
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

MARCELLO CARAPEZZA

L'olivina come indicatore della fugacità dell'ossigeno in alcuni ambienti naturali

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 38 (1965), n.3, p. 394–402.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_38_3_394_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/>

Minerogenesi. — *L'olivina come indicatore della fugacità dell'ossigeno in alcuni ambienti naturali.* Nota di MARCELLO CARAPEZZA (*), presentata (**) dal Corrisp. P. GALLITELLI.

Scopo fondamentale di tutti i lavori di sintesi è sempre stato quello di ricostruire in laboratorio le condizioni termodinamiche, in cui determinate fasi raggiungono un equilibrio in un ambiente naturale.

Le discrepanze fra gli equilibri ottenuti in laboratorio e quelli identificati in natura, sono dovute in parte a fattori impossibili da riprodurre (quelli ad esempio, in cui il tempo è un parametro con valori notevolmente alti) ed in parte a fattori di difficile controllo sperimentale. Fra questi ultimi bisognava annoverare fino a pochi anni or sono la fugacità dell'ossigeno, la cui importanza nei processi petrogenetici acquista sempre più significato, man mano che il progredire delle ricerche di sintesi ad atmosfera controllata, consente una spiegazione di fatti naturali precedentemente inspiegabili.

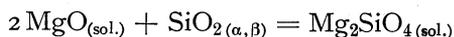
In analogia al concetto di termometri o (meno diffuso) di barometri geologici, che riguarda minerali stabili soltanto in un determinato intervallo di temperature, o rispettivamente di pressioni, è possibile prendere oggi in considerazione alcuni minerali, o meglio alcune paragenesi, che consentono di precisare il valore della fugacità dell'ossigeno che presiedeva all'equilibrio in cui tali paragenesi si erano formate.

Molti esempi potrebbero essere dedotti in questo senso dalle ricerche effettuate alla pressione di 1 atm. da A. Muan, E. F. Osborn e loro collaboratori ed a pressioni più elevate soprattutto da Eugster e Wones.

In base alle ricerche sperimentali da me effettuate sul sistema forsterite-fayalite ho potuto constatare che le olivine rappresentano uno dei più interessanti esempi di tali barometri naturali. Le ragioni verranno qui succintamente esposte.

Com'è noto, i costituenti principali del gruppo delle olivine sono Mg_2SiO_4 e Fe_2SiO_4 ; questi due composti formano una serie continua di cristalli misti. Essi presentano, come previsto dalle regole dell'isomorfismo, notevoli analogie dal punto di vista chimico, strutturale e cristallografico, ma tali analogie non esistono dal punto di vista termodinamico.

I valori del calore di reazione e della energia libera standard per la reazione:



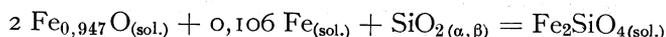
riportati da Kelley (1962), sulla base di misure eseguite da Torgeson e Sahama (1948), mostrano differenze irrilevanti fra $T = 298,5$ e $T = 2000$ (T in $^{\circ}K$).

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia della Università di Bologna.

(**) Nella seduta del 9 gennaio 1965.

Ciò implica che la forsterite sia perfettamente stabile nell'intervallo di temperature di cui si è detto.

Ambedue quelle grandezze termodinamiche variano invece notevolmente, al variare della temperatura, per la reazione di formazione del composto Fe_2SiO_4 , che viene espressa come qui appresso indicata:



giacché l'ossido FeO in proporzioni stechiometriche non si è mai ottenuto come fase stabile.

La diversa stabilità dei due nesosilicati non è solo funzione della temperatura, ma anche della fugacità dell'ossigeno, nella misura e con le modalità che saranno precisate nelle pagine successive.

