

MIRELLA BONDI*, ANNIBALE MOTTANA*, GERO KURAT**, GIUSEPPE ROSSI***

CRISTALLOCHIMICA DEL VIOLANO E DELLA SCHEFFERITE DI ST. MARCEL (VALLE D'AOSTA)

RIASSUNTO. — Sono state eseguite indagini roentgenografiche (su polveri e su cristalli singoli) e chimiche (con la microsonda elettronica) di 20 campioni di pirosseni di Praborna, St. Marcel (Valle d'Aosta), definiti tradizionalmente in base al colore, rispettivamente violaceo e marroncino, come violani e schefferiti. Questo studio serve di integrazione alla conoscenza cristallografica dei pirosseni della località già investigati con metodi analoghi da Mottana, Rossi, Kracher e Kurat (in stampa).

Il violano, di colore viola di varie intensità e tonalità, copre un vasto campo di composizioni nell'ambito del sistema pseudobinario diopside-giadeite. Due gruppi di composizioni, piuttosto ampi nella loro variazione interna, sono stati individuati in termini ricchi in diopside (in media < 10 % Jd) aventi gruppo spaziale C2/c e in termini onfacitici intermedi (in media ~ 40 % Jd) aventi gruppo spaziale P2/n. I volumi delle celle variano da un massimo di 439,4 Å³ fino a un minimo di 421,4 Å³, praticamente confermando i risultati della ricerca precedente, eseguita su due soli campioni.

Le schefferiti, riconoscibili per il colore tendenzialmente marroncino, presentano un campo di variabilità molto più ristretto, vicino a quello del violano diopsidico, ma con volumi di cella leggermente più bassi (da 437,7 a 434,4 Å³) probabilmente in dipendenza del loro tenore più significativo in componente ferrifera. Il loro gruppo spaziale è risultato essere C2/c. Un solo campione, dal volume leggermente più basso (432,9 Å³), presenta le caratteristiche roentgenografiche di un'onfacite intermedia.

Sulla base di questi risultati è possibile concludere che il violano di St. Marcel è una semplice variante ex-colore di diopside e onfacite, senza però che sia possibile distinguere macroscopicamente di quale di queste due specie mineralogiche si tratti.

ABSTRACT. — X-ray investigations have been carried out on 20 clinopyroxenes from the Praborna Mn-orebody, near St. Marcel (Aosta Valley), enclosed in «calcescisti» and prasinites, and metamorphosed under blueschist conditions. Microprobe analyses and crystallographical investigations were then performed on 5 selected specimens.

Violan, a violet to blue solid solution already shown to be either diopsidic or omphacitic (Mottana, Rossi, Kracher and Kurat, in press), shows two distinct intervals of X-ray cell data reflecting two compositions separated by a miscibility gap. Most samples are close to diopside (in average Jd₁₀), have C2/c space groups and cell volumes between 439.4 Å³ and 435.8 Å³. Others are omphacites (in average Jd₄₀) with P2/n space groups and volumes between 425.6 Å³ and 421.4 Å³. The Mn contents are low (in average 1 % as MnO). EPR preliminary measurements and stoichiometric considerations suggest that most Mn is trivalent, thus it is present as the manganja-deite molecule NaMn³⁺Si₂O₆.

Schefferites, light brown in colour, have a smaller variability in cell parameters, reflecting compositions close to diopside-acmite solid solutions. Their space group is C2/c and volumes range from 437.7 to 432.9 Å³.

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, Piazza di Porta San Donato 1, 40100 Bologna. ** Mineralogische Abteilung Naturhistorisches Museum - Wien. *** C.N.R. - Centro di studio per la Cristallografia strutturale, Via Ugo Bassi 4, 27100 Pavia.

On the basis of the present results violan turns out to be an ex-colore variant of both the diopside and omphacite mineral species, utterly indistinguishable from them, but for the violet colour depending on the Mn^{2+} content.

Schefferite is shown to be a diopside-acmite solid solution, where a Mn content higher than in violans does not influence the colour, since it is probably masked by the Fe^{3+} chromatic effect.

Introduzione

Il giacimento manganifero di Praborna, nell'alto Vallone di St. Marcel in Valle d'Aosta, è uno dei più classici giacimenti metamorfici di manganese, legato alla « Formazione dei Calcescisti con Ofioliti » di età Mesozoica dell'Orogeno Pennidico.

Il giacimento è costituito da una grossa lente di braunite inclusa tra scisti cloritico-sericitici e prasiniti massicce con relitti di glaucofane, spesso con abbondanti solfuri in ferro (HUTTENLOCHER, 1934). Si tratta di un originario deposito stratoide di diaspri, essenzialmente manganiferi con scarso ferro, che è stato sottoposto al metamorfismo polifasico alpino, durante il quale, per movimenti tettonici complessi, il minerale di manganese si è concentrato, a partire dall'orizzonte diasprigno, in una zona limitata che affiora su un fronte di 9×4 m e penetra nella montagna per oltre 200 m.

