
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARINO MARTINI

Contributo alla conoscenza della geochimica del fluoro: dosaggio del fluoro nelle ignimbriti del Trentino-Alto Adige

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 36 (1964), n.3, p. 400–417.*
Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1964_8_36_3_400_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Geochimica. — *Contributo alla conoscenza della geochimica del fluoro: dosaggio del fluoro nelle ignimbriti del Trentino-Alto Adige* (*).

Nota di MARINO MARTINI, presentata (**) dal Socio G. CAROBBI.

La conoscenza della geochimica del fluoro, elemento decisamente litofilo, presenta molte lacune, in particolare sono molto scarse le nostre conoscenze sulla distribuzione del fluoro nei minerali delle rocce silicate, dove normalmente è un sostituito isomorfogeno dell'ossidrilico; infatti il raggio ionico del fluoro (1,33 Å), mentre si discosta da quello degli altri alogeni (Cl^- 1,80 Å; Br^- 1,96 Å; I^- 2,20 Å) è assai simile a quello di OH^- (1,40-1,60 Å) e di O^{2-} (1,32 Å).

La stima dell'abbondanza media di questo elemento sulla crosta terrestre oscilla fra le 800 ppm e le 300 ppm, come risulta dai seguenti dati: Clarke e Washington (1924) e Vinogradov (1949) 300 ppm; Shepherd (1940) 400 ppm; Rankama e Sahama (1955) e Wasserstein (1947) 500-800 ppm; Koritnig (1950) 700 ppm; Fersman (1934) 800 ppm. Citiamo alcuni dei più facilmente accessibili fra i dati esistenti sull'abbondanza del fluoro nei vari tipi di rocce magmatiche, ma solo per dare un'idea della variabilità dei dati stessi e senza voler fare con questo una revisione della letteratura.

Granito	500 ppm	Tröger (1934)	Liparite	280 ppm	Correns (1957)
	240 ppm	Simonen (1949)		600 ppm	Comucci e Mazzi (1957)
	860 ppm	Koritnig (1950)		750 ppm	Koritnig (1950)
	930 ppm	Correns (1957)			
Greisen	20400 ppm	Koritnig (1950)			
Rapakivi	2300-3600 ppm	Sahama			
	3600 ppm	Correns (1957)			
Granodiorite	200 ppm	Tröger (1934)			
	880 ppm	Correns (1957)			
	660 ppm	Koritnig (1950)			
Tonalite	340 ppm	Koritnig (1950)			
Sienite	600 ppm	Tröger (1934)	Trachite	830 ppm	Koritnig (1950)
	1060 ppm	Koritnig (1950)			
	1310 ppm	Correns (1957)			
Monzonite	1000 ppm	Tröger (1954)			
Diorite	200 ppm	Tröger (1934)	Andesite	100 ppm	Shepherd (1940)
				360 ppm	Correns (1957)
				390 ppm	Koritnig (1950)
				620 ppm	

(*) Lavoro eseguito nel Centro di Geochimica del CNR presso l'Istituto di mineralogia della Università di Firenze.

(**) Nella seduta del 14 marzo 1964.

Sienite

nefelinica	800 ppm	Tröger (1934)	Fonolite	860 ppm	Koritnig (1950)
	1190 ppm	Koritnig (1950)		2070 ppm	Shepherd (1940)
	1310 ppm	Correns (1957)			
Gabbro	300 ppm	Tröger (1934)	Basalto	100 ppm	Shepherd (1940)
	310 ppm	Koritnig (1950)		415 ppm	Correns (1957)
	330 ppm	Correns (1957)		500 ppm	Comucci e Mazzi (1957)
	400 ppm	Koritnig (1950)		800 ppm	Koritnig (1950)
			Anortosite	} 100 ppm	Tröger (1934)
			Peridotite		
			Pirossenite		
			Anfibolite	3000 ppm	Tröger (1934)
			Ossidiana	700 ppm	Shepherd (1940)
			Cenere vulcanica (Alaska)	430 ppm	Shepherd (1940)
			Vulcaniti del Katmai	200 ppm	Shepherd (1940)
			Tufo diabasico	270 ppm	Koritnig (1950)

La concentrazione del fluoro aumenta nel corso della evoluzione magmatica; le rocce pegmatitiche hanno maggior contenuto in fluoro della corrispondente roccia ortomagmatica; il massimo si raggiunge nei graniti della serie alcalina (rapakivi) e nei greisen.

Tutto ciò è in accordo col fatto che nei residui della cristallizzazione magmatica, e quindi nelle emanazioni vulcaniche, si ritrovano grandi quantità di F.

In diversi prodotti fumarolici del Vesuvio sono stati riscontrati oltre che i fluosilicati di sodio, potassio e ammonio (malladrite, hieratite e criptolite) anche i fluoborati alcalini (avogadrite e ferruccite) ed alcuni fluoruri. La hieratite è stata trovata anche a Vulcano (Lipari).

Il principale distributore del fluoro nelle rocce è l'apatite, quasi sempre presente come minerale accessorio, con contenuti varianti dal 3 al 3,5 % in peso di fluoro; la biotite, presente soprattutto nelle rocce acide, ha contenuti medi di 0,40-0,50 % F con rari massimi di 4,5 %; comportamento simile alla biotite hanno il topazio e la fluorite, presenti solo in alcune rocce acide; essi portano un notevole contributo con il 18 % ed il 47 % in fluoro rispettivamente; caratteristiche analoghe hanno le miche zinnwaldite e lepidolite. Dati assai scarsi si hanno sui contenuti degli anfiboli, dei pirosseni e della tormalina; per gli anfiboli i dati disponibili riguardano l'orneblenda e danno un contenuto in fluoro dello 0,50 %.

Le analisi di Koritnig [8] hanno dimostrato che nelle rocce acide il minerale che dà maggiore contributo al tenore totale di fluoro è la biotite.

Nelle rocce sedimentarie si ha un contenuto minore di fluoro. Per esempio, Shepherd indica in meno di 300 ppm il fluoro nei sedimenti, contro 400 ppm per il tenore medio nella crosta terrestre; Koritnig ottiene 650 ppm nei sedimenti, contro 700 ppm nelle rocce eruttive. Nelle rocce sedimentarie

i minerali che contengono questo elemento in maggior misura sono ancora l'apatite, ovunque presente, con i tenori già accennati per le rocce magmatiche, la fluorite, in quantità più scarse ma con tenori del 47 % in F, e la muscovite, con contenuto dello 0,40 %.

Nelle acque marine a normale grado di salinità si ha un contenuto di 1,4 ppm [5]. Secondo Koritnig, le evaporiti possono contenere fino ad 800 ppm F.