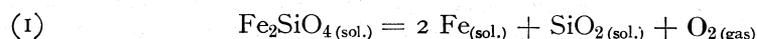
In condizioni riducenti ciò dipenderà dal diverso comportamento dei due ossidi, MgO e $\text{Fe}_{0,947}\text{O}$, che compaiono nelle reazioni precedentemente riportate. Dai dati di Richardson e Jeffes, modificati da Darken e Gurry (1953), si ricava che, mentre l'ossido di magnesio è uno degli ossidi più stabili che si conoscono in natura, l'ossido di ferro tende a decomporsi con estrema facilità al diminuire dei valori della fugacità dell'ossigeno.

La diversa stabilità della forsterite e della fayalite in condizioni ossidanti può essere invece facilmente spiegata considerando la differenza fra gli involucri elettronici del magnesio e del ferro allo stato ionico in cui si trovano nel reticolo dell'olivina. Nel magnesio, allorché vengono rimossi i due elettroni dell'orbitale più esterno ($3s^2$), rimane una configurazione assai stabile determinata dai sei elettroni accoppiati $3p^6$. Viceversa nel ferro la rimozione dei due elettroni esterni $4s^2$ lascia una configurazione caratterizzata da almeno 4 elettroni disaccoppiati nel livello $3d$, uno dei quali può essere ancora rimosso a causa del valore relativamente basso del potenziale di ionizzazione corrispondente. Il ferro può quindi facilmente passare nello stato più ossidato che rende immediatamente instabile l'edificio cristallino della fayalite.

Conseguenza immediata di questa relativa instabilità del Fe_2SiO_4 è una energia di legame molto minore rispetto a quella del corrispondente composto magnesiacco. La stessa differenza di comportamento si manifesta del resto anche nei corrispondenti inosilicati magnesiaci e ferriferi, in cui la ferrosilite è talmente instabile che solo recentemente Muan, Nafziger e Roeder (1964) sono stati in grado di misurare, con un brillante metodo indiretto, l'energia libera standard di formazione.

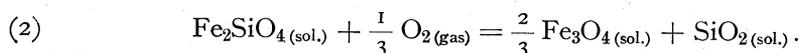
La stabilità della fayalite alla pressione di 1 atm. non dipenderà quindi solo dalla temperatura, ma anche da un determinato intervallo di pressioni parziali di ossigeno ⁽¹⁾.

In condizioni più riducenti di quelle fissate da tale intervallo, essa tenderà a decomporsi secondo la reazione:



(1) Viene qui usato il termine « pressione parziale », anziché « fugacità » giacché ci si riferisce alla pressione totale di 1 atmosfera.

mentre in condizioni più ossidanti, tenderà a decomporre secondo la reazione:



Consideriamo adesso un cristallo di olivina di composizione generica $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$: possiamo formalmente considerare un cristallo misto di questo tipo come una soluzione, in cui il solvente sia la fayalite ed il soluto la forsterite. In base ai dati termodinamici precedentemente esposti, la forsterite è perfettamente stabile, mentre la fayalite lo è in misura assai limitata. La composizione del cristallo misto sarà quindi condizionata dalla percentuale di fayalite presente nel reticolo cristallino. L'attività di tale percentuale sarà data dal prodotto fra $N_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$, frazione molecolare di fayalite in soluzione solida e $\gamma_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$, coefficiente di attività relativo a tale frazione.

Allorché la fayalite è in equilibrio con le fasi presenti nella equazione (1), la misura della sua energia libera standard è data quindi da:

$$(3) \quad \Delta G^0 = -2,303 RT \log_{10} \frac{p_{\text{O}_2}}{N_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \gamma_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}$$

dove T è la temperatura in °K, R la costante dei gas e p_{O_2} la pressione parziale di ossigeno in equilibrio con le tre fasi solide.

Quando invece la fayalite è in equilibrio con le fasi presenti nella equazione (2) la misura dell'energia libera sarà data:

$$(4) \quad \Delta G^0 = -2,303 RT \log_{10} \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/3} N_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \gamma_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}}.$$

I dati sperimentali confermano i risultati che possono essere previsti dall'applicazione delle equazioni (3) e (4), come si può vedere dalle curve del diagramma della fig. 1. I due casi finora trattati riguardano le porzioni di curve disposte alla destra di chi guarda: qualitativamente l'andamento è comunque uguale anche per la rimanente porzione.