Oltre al minerale di interesse economico (braunite), St. Marcel è caratterizzato dalla presenza di numerosissimi minerali di ganga contenenti manganese in maggiore o minore quantità. Tra questi, i più noti sono: la piemontite, l'alurgite, la greenovite e il violano (minerali di cui St. Marcel rappresenta la località tipo) ed inoltre: spessartina, rodonite, pirolusite, polianite ecc. Sono presenti anche numerosi minerali in cui il manganese non è componente importante, ma che tuttavia si presentano con caratteristiche tali da risultare interessanti per i collezionisti (DE MICHELE, 1974).

Questa complessa sequenza di minerali rappresenta l'effetto di interazione tra la massa di ossido di manganese e le rocce silicatiche circostanti, sotto le variabili condizioni del metamorfismo alpino. È noto infatti che la Formazione dei Calcescisti è stata soggetta prima ad una fase metamorfica (coalpina) nelle condizioni di alta P e bassa T della facies degli scisti a glaucofane, poi a condizioni di P e T moderate (fase lepontina) che, nella zona, corrispondono alla facies degli scisti verdi. Nelle rocce affioranti nel Vallone di St. Marcel, le due fasi si rendono riconoscibili rispettivamente per la presenza di masse di eclogiti e glaucofaniti (FRANCHI, 1900) da una parte, e, dall'altra, di fenoblasti di cloritoide, ma un esame più attento della mineralogia e della petrografia permette di riconoscerne numerose altre testimonianze (GRIFFIN e MOTTANA, in prep.).

Definizione di violano e di schefferite

Tra i minerali di ganga, due dei pirosseni hanno, in passato, risvegliato l'attenzione degli studiosi: il violano e la schefferite.

Sono definite con questi due nomi due varietà di pirosseno, macroscopicamente identificate per il loro colore, rispettivamente viola e marroncino. Mentre del violano (di cui St. Marcel rappresenta la località tipo, anzi l'unica conosciuta al mondo) sono noti dati ottici e chimici, della schefferite si ignora praticamente tutto. La sua identificazione da parte dei collezionisti è basata esclusivamente sul colore, peraltro decisamente più chiaro di quello della schefferite della località tipo (Långban, Svezia).

Il violano, descritto inizialmente da BREITHAAPT (1838), si presenta in due varietà: idiomorfa e massiccia. Entrambe sono caratterizzate da un colore viola più o meno intenso che, in alcuni campioni, sfuma decisamente verso tonalità turchine. Analisi chimiche di entrambe le varietà, eseguite nel secolo scorso (DES CLOIZEAUX, 1862-74; SCHLUTTIG, 1888), sono state interpretate da vari Autori in modo diverso a seconda del grado di purezza attribuito al concentrato analizzato. Sulla base di un'analisi di PENFIELD (1893), STRUNZ (1970), TRÖGER (1967), DANA (1892), HEY (1962) considerano il violano una varietà debolmente manganesifera del diopside.

Un riesame è stato recentemente compiuto (MOTTANA, ROSSI, KRACHER e KURAT, in stampa) su due campioni, uno di un violano idiomorfo (rarissimo esemplare cortesemente fornito dal Dott. V. Mattioli) ed uno di un violano massiccio (la varietà cosiddetta laminare o lamellare di DES CLOIZEAUX, 1862), proveniente dalla collezione Bazzi dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Milano. Esso ha mostrato che il violano idiomorfo non è un diopside, ma una onfacite ordinata a basso tenore di manganese, mentre nel violano lamellare sono presenti aree di composizione onfacitica disordinata accanto ad aree ancor più onfacitiche (ordinate) e diopsidiche pure. Il violano sarebbe quindi una varietà ex-colore tanto del diopside quanto dell'onfacite.

La schefferite (MIKAELSON, 1862) è una varietà di augite trovata a Långban e a Pajsberg (Svezia) in masse granulari e talora in cristalli di grosse dimensioni concresciuti con calcite, di colore bruno da rossiccio a giallino. La composizione chimica, determinata ultimamente da JAKOB (1927), è interpretabile come una soluzione solida essenzialmente diopsidica, ricca in Na_2O , Fe_2O_3 e Mn_2O_3 . Come tale è accettata da TRÖGER (1967), mentre STRUNZ (1970), HINTZE (1897) e DEER, HOWIE e ZUSSMAN (1965) la considerano una soluzione solida diopside-hedenbergite (salite) in cui il Mn sostituirebbe il Ca. FLEISCHER (1971), viceversa, la dà semplicemente come sinonimo di diopside manganesifero.

I dati roentgenografici su polveri (WELIN, 1968) sembrano suggerire, piuttosto, un'affinità con l'acmite. Sono note, sempre in Svezia, anche delle schefferiti nere e opache molto ricche in ferro (*Eisenschefferit*, FLINK, 1886) e a Franklin Furnace negli U.S.A. delle schefferiti zincifere (PALACHE, 1935). A nostra conoscenza non

esistono determinazioni scientifiche di nessun tipo sul minerale di St. Marcel denominato schefferite.