Il fluoro circola agevolmente, sia pure in determinate condizioni. Per esempio, in condizioni superficiali viene facilmente spostato dall'ione ossidrile, che lo sostituisce nei minerali. I fluoruri degli elementi comuni sono d'altra parte abbastanza solubili; il meno solubile è il CaF_2 . D'accordo con ciò la precipitazione di fluorite rappresenta il limite alla solubilità ed alla circolazione di fluoro nelle acque superficiali.

L'assorbimento nei silicati e fosfati è invece il fattore principale, che controlla la ripartizione del F tra minerali delle rocce e soluzioni naturali. Anche in questi processi la distribuzione del fluoro è molto soggetta all'effetto del pH delle soluzioni naturali, a causa dello scambio con l' OH^- .

La possibilità di formazione di molecole come HF, SiF_4 , BF_3 , AlF_3 e degli ioni derivati, appare invece più importante rispetto alle altre proprietà dell'ione F^- , quando si considerano condizioni di alta temperatura e soluzioni acide. Nonostante tali reazioni, in complesso nel processo magmatico il fluoro, rappresentato dallo ione F^- o dalla molecola HF, è più litofilo, e cioè meno mobile, dell'idrogeno, rappresentato dall'acqua e dall'ossidrile.

Ricapitolando, nel corso del ciclo geologico della materia (erosione, alterazione, sedimentazione, metamorfismo, palingenesi ed orogenesi, e così via) il fluoro è spostato facilmente, nell'ambiente superficiale dell'alterazione, e si fissa quasi tutto nei sedimenti marini.

Nelle condizioni vulcaniche e, sembrerebbe, idrotermali, esso viene mobilizzato facilmente sebbene con meccanismi chimici del tutto diversi. Negli equilibri magmatici tuttavia, rispetto all'idrogeno, è arricchito nei minerali.

Un calcolo attento della distribuzione e del bilancio geochimico del fluoro mostra un eccesso di questo elemento nei termini « magmatici » di tale bilancio. Ciò indica, anzitutto, che il fluoro delle esalazioni vulcaniche è quasi sicuramente originato dalla mobilizzazione diagenetica e metamorfica e non dalla degassazione e differenziazione dal magma primitivo.

Da quanto è stato esposto risulta la necessità di ulteriori indagini nel campo della geochimica del fluoro e prima di passare a ricerche sui singoli minerali delle rocce sembra opportuno aumentare le nostre conoscenze sulla diffusione del fluoro sulla crosta terrestre.

Il caso del fluoro è particolarmente critico nello stabilire l'esistenza e la natura dei cicli geochimici dei vari elementi perché l'arricchimento nei prodotti magmatici, messo in evidenza dalla discordanza del bilancio del fluoro, non ammette le spiegazioni possibili nel caso di arricchimento nei prodotti « sedimentari ».

Poiché le differenze sono piccole, diviene importante migliorare la conoscenza sistematica dell'abbondanza del fluoro nelle diverse rocce.

Inoltre, ogni miglioramento della conoscenza dei processi di migrazione del fluoro fra i materiali magmatici aiuta a comprendere l'altro aspetto del fenomeno, cioè il meccanismo e le condizioni chimiche attraverso cui il ciclo si attua.

Lo studio del tenore di fluoro delle ignimbriti tocca tutti e due questi aspetti del problema.

Infatti alcuni dati non ancora pubblicati sulle ignimbriti toscane sembrano mostrare che il tenore di fluoro in questo tipo di rocce (circa 1700 ppm) è assai più elevato che nei corrispondenti graniti (800 ppm). Si può sospettare che un simile arricchimento di fluoro, sia, tutto o in parte, collegato alla formazione del magma granitico idrato. La genesi delle ignimbriti infatti, sarebbe legata alla migrazione dell'acqua verso ed in seno ai fusi magmatici. Il fluoro, sostituyente abituale dell'ossidrilico e capace di formare la molecola HF analoga ad H_2O , parteciperebbe a tale migrazione e sembra logico ritenere gli studi su questo tipo di rocce come molto promettenti ai fini di una più approfondita conoscenza del comportamento del fluoro durante i processi magmatici.

Il confronto tra le rocce toscane citate e la parte superiore della formazione effusiva dell'Alto Adige, ritenuta di genesi analoga, si prospettava quindi interessante. Per tutte queste ragioni è stato effettuato il dosaggio del fluoro in 90 campioni di ignimbriti altoatesine, ed i risultati vengono descritti in questo lavoro.

PARTE SPERIMENTALE.

1) *Descrizione dei campioni analizzati.*

L'imponente sistema effusivo del Trentino-Alto Adige ha costituito fin dal secolo passato un interessante argomento di studio, e molti sono i lavori pubblicati a riguardo della « piattaforma porfirica atesina ».

I lavori più recenti dal punto di vista geologico permettono di precisare le condizioni di giacitura del sistema, che si presenta sovrastante a due altri tipi di precedenti formazioni:

- 1) imbasamento cristallino composto di varie facies filladiche, interessate da metamorfismo regionale di epizona, le quali vengono fatte risalire al pre-cambriano
- 2) conglomerato trasgressivo di ciottoli quarzosi, da attribuirsi all'inizio del sedimentario post-ercinico, contenente già nelle sue parti superiori elementi delle rocce effusive successive.

Il complesso effusivo porfirico, con strati basali tufacei, occupa un'estensione di circa 1000 Km², allungata in senso Nord-Sud dai pressi di Merano fino a Trento, ed ha una potenza di varia entità aggirantesi comunque sulla media di 600 m. Mittempergher [10] in base a considerazioni di carattere chimico-petrografico assai recenti distingue succedentisi nel tempo:

- a) trachiandesiti, derivanti da magma sintetico e gassato, come dimostra la contemporanea spiccata attività piroclastica;
- b) quarzo latiti, come stadio di ulteriore assimilazione di rocce acide, accompagnate da prodotti di manifestazioni esplosive;
- c) ignimbriti di tipo quarzo latitico;

d) ignimbriti di tipo riolitico; la spinta evoluzione in senso acido che conduce a questo tipo magmatico sarebbe dovuta all'abbassamento della temperatura successivo alla eruzione delle ignimbriti quarzolatitiche; la temperatura avrebbe raggiunto valori simili a quelli che si hanno nella fase pegmatitica. Ad una tale temperatura l'assimilazione dei feldspati, che hanno basso punto di fusione, è selettiva.