Le curve rappresentate nel diagramma hanno l'andamento che ho potuto precisare dopo circa 110 esperienze effettuate in atmosfera controllata e studiando i prodotti di tempera per mezzo di diffrattogrammi e di controlli ottici sia in luce trasmessa che riflessa. Tale diagramma rappresenta una sezione isoterma, ma si riferisce ad una temperatura arbitraria nell'ambito di quelle che caratterizzano normalmente un magma all'inizio della solidificazione (2).

(2) I dati sperimentali relativi alle isoterme di 1250° e 1150° e con p_{O_2} variabili da 10^{-6} a 10^{-14} sono stati ottenuti dall'autore di questa Nota presso il College of Mineral Science della Pennsylvania State University, usando come materiali per le esperienze miscele artificiali di ossidi puri. Tali dati sono stati parzialmente comunicati al XX Congresso della Società Mineralogica Italiana e sono attualmente in corso di pubblicazione. Nuovi dati basati su campioni naturali e con pressioni diverse da 1 atm. sono attualmente in elaborazione presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna, secondo un piano di lavoro approvato e finanziato dal C.N.R.

Esso esprime quindi solo qualitativamente (attraverso la curva segnata nella parte superiore), il significato chimico-fisico delle equazioni (3) e (4); tuttavia può risultare molto utile per chiarire in senso generale l'andamento della cristallizzazione.

Si ricava dal diagramma che una determinata miscela olivinica, alla temperatura rappresentata dall'isoterma, è stabile solo entro un certo intervallo di p_{O_2} . Una variazione di questa grandezza, nel ragionevole intervallo di tempo

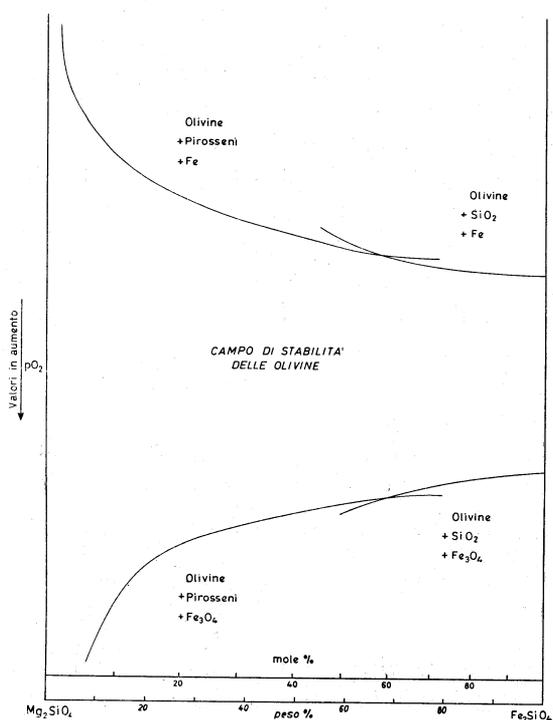


Fig. 1. - Il diagramma rappresenta un'isoterma generica nel sistema di riferimento p_{O_2} -T-X: in tale sistema l'estensione del campo di stabilità delle olivine si riduce al crescere della temperatura. Gli equilibri rappresentati dalle due curve alla destra di chi guarda sono chiariti dalle equazioni (5) e (6). Gli equilibri delle altre due curve sono esemplificati nelle equazioni (7) e (8).