Dati sperimentali

Sono stati esaminati 20 campioni di pirosseno di St. Marcel, di cui 4 ci sono stati sottoposti con la denominazione di schefferite.

Tre di queste (To-A, To-B, To-C) sono decisamente di colore bruno-marroncino, hanno aspetto fibroso e si presentano come aggregati finemente concresciuti con tremolite asbestiforme bianca, oppure con cristallini giallo-chiari fibroso-raggiati di actinolite. Gli aggregati bianco-marroncini sono attraversati da vene bianche di quarzo e sono impiantati su braunite nerastra talora associata a greenovite rosa. In un caso (To-C) si osservano anche minuscoli cristallini prismatici di piemontite. Il quarto campione (MC 218-16-77) si presenta in cristalli ben formati, fascicolati, di 1 mm di diametro e 3-4 mm di lunghezza, di colore rosa castano, molto più chiaro degli altri, traslucido, in associazione con quarzo e con rari cristallini di epidoto manganesefero. Il materiale fa parte non della matrice della roccia, ma di una vena trasversale, post-tettonica.

I 16 violani esaminati, provenienti in parte dalla collezione del Museo di Mineralogia dell'Università di Bologna, in parte dalla collezione Bazzi dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano e in parte da collezionisti privati, fanno tutti parte della varietà definita massiccia o laminare (DES CLOIZEAUX, 1862). Si tratta di masse di colore viola più o meno deciso, fino a molto scuro (AMB-5) concrescite con quarzo o con actinolite roseo-bruna (richterite dei collezionisti) spesso con aspetto raggiato, quasi a rosetta, e in diretto contatto con arnioni di braunite, oppure con vene di piemontite scura massiccia. Alcuni campioni presentano una sfumatura tendente all'azzurrognolo, forse per un incipiente fenomeno di alterazione, che si manifesta soprattutto lungo piccole fratture parallele. Nei campioni più alterati sono frequenti spalmature rosse di alurgite.

I campioni sono stati esaminati col metodo roentgenografico per polveri, con un diffrattometro Philips Norelco a gonjiometro verticale, dopo una separazione manuale al binoculare a partire da grana sufficientemente minuta (da 0,250-0,125 mm a 0,125-0,062 mm). È stato eseguito inizialmente un diffrattogramma ad $1^\circ/\text{min}$. nell'intervallo da 5° - 60° $2\theta\text{CuK}\alpha$ e successivamente un diffrattogramma di precisione ad $1/4^\circ/\text{min}$. su un preparato addizionato con Si metallico come standard interno, e sparso come strato sottile su un vetrino. L'intervallo angolare esaminato va da 13° - 60° $2\theta\text{CuK}\alpha$. La lettura dei diffrattogrammi è stata eseguita al centesimo di grado, per mezzo di un regolo.

L'indicizzazione dei picchi è stata effettuata per riferimento alle tavole di BORG e SMITH (1967) ed è riportata nell'ultima colonna della Tab. 1: un certo numero di campioni è stato indicizzato per riferimento con il diopside (BORG e SMITH, 1967, p. 239), un altro numero per riferimento con l'onfacite (BORG e SMITH, 1967, p. 244). I due tipi si distinguono, secondo il metodo originariamente proposto

da GINZBURG e SIDORENKO (1964) e perfezionato da MOTTANA (1969), per la presenza nei pirosseni diopsidici di una tripletta ben risolta tra 29° - 31° 2θ CuK α e per una doppietta tra 35° - 36° 2θ CuK α ; negli onfacitici invece tra 30° - $31,5^{\circ}$ 2θ CuK α si ha una doppietta e tra 35° - $36,5^{\circ}$ 2θ CuK α si ha una tripletta ben risolta. Il diopside sarebbe caratterizzato anche dall'assenza della riflessione 110, ma, nei pirosseni esaminati, questa è risultata quasi sempre presente, sia pure con intensità molto variabile, ovviamente in conseguenza del fatto che essi non sono mai magnesiferi puri ma contengono impurezze di Al, Fe, Mn nel sito M1.

TABELLA 1

Costanti reticolari, volumi delle celle, numero di riflessi usati per il raffinamento e tipo strutturale dei pirosseni di Praborna, Saint Marcel (Valle d'Aosta)