Il suddetto Autore è giunto a tali conclusioni attraverso lo studio di una serie ottenuta campionando sul versante idrografico sinistro della Val d'Isarco, avendo come direttrice la strada che porta da Ponte Gardena a Castelrotto.

Anche io ho potuto utilizzare tale campionatura, i cui termini si succedono ad intervalli di 5 metri nella serie, mantenendo la medesima numerazione⁽¹⁾.

In considerazione del problema che mi ero proposto, ho prescelto per l'analisi i campioni di ignimbriti. Questo tipo di rocce, sempre secondo il medesimo Autore, si presenta, nella serie sopradescritta, fra i tipi quarzolatitici ed i tipi riolitici della parte superiore.

Ho quindi analizzato complessivamente 90 campioni, che provengono dalla porzione superiore dell'intera serie effusiva, quella appunto costituita dalle lave di tipo ignimbritico. Essi corrispondono ad uno spessore di circa 400 metri.

II) Generalità sui metodi di analisi.

Sostanzialmente i metodi di analisi moderni sperimentati dai vari ricercatori per la determinazione del fluoro nelle rocce sono quello spettrografico e quello chimico, il quale, dopo il preventivo attacco del campione per ottenere lo ione F^- in soluzione, prevede due diverse procedure di dosaggio, colorimetrica e volumetrica.

Il metodo spettrografico è basato sulla misura dell'intensità di una o più componenti della banda del CaF a $529 m\mu$ [1]. Un certo grado di standardizzazione può essere ottenuto riferendo tale intensità a quella del fondo spettrale continuo. In queste condizioni l'errore analitico che risulta dai nostri dati sperimentali è di circa il $20 \div 30\%$ (coefficiente di variazione).

La determinazione del fluoro per via chimica raggiunge una precisione superiore, sia che l'apprezzamento dello ione F^- presente in soluzione avvenga per via volumetrica che colorimetrica.

Per l'analisi in serie però il metodo chimico è poco indicato perché una buona separazione quantitativa del F richiede un tempo notevolmente lungo. Perciò, mentre i metodi di determinazione chimica del F^- in soluzione sono rapidi e più precisi del metodo spettrografico, le procedure chimiche per determinare il fluoro nelle rocce non sono così vantaggiose, nel loro insieme.

L'errore standard delle singole determinazioni chimiche è di circa 5 volte più piccolo dell'errore delle singole determinazioni spettrografiche (varianza circa $1/10$).

Il tempo di esecuzione delle analisi spettrografiche è dalle 5 alle 10 volte minore. Posto uguale ad 1 il tempo medio richiesto per la determinazione chimica si ha che per ottenere un valore incerto al $30 \div 15\%$ il metodo spettrografico richiede un tempo uguale ad $1/3 \div 1/2$; per precisione dell' 11% il tempo richiesto è $1/2 \div 4/5$; per incertezza dell' 8% o inferiore la durata è $2/3 \div 1$.

Da cui si vede che dove sono richieste moderate precisioni (errore maggiore del 10%) il metodo spettrografico specialmente per grandi serie è più rapido, mentre, dove la precisione richiesta è maggiore (errore minore del 10%), è conveniente il metodo chimico, specialmente per piccole serie.

Perciò si è giunti alla conclusione che per lunghe serie di determinazioni è conveniente usare il metodo spettrografico, effettuando poi un numero ridotto di controlli per via chimica, che, per esempio, consentano di apportare eventuali correzioni degli effetti sistematici.

(1) Ringrazio il dott. Mittempergher per avere messo a mia disposizione i campioni di rocce oggetto di questo studio.

1) DOSAGGIO SPETTROGRAFICO.

Elettrodi. - Si sono usati elettrodi di grafite delle marche National (tipo Cat. No L 4309) e Ringsdorff (tipo RW 1 Extra). Negli elettrodi sono sistemate compresse di 25 mg, a forma di disco, composte di polvere di campione, CaCO_3 e grafite nelle proporzioni 1 : 1 : 2 previamente omogeneizzati in mortaio di agata. La compressa è perforata per permettere la libera circolazione dei gas.

Condizioni di ripresa. - Le riprese sono state fatte con spettrografo Hilger E 742 a prisma di vetro, nelle seguenti condizioni di lavoro:

Illuminazione: Immagine dell'arco ingrandita $\times 2$ sul diaframma intermedio (5 mm). Filtro a 3 gradi di trasparenza su lente F 100 mm. Apertura di fenditura 25 micron. Campo spettrale 4300-7500 Å. Diaframma sulla lastra altezza 6 mm.

Eccitazione: Arco continuo, tensione 220 V. Innesco mediante scintilla alta frequenza.

Esposizione: 1' con 15'' di prearco a 3 amp. Il campione funziona da anodo.

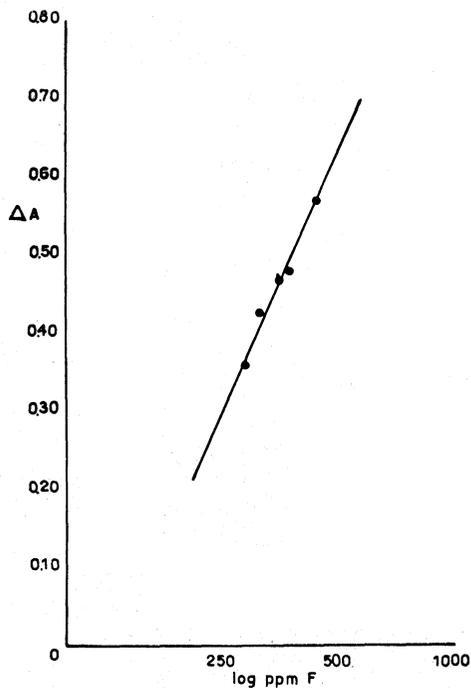


Fig. 1.

Utilizzazione degli spettri.

Lastra: Ferrania ultracontrasto orto 9×12 .

Sviluppo: Secondo la prescrizione Kodak, D 19, durata 8' a 18°C.

Arresto: 2' in soluzione debolmente acetica.

Fissaggio: secondo la prescrizione Kodak, F 5. 15' a 18°C.

Le misure fotometriche sulle lastre sono state effettuate sia con il doppio proiettore di spettri, munito di fotometro, della «Optica», che con il fotometro Zeiss, ambedue muniti di galvanometro a specchio.

I valori del tenore di F da attribuire ad ogni singolo campione si ricavano interpolando le corrispondenti letture fotometriche espresse come densità su una curva di calibrazione costruita utilizzando degli standards naturali a titolo noto di F ripresi insieme ai campioni da analizzare. In fig. 1 e in Tabella I è mostrato un esempio.