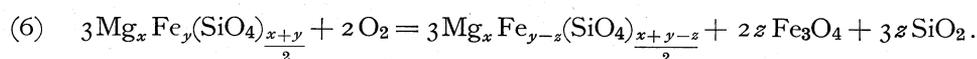
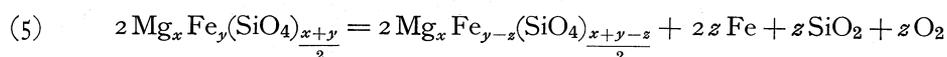
perché si formi un nuovo equilibrio, può portare ad una diversa miscela olivinica con eventuale smescolamento delle fasi segnate nel diagramma. Nelle condizioni sperimentali in cui ho svolto le mie esperienze, ho potuto constatare che da una miscela qualunque potevo ottenerne un'altra, mantenendo costante la temperatura e variando esclusivamente la pressione parziale di ossigeno. L'omogeneizzazione della nuova miscela avveniva però più difficilmente (e cioè in un periodo di tempo più lungo, che poteva essere anche di una decina di giorni) per composizioni molto prossime ai componenti puri.

È importante sottolineare che la variazione del rapporto $F_o : F_a$ nella miscela, dipendendo strettamente dalla p_{O_2} , oltre che dalla temperatura, può

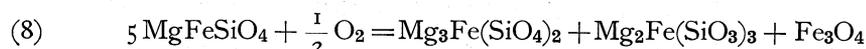
provocare una inversione dell'andamento di cristallizzazione, o, per meglio dire, di quell'andamento che ci si dovrebbe attendere se interpretassimo in modo classico la solidificazione di una massa fusa omogenea in un diagramma di equilibrio per cristalli misti in serie continua.

Un esempio potrà chiarire meglio il fenomeno. Dal noto diagramma per il sistema $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{—Fe}_2\text{SiO}_4$ (Bowen e Schairer, 1935)⁽³⁾, se scegliamo una miscela di composizione $\text{Fo}_{25\%}\text{Fa}_{75\%}$ (in ambiente con lieve eccesso di Fe metallico), otterremo per raffreddamento del liquido fuso corrispondente, come prima fase solida, cristalli misti di composizione pari a circa $\text{Fo}_{60\%}\text{Fa}_{40\%} + \text{Fe}$. Questi cristalli, per successiva reazione con il liquido, muteranno continuamente la loro composizione, arricchendosi sempre più in fayalite, fino a raggiungere la composizione $\text{Fo}_{25\%}\text{Fa}_{75\%} + \text{Fe}$. Pertanto se esaminassimo i cristalli formati nei successivi tempi della cristallizzazione, troveremo miscele che denotano un progressivo impoverimento della percentuale in forsterite. Dal diagramma della fig. 1 si ricava invece che è possibile anche un andamento opposto e cioè un progressivo arricchirsi della miscela in forsterite, al procedere della cristallizzazione, se la pressione parziale dell'ossigeno varia in modo tale da favorire una parziale decomposizione della percentuale di fayalite presente nella soluzione solida originale.

Le reazioni che si verificano in questo caso possono essere schematizzate come segue per le due curve poste, nel diagramma della fig. 1, alla destra di chi guarda (e limitatamente al loro campo di stabilità):



Per quanto riguarda le altre curve non è possibile dare una equazione generale a causa della variabilità del coefficiente di ripartizione del Fe^{++} e del Mg^{++} nelle due soluzioni solide forsterite-fayalite e enstatite-ferrosilite, come può ricavarsi da Ramberg e De Vore (1951). A titolo d'esempio vengono indicate le seguenti due equazioni:



in cui le paragenesi espresse nella parte destra delle reazioni sono verificate sperimentalmente.

Ambedue gli andamenti della cristallizzazione sono quindi giustificabili termodinamicamente e reperibili in natura: proprio in questo senso l'olivina può essere considerata un barometro delle successive variazioni delle pressioni parziali di ossigeno esistenti durante la solidificazione di un magma.

(3) È opportuno ricordare, a causa delle molte erronee interpretazioni date a questo diagramma, che esso non è un diagramma binario, ma un pseudobinario in cui ogni composizione sottostante alla curva del liquido è in paragenesi con Fe metallico.