num. campione	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (°)	V (Å ³)	NP	tipo
<i>Violani</i>							
17111	9.741(3)	8.922(3)	5.258(2)	105.92(2)	439.4	15	di
421	9.732(3)	8.912(3)	5.257(2)	106.05(2)	438.2	15	di
MF-b	9.723(9)	8.897(8)	5.261(5)	106.09(3)	437.3	14	di
MF-a	9.724(3)	8.898(3)	5.256(2)	106.02(1)	437.1	15	di
AMB-2	9.719(2)	8.898(2)	5.249(1)	106.06(1)	436.2	15	di
17113	9.716(3)	8.891(3)	5.250(2)	106.04(2)	435.8	16	di
17114	9.713(3)	8.894(3)	5.252(2)	106.16(2)	435.8	16	di
17110	9.613(5)	8.785(5)	5.269(3)	106.95(3)	425.6	8	onf
AMB-1	9.599(4)	8.791(4)	5.260(2)	106.86(3)	424.8	12	onf
AMB-4	9.618(7)	8.777(6)	5.268(4)	107.21(5)	424.8	11	onf
VB-5	9.606(5)	8.791(4)	5.253(3)	106.86(3)	424.5	11	onf
VB-3	9.599(3)	8.778(3)	5.264(2)	107.00(3)	424.2	11	onf
VB-4	9.589(2)	8.777(2)	5.262(1)	106.95(2)	423.6	9	onf
AMB-5	9.583(5)	8.775(5)	5.266(3)	107.03(3)	423.4	13	onf
VB-2	9.581(2)	8.770(2)	5.253(1)	106.92(1)	422.3	15	onf
VB-6	9.568(4)	8.754(4)	5.265(2)	107.13(2)	421.4	11	onf
<i>Schefferiti</i>							
To-B	9.727(4)	8.896(4)	5.270(2)	106.29(3)	437.7	19	di
MC.218.16.77	9.718(5)	8.897(4)	5.257(3)	106.13(3)	436.6	16	di
To-C	9.699(4)	8.872(4)	5.267(2)	106.42(3)	434.7	18	di
To-A	9.685(4)	8.852(4)	5.272(2)	106.70(3)	432.9	11	onf

Le celle elementari sono state calcolate con un programma a indicizzazione fissa, basato sui minimi quadrati, utilizzando un numero variabile di picchi a indice noto. Nel caso di pirosseni con spettro di tipo diopsidico il numero dei picchi usati per il raffinamento va da 14 a 19; nel caso di pirosseni con spettro di tipo onfacitico, si va da un minimo di 9 ad un massimo di 12. Contemporaneamente si è potuto notare che intensità e acutezza dei picchi sono molto migliori nei pirosseni diopsidici che in quelli onfacitici.

I parametri delle celle elementari misurati sono riportati in Tab. 1 e rappresentati graficamente in Fig. 1a, b, c come covarianze. Come ascissa, per le proiezioni, si è preferito utilizzare il parametro b_0 della cella, la cui variazione è funzione

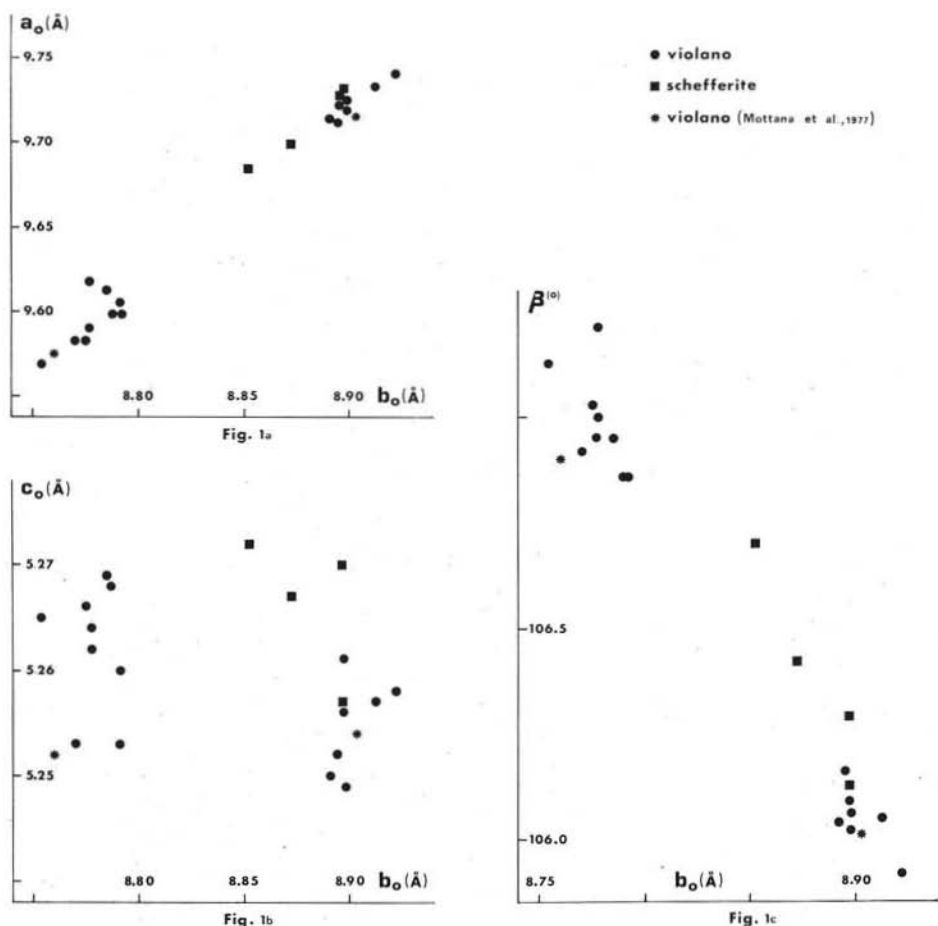


Fig. 1. — Covarianze tra i parametri delle celle elementari nei pirosseni di St. Marcel. Sono chiaramente individuati due gruppi: uno dei violani onfacitici ed uno dei violani diopsidici; le schefferiti presentano caratteristiche intermedie. Ulteriori chiarimenti nel testo.

diretta del contenuto di molecole giadeditica + acmitica (EDGAR et al., 1969).