TABELLA I.

N° Campione	Log intensità banda	Log intensità fondo	ΔA	ppm F
79	1,84	1,36	0,48	364
83	1,57	1,08	0,49	372
86	1,83	1,43	0,40	302
91	1,62	1,18	0,44	330
94	1,76	1,28	0,48	364
99	1,66	1,30	0,36	280
102	1,67	1,20	0,47	355
107	1,73	1,30	0,43	325
110	1,73	1,30	0,43	325
115	1,68	1,23	0,45	340
119	1,80	1,30	0,50	380
125	1,81	1,30	0,51	390
128	1,69	1,25	0,44	330
131	1,86	1,34	0,52	400
134 A	1,91	1,45	0,46	350
Standard 300 ppm	1,66	1,30	0,36	
315 ppm	1,73	1,30	0,43	
360 ppm	1,67	1,20	0,47	
370 ppm	1,84	1,36	0,48	
450 ppm	2,07	1,50	0,57	

Nota. — Gli standards sono registrati in realtà seguendo una distribuzione delle riprese, nella quale le riprese degli standards sono intercalate fra quelle dei campioni e le riprese dei campioni (in diverse repliche) sono distribuite a caso per evitare trends sistematici degli errori secondo l'ordine dei campioni.

Per dare un'idea approssimativa della sensibilità del metodo e della « risposta » fotografica alle concentrazioni di fluoro, nelle condizioni di lavoro da noi adottate, nella fig. 2 per confronto sono riportate la curva ottenuta utilizzando standards artificiali composti di miscela di fluorite e quarzo, e la curva costruita mediante standards naturali (campioni di ignimbriti accuratamente analizzati per via chimica). Le diverse condizioni di legame nelle quali si trova lo ione F^- nei due casi rendono conto della diversa risposta fotografica messa in luce dalle due curve.

Per la determinazione dei tenori in fluoro delle rocce analizzate si è preso in considerazione la curva ottenuta mediante gli standards naturali.

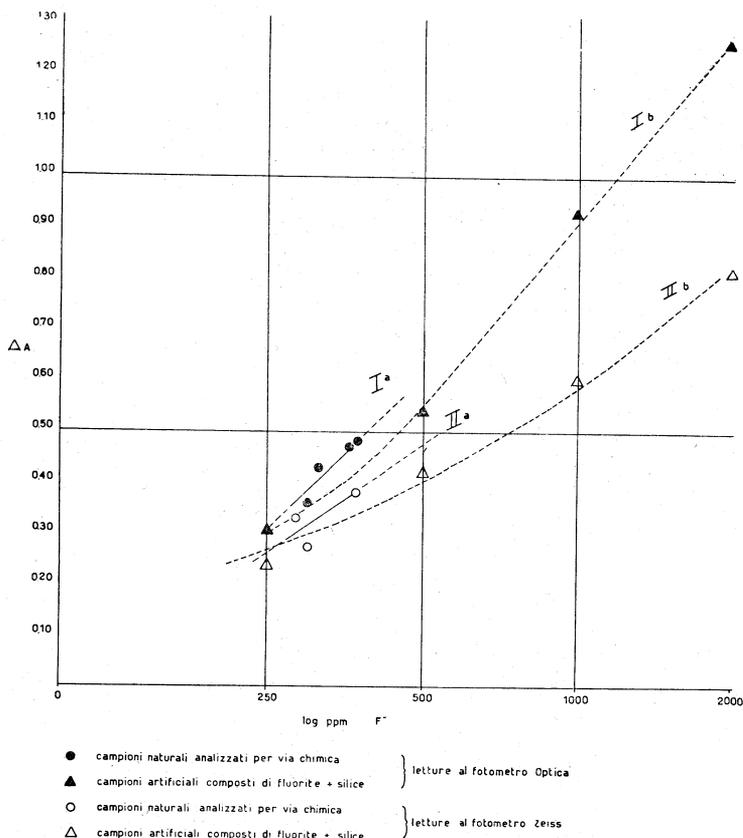


Fig. 2.

2) DOSAGGIO DEL FLUORO PER VIA CHIMICA COLORIMETRICA.

a) *S e p a r a z i o n e.* - Per effettuare il dosaggio del F per via colorimetrica si fondono 100 mg di campione con 1 gr di carbonato di sodio e potassio, si riprende il fuso con acqua distillata, si aggiungono 200 mg di carbonato ammonico lasciando riposare per circa quattro giorni; in tal modo si insolubilizza completamente la silice, che viene successivamente allontanata mediante centrifugazione. È importante curare l'allontanamento della silice perché la sua presenza impedisce il completo recupero del fluoro mediante distillazione.

Il liquido residuo della centrifugazione viene portato in distillatore, costituito essenzialmente da un pallone di tipo Kjeldahl in pyrex munito di refrigerante; in presenza di acido solforico concentrato si ha distillazione di HF che viene raccolto in soluzione alcalina.

Dei tentativi tendenti a ridurre il periodo necessario per la eliminazione della silice, consistenti essenzialmente in una distillazione preliminare del fuso, in presenza di H_2SO_4 , fino ai fumi bianchi, non hanno dato la ripetibilità sperata, pur consentendo spesso un recupero quantitativo del fluoro, e sono stati quindi senza seguito.

b) *D e t e r m i n a z i o n e c o l o r i m e t r i c a.* - Il metodo da me impiegato utilizza il composto dell'alizarin-complexone (1:2 - diidrossiantrachinonil-3-metilamina-N: N-acido diacetico) con i lantanidi [6].

A 10 ml del campione in esame si aggiungono 5 ml del reattivo suddetto, 0,2 ml di CH_3COOH 6M. Dopo circa 20' si effettuano le misure con spettrofotometro UNICAM SP 600 con lunghezza d'onda di 620 $m\mu$.

I dati delle letture si interpolano su una scala costruita utilizzando soluzioni standard di composizioni simili a quelle dei distillati (soluzione di solfati). I termini di scala usati sono 0, 5, 10, 15, 20 gamma F.

In fig. 3 è riportato l'andamento della curva di taratura in questo tipo di determinazioni. La determinazione chimica nel suo complesso comporta un errore superiore a quello derivante dalla sola determinazione colorimetrica. Sperimentalmente, per mezzo di prove ripetute su standard a titolo noto, l'errore standard globale è risultato dell'8 %.