Un andamento della cristallizzazione procedente secondo un progressivo arricchimento in fayalite, può essere verificato in una larghissima casistica di rocce intrusive ed effusive. Esse sono ampiamente citate in letteratura e non si ritiene quindi di approfondire in questa sede il loro comportamento. Mi limiterò a ricordare che nelle lave oliviniche dell'Etna, da me studiate i fenomeni di zonatura delle olivine erano sempre caratterizzati da un nucleo ricco in forsterite e da un bordo progressivamente più fayalitico.

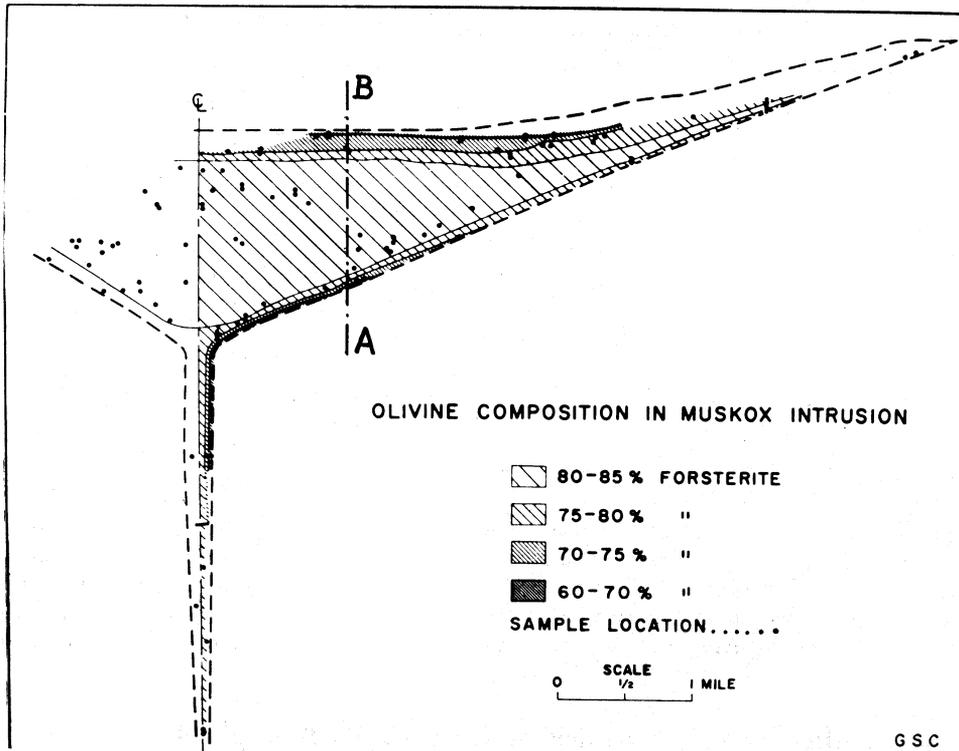


Fig. 2. - Riprod. da Smith e Kapp (1964, fig. 4, p. 34), con l'aggiunta del segmento A-B che rappresenta la sezione in base alla quale è stata costruita la fig. 3. La maggior parte dell'intrusione è caratterizzata da una dunite in cui le olivine costituiscono il 90 % della composizione: per questo motivo la cristallizzazione frazionata dell'olivina può essere assunta come andamento generale della cristallizzazione di tutto il magma.

Un andamento della cristallizzazione che proceda con l'inversione di cui s'è detto precedentemente, è comparativamente più raro ma non certo poco comune. Un esempio particolarmente chiaro può essere fornito dalla cosiddetta « intrusione di Muskox »⁽⁴⁾ (Canada) recentemente descritta da C. H. Smith e H. E. Kapp (1963). Nella fig. 2 è stata riprodotta, per comodità di chi legge,

(4) L'autore di questa Nota non ha una conoscenza diretta della zona di Muskox né delle rocce che la caratterizzano. Quanto verrà qui interpretato ha quindi per base solo le interessanti osservazioni che vengono fornite nella pubblicazione citata.

la sezione riportata dagli Autori che consente di apprezzare le variazioni delle composizioni dell'olivina nelle varie porzioni dell'intrusione. Nella fig. 3 è stato ricavato uno schizzo che mostra più in dettaglio, in base ai dati forniti dagli Autori, come vari il contenuto in forsterite dei cristalli di olivina in funzione dell'andamento della cristallizzazione.