Dai grafici risulta evidente che i campioni da noi analizzati si concentrano in due gruppi: il primo presenta valori elevati di a_0 e b_0 e valori bassi di β , il secondo, al contrario, presenta valori bassi di a_0 e b_0 ed elevati di β . Al primo gruppo appartengono tutti i violani aventi un diffrattogramma di tipo diopsidico; al secondo tutti quelli di tipo onfacitico. Le schefferiti si collocano in posizione intermedia e tendono ad associarsi al gruppo dei violani diopsidici. Il parametro c_0 presenta valori supergiù uguali in tutti i campioni esaminati, ma una sua proiezione in funzione di b_0 permette ancora di distinguere due gruppi coincidenti con quelli già osservati negli altri diagrammi; inoltre si possono isolare tre delle schefferiti, esattamente quelle di colore decisamente marrone, che cadono in un'area caratterizzata da valori intermedi di b_0 ed elevati di c_0 . Nel diagramma b_0 - β le stesse tre

schefferiti si pongono in una posizione intermedia tra i due gruppi di violani: esse sono caratterizzate, accanto ai soliti valori intermedi di b_0 , da valori di β decisamente più alti di quelli dei violani diopsidici ma minori di quelli onfacitici. L'unico campione di schefferite di colore rosa-castano è strettamente legato ai violani diopsidici, dai quali risulta indistinguibile in qualsiasi proiezione.

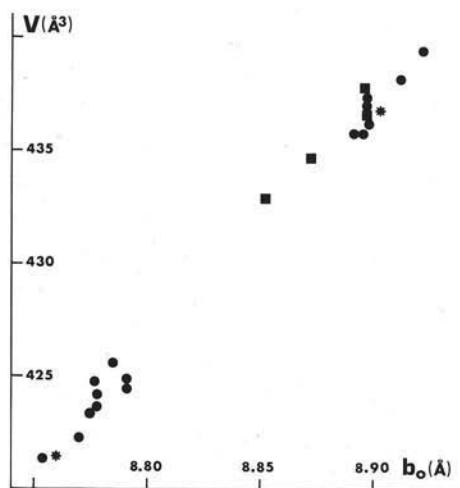


Fig. 2. — Covarianza tra il parametro b_0 e il volume delle celle elementari dei pirosseni di St. Marcel.

lumi variabili tra 432,9 e 437,7 Å³, ma essendo tendenzialmente vicine al settore diopsidico. Fra le schefferiti si distingue la To-A che presenta, a differenza di tutte le altre, uno spettro di tipo onfacitico. Essa possiede anche il volume della cella minore tra tutte le schefferiti, pur mantenendosi nettamente maggiore dei violani onfacitici.

I risultati ottenuti nel corso del presente lavoro confermano quelli di MOTTANA et al. (in stampa) ottenuti su due soli campioni (VM-1a, VB-1a). Il campione VM-1a (violano idiomorfo) presenta caratteristiche onfacitiche molto spinte, superate solo dal nostro campione VB-6 (Fig. 2); il campione VB1a presenta invece le caratteristiche di un diopside debolmente giadeitico (Fig. 2) e si accorda pienamente con la maggioranza dei violani diopsidici ora esaminati. Alcuni di questi però sono ancora più nettamente diopsidici e, vedi caso, presentano un colore violaceo più chiaro degli altri, talora tendente al turchino, come il campione descritto ed analizzato da PENFIELD (1893).

Sulla base dei dati roentgenografici di polveri sono stati scelti dei campioni rappresentativi sui quali è stata effettuata l'analisi chimica con la microsonda elettronica (analista G. Kurat) e la determinazione del gruppo spaziale mediante il diffrattometro automatico a cristallo singolo (determinazioni di G. Rossi). I campioni, scelti sulla base dei volumi di cella, sono: due violani diopsidici, rispettiva-

A conclusioni analoghe permettono di giungere le proiezioni del volume della cella contro il parametro b_0 (Fig. 2): da un lato i violani onfacitici, il cui volume è compreso tra 425,6 e 421,4 Å³, in accordo con la loro natura di onfaciti, cioè di termini intermedi tra l'estremo calcio-magnesifero (diopside, $V = 439,8$ Å³; NOLAN e EDGAR, 1963) e quello sodio-aluminifero (giadeite, $V = 401,2$ Å³; PREWITT e BURNHAM, 1966); dall'altro i violani diopsidici, il cui volume è compreso tra 435,8 e 439,4 Å³, quindi un poco inferiore all'estremo diopsidico puro, proprio in considerazione del loro limitato tenore di molecola giadeitica.