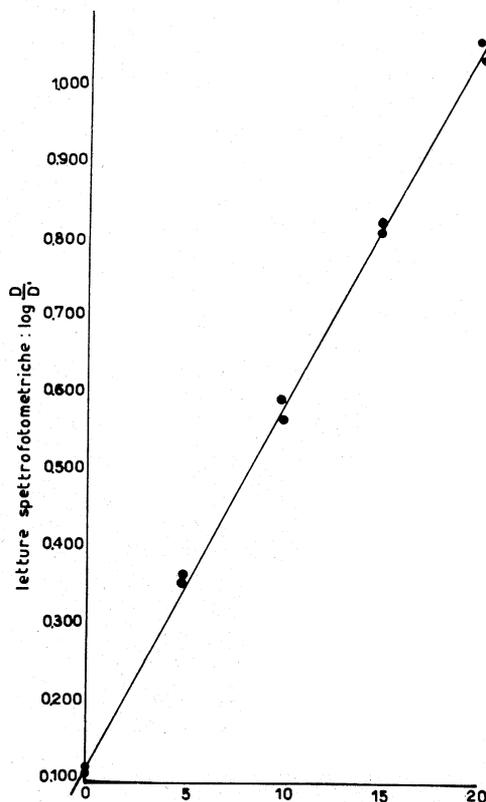


Fig. 3.

3) DETERMINAZIONE DI FERRO E MAGNESIO.

Per la determinazione del contenuto in Fe e Mg della frazione biotitica dei campioni si è preceduto come segue:

- arricchimento del minerale mediante elettromagnete Frantz;
 - separazione dei cristallini di biotite al microscopio binoculare;
 - attacco in crogioli di platino di 4 mg di campione, con fluoruro ammonico;
 - ripresa del residuo con acido perclorico, evaporazione quasi a secco e diluizione a 25 ml;
- si sono prelevate due aliquote per le titolazioni separate di Fe ed Mg:
- Ferro - Colorimetria a 508 $m\mu$ con ortofenantrolina
 - Magnesio - Estrazione dei metalli interferenti con ossichinolina, secondo Riley, e volumetria con EDTA.

Ho tentato di farmi un'idea dei rapporti quantitativi fra il contenuto in fluoro attuale delle rocce, risultato dall'analisi, e quello originario. Il con-

tenuto di fluoro avrebbe potuto infatti mutare nel corso dei processi di alterazione constatati dal Mittempergher. Dal già citato lavoro dello stesso autore risulta che l'unico minerale femico, e fluorifero, della roccia è la biotite. Ho stabilito con l'analisi il rapporto $F/Fe + Mg$ nella biotite degli stessi campioni di roccia analizzati per F. Utilizzando quindi i dati relativi a $Fe + Mg$ forniti dalle analisi totali della roccia, riportate nel lavoro suddetto, sono risalito al contenuto teorico di F della roccia fresca, corrispondente alla biotite della norma, servendomi del rapporto $F/Fe + Mg$ trovato per i cristalli di biotite da me separati: chiamerò « tenore originario secondo la norma » e, più brevemente, « originario », questo contenuto teorico di fluoro. Tale procedimento mi è sembrato sufficientemente ortodosso in vista delle considerazioni che possiamo trarne.

Il calcolo è fondato sulla assunzione che la biotite normativa calcolata dal ferro e dal magnesio totali rappresenti la biotite realmente formatasi nella roccia, ma successivamente demolita dall'alterazione esogena e termale. Questa assunzione è giustificata da parecchie considerazioni.

La prima, di ordine generale, è la posizione della biotite nella serie di Bowen. Nelle rocce considerate, l'ortoclasio, che segue nettamente la biotite in questa serie, è in stato di avanzata cristallizzazione. Perciò è lecito assumere che i femici fossero ormai stati sottratti al fuso magmatico al momento in cui è avvenuta l'eruzione. Inoltre, ai fini del presente calcolo, questa condizione non è del tutto essenziale. Infatti, anche se i femici attualmente non contenuti nella biotite non provenissero dall'alterazione di questa, essi corrisponderebbero a biotite mai cristallizzata dal magma, a biotite *virtuale*. Il fluoro originario corrispondente rappresenta quello che sarebbe rimasto nella roccia, a cristallizzazione avvenuta, e poco importa se esso sia stato perduto nel degassamento della lava, nell'alterazione del vetro e nell'alterazione della biotite. È, in fondo, un modo per ottenere una grandezza comparabile fra campioni diversi.

L'unica alternativa realmente diversa è che la biotite sia precipitata consumando tutto il fluoro e l'acqua disponibili. Non sarebbe rimasto fluoro nel vetro, la quantità di biotite formatasi in ogni campione corrisponderebbe alla disponibilità di volatili, anziché di femici, ed i femici contenuti nella roccia al di fuori della biotite non corrisponderebbe ad alcun reale o possibile tenore di fluoro.

Ma ciò è assai poco plausibile. Il sistema si doveva comportare come aperto per gli elementi mobili fluoro e idrogeno. L'analisi del vetro di rocce fresche del medesimo tipo risolverà la questione. Lo studio della distribuzione del fluoro nella mica e nel vetro delle rocce più fresche, nel nostro caso nelle vulcaniti tardo terziarie toscane, risulterà essenziale da tutti i punti di vista.

Ciò tuttavia è al di fuori dei limiti di questo lavoro. Si può dunque concludere che il calcolo del fluoro originario è molto probabilmente errato per difetto: infatti esso può corrispondere al più al fluoro totale del magma, e probabilmente rimane in realtà trascurato il fluoro contenuto nel residuo della cristallizzazione della biotite.

Il fluoro originario così stimato può essere errato per effetto di arricchimento e impoverimento in ferro e magnesio nella roccia.

Tra i sei campioni esaminati più in dettaglio, poiché ne era già nota l'analisi completa, per uno (112) vi è traccia evidente dell'allontanamento del ferro ferrico e forse di alluminio, con apporto di P_2O_5 ed arricchimento di silice. Qualcosa di simile può essere accaduto per i campioni 143 e 160; anche qui mg nella roccia è diverso da mg nella biotite, però la caratteristica più evidente è rispettivamente una diminuzione ed un aumento dell'MgO rispetto ai campioni con mg concordanti nella biotite e nella roccia.

Vi è dunque un possibile forte errore per difetto dovuto a questa causa nel campione 112. Vi può essere analogamente un errore per difetto nel campione 143 e per eccesso nel campione 160.

III) Risultati sperimentali.

In Tabella II sono esposti i risultati dell'analisi spettrografica; i valori attribuiti ad ogni singolo campione sono le medie aritmetiche delle determinazioni ripetute 3, 4 e 5 volte a seconda dei casi e delle necessità.

TABELLA II.

