minerals in the Predazzo-Monzoni area. II: The Predazzo fassaite and revision of the fassaite crystal-chemistry*. Miner. Petr. Acta, 21, 189-219.
- MORANDI N. (1969) - *Sull'artinite di Canzoccoli, Predazzo*. Miner. Petr. Acta, 15, 77-92.
- MORANDI N., NANNETTI M.C., PIRANI R. (1973) - *Mineralogia e geochimica della pegmatite del granito di Predazzo: 1) La mica di litio*. Miner. Petr. Acta, 19, 49-75.
- OHTA T., TAKEUCHI Y. e TAKEDA H. (1978) - *Structural study of brittle micas (II). Statistical*

- mode of stacking sequence in a valuevite crystal as deduced by computer simulation. *Miner. Journ. Jap.*, 9, 1-15.
- OLESCH M. (1975) - *Synthesis and solid solubility of trioctahedral brittle micas in the system CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*. *Amer. Miner.*, 60, 188-189.
- OLESCH M. (1979) - *Ca-bearing phlogopite: synthesis and solid solubility at high temperatures and pressures of 5 and 10 kilobars*. *Bull. Miner.*, 102, 14-20.
- OLESCH M. e SEIFERT F. (1976) - *Stability and phase relation of trioctahedral calcium brittle micas (Clintonite Group)*. *Journ. Petrol.*, 17, 291-314.
- PETROVA Z.I. (1979) - *Distribution regularities of trace elements in rocks and minerals of the ultrametamorphism zone*. In AHRENS L.M.: «Origin and distribution of the elements». Second Symposium - *Physic and chemistry of the earth.*, 2, 547-552. Pergamon Press.
- RICE J.M. (1979) - *Petrology of clintonite-bearing marbles in the Boulder aureole, Montana*. *Amer. Miner.*, 64, 519-526.
- RIMSAITE J.H.Y. (1967) - *Studies of rock-forming micas*. *Geol. Surv. of Canada*, 149, 1-82.
- ROBERT J.L. (1976) - *Pblogopite solid solutions in the system K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*. *Chem. Geol.*, 17, 195-212.
- SANERO E. (1940) - *La struttura della xantofillite*. *Period. Miner.*, Roma, 11, 53-77.
- SEIFERT F. e SCHREYER W. (1971) - *Synthesis and stability of micas in the system K<sub>2</sub>O-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and their relations to phlogopite*. *Contr. Miner. and Petrol.*, 30, 196-215.
- SHEDLOCK R.J. ed ESSENE E.J. (1979) - *Mineralogy and Petrology of a tectite near Helena, Montana*. *Journ. Petrol.*, 20, 72-97.
- SMITH J.V. e YODER H.S. (1956) - *Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs*. *Miner. Mag.*, 31, 209-235.
- STEINFINK H. (1962) - *Crystal structure of a trioctahedral mica: phlogopite*. *Amer. Miner.*, 47, 886-896.
- STEVENS R.E. (1946) - *A sistem for calculating analyses of micas and related minerals to end members*. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 950, 101-119.
- STEVENSON R.Y. e BECK C.W. (1965) - *Xanthophyllite from the Tobacco Root Mountains, Montana*. *Miner. Soc. Amer.*, 50, 292-293.
- STRUWE M. (1958) - *Data on the mineralogy and petrology of the dolomite-bearing northern contact zone of the Quérigut granite, French Pyrenees*. *Leid. Geol. Med.*, 22, 235-349.
- TAKEUCHI Y. e SADANAGA R. (1966) - *Structural studies of brittle micas. (1) The crystal structure of xanthophyllite refined*. *Miner. Journ. Jap.*, 4, 424-437.
- TSCHERMAK G. e SIPÖCZ L. (1879) - *Die Clintonitgruppe*. *Zeit. Kryst.*, 3, 496-515.
- ULMER P. (1982) - *Monticellite-clintonite bearing assemblages at the southern border of the Adamello-Massif*. *Rend. Soc. It. Miner. e Petrogr.*, 38 (2), 617-628.
- VARDABASSO S. (1931) - *Ricerche geologiche sopra il territorio eruttivo di Predazzo e Monzoni nelle Dolomiti del Trentino*. *Mem. Ist. Geol. Univ. Padova*, 11, Atlante Petrografico.
- VARDABASSO S. (1950) - *Sguardo alla geologia di Predazzo*. *Mem. Ist. Geol. Univ. Padova*, 16, 1-18.
- VEDDER V. (1964) - *Correlations between infrared spectrum and chemical composition of mica*. *Amer. Miner.*, 49, 736-768.
- VELDE B. (1979) - *Cation apical oxigen vibrations in mica tetrahedra*. *Bull. Miner.*, 102, 33-34.
- WONES D.R. (1967) - *A low pressure investigation of the stability of phlogopite*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 2248-2253.
- YODER H.S. e EUGSTER H.P. (1954) - *Phlogopite synthesis and stability range*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 6, 157-185.
- YODER H.S. e EUGSTER H.P. (1955) - *Synthetic and natural muscovites*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 8, 225-280.
- YODER H.S. e KUSHIRO (1969) - *Melting of a hydrous phase: phlogopite*. *Amer. Journ. Sci.*, 267, 558-582.
- ZUSSMAN J. (1979) - *The crystal chemistry of the micas*. *Bull. Miner.*, 102, 5-13.