Le schefferiti assumono, come al solito, una posizione intermedia, avendo vo-

mente quello a volume massimo e minimo, due violani onfacitici, a volume massimo e minimo, e la schefferite (To-A) che occupa la posizione intermedia tra i due gruppi di violani.

L'analisi in microsonda, anzitutto, ha rivelato una notevole eterogeneità nella composizione di ciascun campione (Tab. 2), mantenendo comunque un buon accordo con la cella ottenuta per diffrattometria di polveri. Il contenuto di molecola giadeitica cresce regolarmente col decrescere del volume, quello di acmite varia, ma tende a crescere, mentre gli altri componenti si mantengono piuttosto costanti.

TABELLA 2

Composizioni medie (e deviazioni standard) dei pirosseni di Praborna analizzati con la microsonda (G. Kurat, an.) e loro ricalcolo nelle tre molecole fondamentali acmite, giadeite, diopside

n.	17111	17114	17110	VB-6	To-A
SiO ₂	56.65 (0.33)	57.33 (0.25)	57.98 (0.85)	58.00 (0.43)	54.60 (0.97)
TiO ₂	0.02 (0.01)	0.01 (0.01)	0.20 (0.05)	0.12 (0.01)	0.02 (0.02)
Al ₂ O ₃	1.14 (0.92)	2.56 (1.34)	8.62 (1.07)	10.45 (1.27)	2.55 (1.57)
Fe ₂ O ₃	1.16 (0.85)	0.00	1.72 (0.64)	5.34 (2.79)	13.71 (1.40)
Cr ₂ O ₃	0.02 (0.02)	0.01 (0.11)	0.00	0.00	0.00
FeO	---	---	---	---	---
MnO	1.23 (0.62)	1.12 (0.15)	1.01 (0.09)	1.13 (0.21)	1.78 (0.76)
NiO	0.03 (0.02)	0.04 (0.08)	0.04 (0.05)	0.00	0.13 (0.05)
MgO	16.27 (0.61)	16.63 (1.08)	10.00 (0.71)	6.85 (0.78)	8.70 (0.49)
CaO	22.72 (0.92)	22.10 (1.31)	13.78 (0.87)	9.80 (1.26)	11.51 (0.71)
Na ₂ O	1.16 (0.38)	1.58 (0.54)	5.80 (0.31)	7.65 (0.60)	6.54 (0.48)
K ₂ O	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)	0.02 (0.00)	0.02 (0.01)	0.02 (0.01)
	100.42	101.40	99.23	99.36	99.56
Ac	3	0	5	8	38
Jd	5	11	35	44	9
Di	87	84	52	37	46
altre	5	5	8	11	7
gr. sp.	C2/c	C2/c	P2/n	P2/n	C2/c

In particolare il tenore di manganese dei campioni esaminati, espresso come MnO, supera di poco l'1% e non mostra nessuna covarianza con il contenuto di sodio, come invece era stato osservato da MOTTANA et al. (in stampa) nel violano VB-1. Va però osservato che la somma di Fe, Mn e Al, espressi come trivalenti, risulta in covarianza con il sodio. Questo si potrebbe attribuire, essenzialmente, all'effetto preponderante dell'alluminio, ma, dal calcolo delle molecole costitutive, tutto lascia supporre che il manganese sia contenuto nei violani prevalentemente come manganese trivalente, cioè a dire: come manganogiadeite o manganacmite (NaMnSi₂O₆). Infatti, determinazioni preliminari effettuate presso l'Istituto di Fisica dell'Università di Pavia con il metodo EPR sul campione VB-2, sembrano indicare che il manganese sia prevalentemente situato nella posizione M1 e quindi si tratti probabilmente di Mn³⁺. Questo risulta dagli studi di GHOSE e SCHINDLER

(1969). Secondo questi autori nei diopsidi il Mn^{2+} tenderebbe a concentrarsi a basse temperature nella posizione del Ca (M2), per allocarsi poi nella posizione del Mg (M1) solo a temperature estremamente elevate (superiori ai $900^{\circ}C$), che non sono compatibili con quelle metamorfiche dell'area di St. Marcel.

La composizione dell'unica schefferite esaminata chimicamente è nettamente diversa da quella dei violani di qualsiasi tipo. Ad un elevato valore di Na_2O corrisponde un basso valore di Al_2O_3 , quindi di molecola giadeitica. L'eccesso di Na_2O è compensato dal ferro che è stato ricalcolato interamente come trivalente in modo da ottenere la quantità stechiometrica di acmite.