N. camp.	ppm F	N. camp.	ppm F	N. camp.	ppm F	N. camp.	ppm F
78	390	101	315	127	375	149	430
79	375	102	345	128	340	150	395
80	330	103	340	129	370	151	365
81	415	104	350	130	380	152	385
82	350	105	345	131	375	153	440
83	345	106	315	132	365	154	400
84	300	107	315	133	330	155	295
85	330	108	270	134 A	330	156	350
86	305	109	375	134 B (*)	290	157	290
87	345	110	340	135	335	158	320
88	290	111	355	136	355	159	240
89	325	112	405	137	345	160	405
90	345	113	380	138	335	161	365
91	370	114	345	139	360	162	250
92	295	115	340	140	340	163	325
93	355	116	390	141	370	164	260
94	385	117	310	142	390	165	260
95	300	118	385	143	320	166	415
96	275	119	380	144	350	167	395
97	235	123	345	145	395	168	330
98	310	124	305	146	330	169	350
99	280	125	360	147	410		
100	335	126	410	148	430		

(*) Il campione 134 B è il 134 A alterato

$\bar{x} = 345$ $\sigma = 43,8$
 $\sigma^2 = 1923$ $c = 12,69\%$ valore medio $345 \pm 0,486$

Nella Tabella III sono invece riportati i risultati delle determinazioni per via chimica; nella stessa tabella sono anche riportati, di nuovo, dalla Tabella II, i risultati delle determinazioni spettrografiche, per rendere immediato il confronto dei valori e quindi l'apprezzamento degli errori di analisi globali (cioè incluse le fluttuazioni accidentali dei due metodi).

TABELLA III.

N. Camp.	Anal. spettrogr. ppm F	Anal. chimica ppm F	N. camp.	Anal. spettr. ppm F	Anal. chimica ppm F
79	415	445	138	335	340
82	350	370	141	370	330
95	300	300	142	390	370
99	280	300	145	395	330
102	345	360	154	400	420
104	350	355	155	295	285
110	340	315	162	250	330
132	365	275	166	415	445

TABELLA IV.

N. cam.	Fluoro % peso	Ferro % peso	Magnesio % peso	F %	mol Mg	mg roccia	Fluoro calcolato secondo la biotite della norma
				Fe%+Mg%	mol Mg + mol Fe Biotite		
82	0,57	17,26	5,39	0,0252	0,415	0,45	0,094
112	1,50	17,40	2,18	0,0766	0,223	0,40	0,032
113	0,78	15,20	4,28	0,0400	0,400	0,40	0,157
128	1,58	19,00	2,31	0,0741	0,214	0,20	0,072
143	2,50	19,30	2,97	0,1122	0,255	0,12	0,098
160	1,88	26,00	2,40	0,0662	0,172	0,28	0,064

I risultati delle determinazioni di Fe e Mg nei campioni di mica, unitamente al contenuto in fluoro relativo agli stessi, sono riportati in Tabella IV. Nella stessa tabella figurano anche i rapporti F/Fe + Mg e mol Mg/mol Mg + mol Fe, comparato quest'ultimo col parametro mg risultato dall'ana-

lisi modale secondo Niggli [10], nonché il « tenore originario » di fluoro, calcolato come sopra descritto.

Un altro dato interessante scaturito dal calcolo suesposto è che sono risultate due classi di campioni che differiscono sensibilmente per contenuto di Fluoro rispetto a Fe e Mg, e di Fe rispetto a Mg; tali classi raggruppano campioni di ignimbriti quarzo-latitiche (82 e 113) e riolitiche (112, 128, 143, 160). Le miche delle ignimbriti riolitiche sembrano arricchite in fluoro e ferro rispetto a quelle quarzo-latitiche.

CONCLUSIONI.

I risultati dell'analisi dei campioni, interessanti uno spessore di circa 400 metri della coltre ignimbritica altoatesina, dimostrano che il tenore in fluoro in questa formazione è *rigorosamente costante*. Le fluttuazioni che vi si rilevano hanno intensità molto limitata, e sono dello stesso ordine degli errori sperimentali.

Il tenore medio, del fluoro delle ignimbriti esaminate risulta di 345 ppm, nettamente inferiore quindi alle corrispondenti formazioni toscane. Questo valore è in armonia con i dati che la letteratura riporta per questi tipi di rocce, almeno nel senso che vi è effettivamente tra le lave acide una popolazione a basso tenore di fluoro, di questo ordine, nella quale si potrebbero inquadrare i campioni da me studiati.

Come effetto della grande omogeneità della serie analizzata *il valore medio ottenuto è estremamente attendibile*, cosicché questo punto, benché importante, non viene neppure discusso. Ci si deve però chiedere se esso è davvero rappresentativo del *primitivo* tenore complessivo di fluoro della formazione, sia perché in questa si trovano un certo numero di filoni di fluorite, sia perché il tenore di fluoro delle rocce considerate può aver subito variazioni nel corso del tempo.

Infatti, in primo luogo una massa così importante di rocce effusive deve essere stata sede di un complesso di circolazioni di acque termali, ed in secondo luogo, trattandosi di una formazione molto antica (permiana) è stata esposta assai a lungo agli agenti esogeni. In particolare, assai più a lungo delle vulcaniti tardo terziarie e quaternarie toscane.

a) *Mobilizzazione post-eruttiva del fluoro delle ignimbriti.*

Il valore del fluoro originario calcolato come esposto in precedenza risulta nettamente più alto di quello osservato nella roccia.

Per verificare che la biotite sia il principale, se non l'esclusivo, portatore di fluoro in queste rocce, sono state ripetute alcune determinazioni di fluoro sui campioni di rocce completamente privati di biotite; esse hanno mostrato assenza di fluoro.

Il fluoro di una parte della biotite originaria, e tutto quello eventualmente contenuto nel vetro, sarebbe dunque stato mobilizzato durante la storia post-eruttiva della formazione. La quantità di fluoro così messa in circolazione a partire dalle sole ignimbriti sarebbe enorme, corrispondendo almeno a circa 700 ppm, su di uno spessore di 400 m. Ciò significa gr 75 di fluoro per cm². Virtualmente, sotto alle ignimbriti, al contatto con le acque più ricche di calcio delle rocce più basiche della serie, avrebbe potuto precipitare su tutta l'estensione un orizzonte di fluorite spesso 30 cm. Ciò potrebbe spiegare l'origine dei numerosi filoni di questo minerale. Perciò uno studio sui rapporti che i filoni e filoncelli di fluorite intersecanti la formazione altoatesina hanno con la medesima è suscettibile di fornire un interessante contributo sia alla conoscenza del problema affrontato in questo lavoro, sia alla comprensione della loro genesi. Esso costituirà l'argomento di prossime ricerche da me già iniziate.