L'intrusione si presenta nella sezione riprodotta nella fig. 2 come una cavità imbutiforme in cui i prodotti di consolidamento del magma sono costituiti, in parte preponderante, da una roccia dunitica. Smith e Kapp (1962) trovarono in essa una composizione modale espressa dal 90 % di olivina ed il 10 % di pirosseni. Piccole percentuali di plagioclasti sono quasi sempre

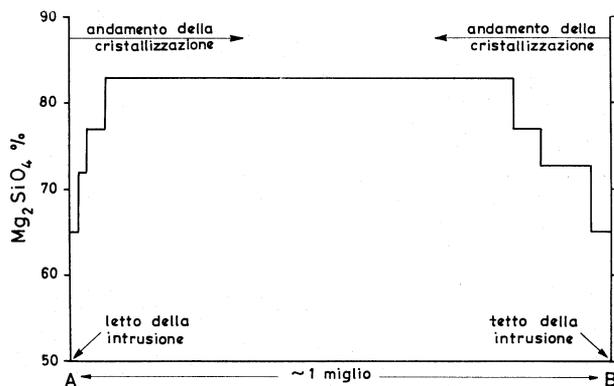


Fig. 3. - La sezione mostra che l'andamento della cristallizzazione si è svolto con un progressivo arricchimento delle miscele oliviniche in forsterite. L'asimmetria della disposizione suggerisce la concomitanza di fenomeni di differenziazione gravitativa convalidati dal fatto che gli Autori hanno rinvenuto percentuali di minerali mafici crescenti verso il letto della cavità e soprattutto nella roccia picritica che occupa la parte più bassa dell'intrusione.

presenti. Altre rocce presenti nell'intrusione, in livelli di piccolo spessore ed in quantità esigua rispetto alla dunite, sono: picriti, noriti, gabbri olivinici e clinopirosseniti oliviniche. Queste rocce hanno subito, successivamente al consolidamento, profondi fenomeni di alterazione, con serpentizzazione delle olivine.

Se si tenesse conto di tutti i costituenti presenti nella intrusione, le considerazioni anziesposte sulla cristallizzazione delle olivine non sarebbero evidentemente sufficienti per una interpretazione del fenomeno. In questo senso si ritiene opportuno citare qui i lavori di Osborn e Muan (1956), di Osborn (1959 e 1962) e di Osborn e Roeder (1960) per tutto quanto riguarda l'andamento della cristallizzazione in un sistema a più componenti. Tuttavia, essendo la maggior parte della roccia costituita da un eccesso di olivina ed essendo le paragenesi più importanti rappresentate da olivina, pirosseni e subordinatamente magnetite, è possibile dare una interpretazione del fenomeno sulla base dell'equilibrio rappresentato nella curva inferiore (e nella porzione sinistra) della fig. 1.

Si osservi anzitutto che gli Autori precisano (1963, p. 34) che « la simmetria di questa disposizione suggerisce che la maggior parte delle rocce ultramafiche nell'intrusione non va attribuita a successive iniezioni di magmi differenti, ma che esse si formarono in un unico processo di raffreddamento ».

Il processo di cristallizzazione frazionata subito dall'olivina si è svolto dunque in questo caso con una inversione dell'andamento più comune; infatti l'olivina con contenuto in forsterite inferiore al 70 % è quella cristallizzata per prima a contatto con i bordi delle pareti, mentre l'olivina con percentuale forsteritica superiore all'80 % è quella cristallizzata ultima nel nucleo dell'intrusione.