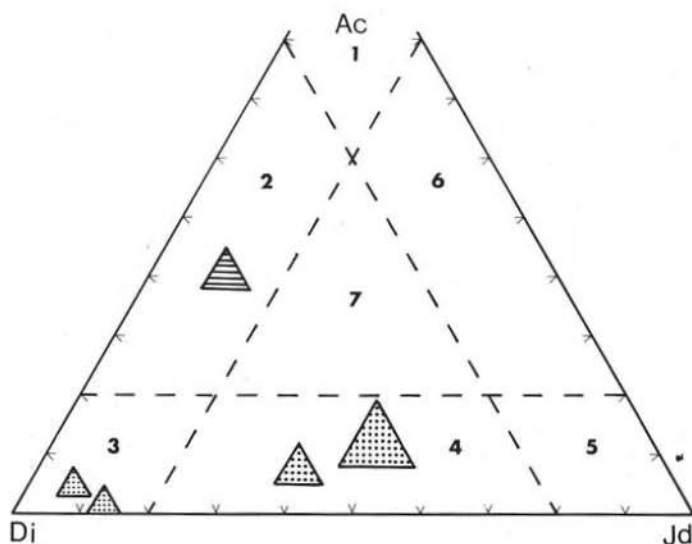


Fig. 3. — Proiezione dei pirosseni di St. Marcel analizzati, sulla base delle tre molecole diopside, giadeite e acmite. Le dimensioni dei triangoli rappresentativi dei violani (punteggiati) e della schefferite (tratteggiato) riflettono l'ammontare di altre molecole pirosseniche presenti. — *Spiegazione dei simboli*: 1 - campo dell'acmite; 2 - campo dell'egirinaugite; 3 - campo del diopside; 4 - campo dell'onfacite; 5 - campo della giadeite; 6 - campo della egiringiadeite; 7 - campo della cloromelanite (tutti secondo ESSENE e FYFE, 1967).

Il diagramma Di-Ac-Jd (Fig. 3) evidenzia le differenze chimiche esistenti fra i campioni analizzati: i violani diopsidici cadono vicino al vertice Di nell'area definita da ESSENE e FYFE (1967) come tipica delle augiti sodiche, i violani onfacitici cadono nell'area definita dagli stessi AA. come tipica delle onfaciti, mentre la schefferite si allinea lungo il lato Di-Ac, nell'area definita come tipica delle egirinaugiti. Ovviamente però non si tratta di un'egirinaugite, minerale tipico di rocce effusive alcaline.

È notevole che il campione di schefferite, pur contenendo più manganese dei violani, non abbia colore viola. Questo è probabilmente dovuto al fatto che l'effetto cromatico del manganese è schermato da quello del Fe^{3+} , ma è anche possibile che in questo campione il manganese sia presente come Mn^{2+} e quindi non ricopra, se non in minima parte, la funzione di ione cromoforo che attribuiamo al Mn^{3+} .

dei violani. I minerali contenenti Mn^{2+} essenziale, in genere, sono rosa, non viola (rodocrosite, rodonite).

Una netta differenziazione tra i campioni esaminati si ottiene anche con la determinazione del gruppo spaziale. I violani diopsidici hanno una struttura disordinata $C2/c$; quelli onfacitici presentano invece la struttura ordinata $P2/n$. Allo stesso risultato erano giunti MOTTANA et al. (in stampa) nello studio di due campioni tipici di violano. Inoltre ROSSI et al. (in stampa), esaminando una serie di pirosseni eclogitici di identiche condizioni termobariche, hanno messo in evidenza come, lungo il giunto diopside-giadeite, i pirosseni tendono a presentare strutture disordinate ovunque fuorchè là dove il rapporto diopside:giadeite sia vicino a 50:50. Questa conclusione vale anche per i violani cioè in presenza di Mn come ione aggiuntivo presumibilmente nella molecola mangangiadeitica.

La schefferite presenta la struttura disordinata $C2/c$. Per questo tipo di soluzione solida non sono noti elementi di confronto in rocce metamorfiche.

Conclusioni

Lo studio roentgenografico e cristallografico dei violani e delle schefferiti di St. Marcel (Valle d'Aosta) ha confermato, sulla base di un maggior numero di campioni, i risultati ottenuti da MOTTANA et al. (in stampa) sui violani, ed ha fornito dati del tutto nuovi per le schefferiti, che non erano mai state sottoposte ad un esame mineralogico moderno.

Il violano, malgrado l'apparente uniformità di colore e di tessitura lamellare-massiccia, comprende due specie mineralogiche: un diopside debolmente giadeitico (augite sodica, secondo ESSENE e FYFE, 1967) a struttura disordinata ($C2/c$), e una onfacite a struttura ordinata ($P2/n$). Il colore viola è con ogni probabilità dovuto alla presenza di Mn^{3+} come ione cromoforo, in quantità molto limitate ($\sim 1\%$) e legato sotto forma di molecola mangangiadeitica o manganacmitica, come originariamente proposto da PENFIELD (1893). Data la scarsissima quantità di componente manganesifera, rispetto alle predominanti molecole diopsidica e giadeitica, il violano non può essere considerato una specie a sè stante, ma rappresenta semplicemente una varietà ex-colore di entrambe le specie diopside e onfacite.