Si vede subito che se si vogliono utilizzare dati geochimici di questo tipo al di là del loro significato bruto, la precisione della composizione media ottenuta diviene del tutto illusoria rispetto ai gravi errori che si possono commettere trascurando importanti fattori naturali. Nel caso presente non si devono trascurare quei processi di alterazione e di lisciviazione dei costituenti delle rocce, di cui è traccia nella descrizione petrografica dei campioni considerati, e che, come si vede, hanno portato ad un considerevole impoverimento di fluoro.

Poiché me ne occuperò solo sotto l'aspetto fenomenologico ed in un caso particolare, è al di fuori dei limiti di questo lavoro occuparsi della natura di questi processi. Tuttavia non è male dare un cenno di quello che si può pensare al riguardo. Usando senz'altro una terminologia corrente si sarebbe condotti a distinguere dei processi esogeni, dovuti all'azione delle acque superficiali nell'ambiente superficiale e dei processi idrotermali. Con questo termine, dopo i lavori di Niggli, si intende essenzialmente la segregazione di soluzioni residue calde da un magma in corso di solidificazione.

In una potente formazione di rocce vulcaniche, come quella studiata, è probabile che sul suo intero spessore l'azione delle acque superficiali si sia potuta svolgere strato per strato per tempi più o meno limitati. Tuttavia l'esperienza attuale sulle formazioni vulcaniche ci rivela che la temperatura a cui decorrevano questi processi « superficiali » poteva essere piuttosto elevata anche a prescindere dal fatto che l'azione della massa d'acqua più importante doveva svolgersi ad una certa profondità nel sottosuolo.

Inoltre con l'accumularsi di una massa sempre più importante di rocce effusive dovette originarsi un sistema tutt'altro che trascurabile di circolazione di soluzioni termali a partire dalle acque freatiche. Le rocce della formazione infatti, specialmente all'inizio, dovevano essere molto permeabili, e pertanto tali fenomeni di circolazione e la conseguente lisciviazione devono essersi sviluppati in maniera considerevole. L'acqua evaporava e ricondensava, e l'atmosfera delle porosità del sottosuolo e delle fessure doveva essere ora ossidante, come in superficie, ed ora riducente ed acida per effetto dei gas del sottosuolo caldo.

In altre parole, nel corso della lisciviazione di formazioni di questo tipo il limite tra processi superficiali esogeni e processi « idrotermali » doveva essere assai nebuloso. Userò il termine di processi « esogeno-termali », tanto per non creare confusione con i processi esogeni ed idrotermali « stricto sensu ».

L'esempio assai ben noto della « valle dei diecimila fumi » fornisce del resto una immagine della circolazione di fluoro che può verificarsi, essenzialmente per azione delle acque superficiali, in una formazione di ignimbriti nella fase post-eruttiva. Tuttavia, il parallelo con le ignimbriti permiane dell'Alto Adige non può essere molto stretto a causa delle importanti differenze climatiche fra i due casi.

b) *Necessità di tenere conto dei processi di mobilizzazione nel calcolo del tenore medio di fluoro delle rocce ignee.*

Ai fini del calcolo del tenore di fluoro delle rocce ignee occorre dunque ammettere per le quarzolititi e le riolititi originali un tenore assai più elevato di quello risultante come media aritmetica dei valori analitici. Se infatti si dovessero combinare in una unica media i dati per le rocce terziarie toscane, cui mi sono ripetutamente riferito, e quelli riportati nel presente lavoro, senza tenere conto dei fattori surriferiti, il risultato non sarebbe corretto.

Le due famiglie di campioni appaiono infatti diverse. La diversità nel tempo delle loro origine spiega però le differenze osservate, che non sono da attribuire alle rocce primitive se non, forse, in parte. Infatti le rocce toscane sono molto più recenti, e costituiscono formazioni assai meno potenti. La maggiore età geologica e la maggiore potenza complessiva della formazione effusiva dell'Alto Adige, e quindi la maggiore importanza dell'alterazione esogeno-termale, giustificano largamente la forte differenza dei tenori di fluoro osservati.

La possibilità di considerare alternativamente l'apporto di fluoro nel ciclo esterno e dalle esalazioni vulcaniche attuali, o dalla differenza tra il tenore di fluoro originario e quello attuale di diverse rocce effusive acide, era stata presa in considerazione da F. Tonani [13], nel tentativo di analizzare il bilancio geochimico di questo elemento.

Se la spiegazione qui suggerita per dare ragione del basso tenore di fluoro di una formazione effusiva acida più antica venisse appena generalizzata, la conseguenza nella valutazione del tenore medio di fluoro nelle rocce ignee sarebbe assai più grande di quella dovuta alla individuazione di una provincia fluorifera. Perciò il problema che verrà ripreso più oltre, del confronto tra le ignimbriti altoatesine e le ignimbriti toscane, può avere delle considerevoli implicazioni geochimiche, anche maggiori di quelle dell'alto tenore di fluoro osservato nelle ignimbriti toscane.

Per concludere dunque, i fatti da me osservati costituiscono una ulteriore indicazione del fatto che vi può essere un eccesso di fluoro nei prodotti classificati come magmatici, rispetto al fluoro globalmente contenuto nella crosta terrestre. Dato il carattere regionale di questi risultati, sarebbe bene che uno

studio della distribuzione del fluoro nei sedimenti delle nostre regioni confermasse a scala regionale i rapporti di distribuzione del fluoro nei diversi materiali.

Già da queste osservazioni si può rilevare come le ricerche geochimiche devono essere assai vaste per poter portare a risultati almeno significativi. Alcuni dei risultati qui riportati non possono essere generalizzati a causa della necessità di verificarli per classi più larghe di prodotti e per regioni più estese. D'altro canto è assai evidente che il carattere di alcuni lavori pubblicati sulla distribuzione del fluoro, forzatamente sommario a causa del loro estendersi su prodotti di diverse regioni e di tipi diversissimi, può condurre ad ignorare importanti fattori naturali e quindi ad errori molto più gravi di quelli ordinariamente dovuti al campionamento statistico ed al metodo analitico. Infatti, alcune delle considerazioni più ricche di conseguenze che hanno potuto venire svolte qui sopra, sono state rese possibili dal carattere piuttosto intensivo e dettagliato di questo studio. L'esistenza di un lavoro geologico e petrografico di base corrispondentemente accurato, a cominciare dal campionamento completo di una serie rappresentativa per finire alla suddivisione in classi significative dal punto di vista petrografico, geologico e vulcanologico, ha consentito di effettuare i calcoli e le comparazioni in dettaglio, premesse delle considerazioni svolte.

c) *Il tenore di fluoro in rapporto alla genesi delle ignimbriti. Confronto fra le ignimbriti altoatesine e quelle toscane.*

Passando a confrontare le ignimbriti altoatesine con quelle toscane, si deve subito rilevare che un qualsiasi paragone non può essere stabilito in base al tenore «brutto» di fluoro riscontrato nelle due formazioni, in quanto l'importanza dei fenomeni di redistribuzione gli toglierebbe ogni significato.