Le ragioni di questa inversione debbono essere necessariamente ricercate in un innalzamento della fugacità dell'ossigeno, avvenuto probabilmente per gradi successivi. Se si osserva nella fig. 1 la curva inferiore, si può vedere che un punto rappresentativo di una determinata miscela, viene trasformata in un'altra miscela a più alto contenuto forsteritico, per semplice innalzamento della pressione parziale dell'ossigeno.

Più difficile è invece stabilire le ragioni che hanno determinato l'aumento della fugacità dell'ossigeno, né del resto tale indagine rientra nei limiti di questo lavoro. In via puramente ipotetica è possibile suggerire che tale aumento sia stato determinato dalla liberazione di vapore acqueo da parte delle rocce « metasedimentarie » con cui il magma si è trovato a contatto. Tale vapore acqueo, seppure in piccola quantità, sarebbe stato sufficiente ad innalzare la pressione parziale dell'ossigeno.

Come è stato osservato da Osborn e Roeder (1960, p. 155), « quando il magma acquista piccole percentuali di H_2O o CO_2 ... , la pressione parziale di questi costituenti crescerà durante la cristallizzazione al diminuire della fase liquida e, con l'aumento in p_{H_2O} e p_{CO_2} , malgrado la temperatura diminuisca, la p_{O_2} , proveniente dalla loro dissociazione rimane costante o aumenta ». Queste considerazioni è probabile possano pertanto applicarsi all'intrusione di Muskox.

CITAZIONI BIBLIOGRAFICHE.

- BOWEN N. L., SCHAIRER J. F. (1935), *The System MgO—FeO—SiO₂*, « *Americ. Journ. Sci.* », ser. 5, 29, p. 197.
- DARKEN L. S., GURRY R. W. (1953), *Physical Chemistry of Metals*, McGraw-Hill, New York, 1953.
- KELLEY K. K. (1962), *Heats and free energies of formation of anhydrous silicates*, U. S. Bur. Mines, Rept. of Invest. 5901.
- MUAN A., NAFZIEGER R. H., ROEDER P. L. (1963), *A Method for determining the instability of ferrosilite*, « *Nature* », 202, N. 4933, p. 688.
- MUAN A. e OSBORN E. F. (1956), *Phase equilibria at liquidus temperatures in the system MgO—FeO—Fe₂O₃—SiO₂*, « *Journ. Am. Cer. Soc.* », 39, p. 121.
- OSBORN E. F., (1959), *Role of oxygen pressure in the crystallization and differentiation of basaltic magma*, « *Am. Journ. Sci.* », 257, p. 609.

- OSBORN E. F. (1962), *Reaction series for subalkaline igneous rocks based on different oxygen pressure conditions*, « Am. Miner. », 47, p. 211.
- OSBORN E. F. e ROEDER P. L., (1960), *Effect of oxygen pressure on crystallization in simplified basalt systems*, Report Intern. Geol. Congr., XXI Sess. 1960, Parte XIII, p. 147.
- RAMBERG H. e DE VORE G., (1951), *The distribution of Fe⁺⁺ and Mg⁺⁺ in coexisting olivines and pyroxenes*, « Journ. Geol. », 59, p. 193.
- SMITH C. H., KAPP H. E. (1962), *Notes on the Muskox intrusion, Coppermine river area, district of Mackenzie*, « Geol. Sur. Canada », Pap. 61-25.
- SMITH C. H., KAPP H. E. (1963), *The Muskox intrusion, a recently discovered layered intrusion in the Coppermine River area, Northwest territories, Canada*, « Mineral. Soc. Amer. », Spec. Paper I, p. 30.
- TORGESON D. R., SAHAMA T. G. (1948), *A hydrofluoric acid solution colorimeter and the determination of the heats of formation of Mg₂SiO₄, MgSiO₃ and CaSiO₃*, « Journ. Am. Chem. Soc. », 70, p. 2156.