Considerando il fluoro originario calcolato a partire dalla biotite normativa, risulta un tenore delle ignimbriti altoatesine analogo, anzi un po' superiore a quello medio dei graniti, e quindi ancora inferiore a quello delle ignimbriti toscane. La similitudine del tenore in fluoro della biotite della granodiorite del M. Capanne [9] e della biotite delle quarzolatiti altoatesine è un argomento sfavorevole all'ipotesi che un processo particolare di differenziazione pneumatofila abbia avuto luogo nel magma che ha dato luogo alla eruzione ignimbratica.

Infatti il tenore in fluoro della biotite è regolato dal rapporto F/H_2O nel magma; la formula stessa del minerale $K_2(Mg, Fe)_6(F, OH)_4Al_2Si_6O_{20}$ indica che la somma degli atomi F e OH è costante. Un medesimo tenore di fluoro in biotiti di rocce diverse indica quindi (salvo effetti di secondo ordine) un valore simile del rapporto F/H_2O nei magmi che hanno generato queste rocce. La sostituzione $F-OH$ è regolata dalla reazione $Bi-F + (H_2O) = Bi-OH + (HF)$ e il rapporto $K = \frac{(HF) Bi-OH}{(H_2O) Bi-F}$ è una costante; dalla costanza del rapporto $(HF)/(H_2O)$ consegue quella di $(Bi-OH)/(Bi-F)$ e viceversa. Biotiti di rocce di zone diverse, ma di ugual tipo magmatico, avranno quindi sempre simile il suddetto rapporto F/H_2O .

In particolare, nel caso presente, il tenore in fluoro della biotite indicherebbe che le ignimbriti quarzolatitiche non costituiscono un prodotto di differenziamento pneumatofilo rispetto alla corrispondente fase intrusiva, cioè al magma granodioritico.

Purtroppo, per quanto riguarda il rapporto F/H_2O nelle ignimbriti toscane, non si può decidere se vi sia stato o meno un suo incremento, mancando ancora le analisi delle loro miche.

Per spiegare l'alto tenore in fluoro delle ignimbriti toscane, relativamente a quelle altoatesine, si presentano quindi ad oggi due possibilità.

1) La composizione della mica può risultare diversa ed alla diversità di composizione della mica ne corrisponderebbe anche una per il vetro, e per il fluoro totale originario. Vi sarebbe una diversità geochimica primitiva delle due formazioni. L'alto tenore di F delle ignimbriti toscane sarebbe dovuto a differenziazione pneumatofila del magma.

L'individualità vulcanologica e magmatologica delle ignimbriti non troverebbe allora corrispondenza in una unica analoga individualità nel grado di differenziazione pneumatofila. Il processo di drenaggio di H_2O attraverso la colonna magmatica e di arricchimento in fluoro (ed altri elementi minori pneumatofili) sarebbe quindi avvenuto nella formazione toscana e non in quella altoatesina, o almeno sarebbe avvenuto in grado molto diverso.

2) La composizione della mica delle ignimbriti toscane può essere identica a quella della formazione altoatesina. Il vetro di quest'ultima dovrebbe avere allora un contenuto di fluoro relativamente alto. Le ignimbriti altoatesine avrebbero quindi avuto un alto tenore originario di fluoro, comparabile con quello delle ignimbriti toscane. L'alto tenore relativo di fluoro delle ignimbriti toscane rifletterebbe solo il mancato allontanamento del medesimo elemento e dei volatili dal vetro, che invece si è verificato nelle ignimbriti altoatesine per le ragioni già proposte.

Alla individualità vulcanologica e magmatologica delle ignimbriti corrisponderebbe una individualità unica anche dal punto di vista geochimico. Il tenore di fluoro delle ignimbriti rifletterebbe la loro origine da un magma idrato. Tra l'altro, la similitudine di composizione della mica rispetto a quella della granodiorite del M. Capanne (I. d'Elba) porterebbe a concludere che non ci sarebbe stata una differenziazione speciale nella colonna magmatica. Solo il diverso meccanismo genetico, la cristallizzazione totale in un caso, il « congelamento » della fase fluida ricca di elementi volatili nell'altro, sarebbe responsabile della differenza nel tenore « brutto » di fluoro.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] AHRENS, *Spectrochemical analysis*, 1950, Cambridge, pp. 173-176.
- [2] ANDREATTA, *Successione delle attività magmatiche nella grande piattaforma porfirica altoatesina*, « Acta Geologica Alpina », 8, 25-79 (1962).
- [3] COMUCCI e MAZZI, « Atti Accad. Naz. Lincei, Memorie », A. CCCLIV, ser. VIII, vol. V, fasc. 2 (1957).

- [4] CORRENS, *Über die Geochemie des Fluors und Bors*, «Neues Jahrbuch Miner.», Abh. 91, 239-256 (1957).
- [5] GOLDSCHMIDT, «Geochemistry», Oxford 1954, pp. 568-583.
- [6] GREENHALGH e RILEY, *Determination of fluorides in natural waters*, «An. Chim. Acta», n. 25, 179-188 (1961).
- [7] JEFFERY, *The fluorine content of some standard samples*, «Geoch. Cosm. Acta», VI, 1355-1356 (1962).
- [8] KORITNIG, *Ein Beitrag zur Geochemie des Fluor* «Geoch. Cosm. Acta», I, 89-116 (1951).
- [9] MARINELLI, *Le intrusioni terziarie dell'isola d'Elba*, «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.», Serie A, vol. LXVI (1959).
- [10] MITTEMPERGER, *La serie effusiva paleozoica del Trentino-Alto Adige*, «Studi e ricerche della Div. Geomineraria - C.N.E.N.», I, 61-146 (1958).
- [11] RANKAMA e SAHAMA, «Geochemistry», Chicago 1955, pp. 756-762.
- [12] THURN, «Anal. Chemistry», XXII, 3577 (1950).
- [13] TONANI, *Contributo alla geochimica del fluoro*, «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.», Serie A, vol. LXIV (1957).