La schefferite è una soluzione solida, essenzialmente binaria, tra diopside e acmite, che presenta struttura disordinata $C2/c$ anche quando lo spettro di polveri assume le caratteristiche dell'onfacite. Il colore marroncino della schefferite è senz'altro dovuto all' Fe^{3+} . Il manganese presente o risulta obliterato nel suo effetto cromoforo dall'azione dell' Fe^{3+} , oppure è in stato di valenza 2, notoriamente, quindi, meno intensamente colorante di Mn^{3+} .

I dati qui forniti sulla schefferite sono tuttavia da considerare del tutto preliminari, così come occorre precisare che questo studio non esaurisce la complessa cristallografica dei pirosseni monoclini di St. Marcel, dove risultano presenti giadeite e diopside (PENFIELD, 1893) quasi puri, ed anche onfaciti pressochè incolore, prive di manganese (GRIFFIN e MOTTANA, in prep.).

Ringraziamenti. — Per la collaborazione ai calcoli cristallografici ringraziamo le dott.sse B. BIANCHI POTENZA e R. BOCCHIO (Milano) e, per averci fornito campioni, i collezionisti M. FONTANA (Milano), S. BROCCARDO (Torino) e il dott. V. DE MICHELE (Museo Civico di Storia Naturale di Milano).

BIBLIOGRAFIA

- BORG I. Y., SMITH D. K. (1969) - *Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals*. Geol. Soc. America Memoir, 122.
- BREITHAUP T. A. (1838) - *Jour. prak. Chem.*, XV, 329 (citato da Penfield, 1893).
- DANA J. D. (1892) - *A system of mineralogy*. J. Wiley and Sons, New York.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. (1965) - *Rock-forming minerals*. 2, *Chain Silicates*. Longmans, Cambridge.
- DE MICHELE V. (1974) - *Guida mineralogica d'Italia*. Ist. Geogr. De Agostini, Novara, 1, 22-24.
- DES CLOIZEAUX A. (1862-74) - *Manuel de Minéralogie*. I, 1862, 66-67; II, 1874, XIX-XX.
- EDGAR A. D., MOTTANA A., MACRAE N. D. (1969) - *The chemistry and cell parameters of omphacites and related pyroxenes*. *Min. Mag.*, 37, 61-74.
- ESSENE E. J., FYFE W. S. (1967) - *Omphacite in the Californian metamorphic rocks*. *Contr. Mineral. and Petrol.*, 15, 1-23.
- FLEISCHER M. (1971) - *Glossary of mineral species*. *Min. Rec.*, pp. 130.
- FLINK G. (1886) - *Ueber Schefferit von Långban und Pajsberg*. *Zeits. Kryst. Min.*, 11, 487-506.
- FRANCHI S. (1900) - *Sopra alcuni giacimenti di rocce giadaitiche nelle Alpi occidentali e nell'Appennino ligure*. *Boll. R. Com. Geol. It.*, I, s. IV, 115-158.
- GHOSE S., SCHINDLER P. (1969) - *Determination of the distribution of trace amounts of Mn²⁺ in diopsides by electron paramagnetic resonance*. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.*, 2, 51-58.
- HEY M. H. (1962) - *An index of mineral species and varieties*. British Museum, London.
- HINTZE C. (1897) - *Handbuch der Mineralogie*. Enke-Verlag, Leipzig.
- HUTTENLOCHER H. F. (1934) - *Die Erzlagerstättenzonen der Westalpen*. *Boll. Svizz. Miner. Petrogr.*, XIV, 22-149.
- JAKOB J. (1927) - *Über den Chemismus von Schefferit und Richterit*. *Boll. Svizz. Miner. Petrogr.*, VII, 137-139.
- MIKAELSON C. A. (1862) - *Oefv. af Vet.-Ak. Förb.* 1862, No. 9, S. 506. (Citato da FLINK, 1886).
- MOTTANA A. (1969) - *Determinazione rapida roentgenografica dei pirosseni delle eclogiti*. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.*, XXV, 93-103.
- MOTTANA A., ROSSI G., KRACHER A., KURAT G. (in stampa) - *Violan revisited: a Mn-bearing omphacite*. *Tsch. Min. Petr. Mitt.*
- NOLAN J., EDGAR A. D. (1963) - *An X-ray investigation of synthetic pyroxenes in the system acmite-diopside-water at 1000 Kg/cm² water-vapour pressure*. *Min. Mag.*, 33, 625-634.
- PALACHE C. (1935) - *The Minerals of Franklin and Sterling Hill, Sussex County, New Jersey*. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 180.
- PENFIELD S. L. (1899) - *On some Minerals from the Manganese Mines of St. Marcel, in Piedmont, Italy*. *Am. J. Sci.*, 46, 293-295.
- PREWITT C. T., BURNHAM C. W. (1966) - *The crystal structure of jadeite, NaAlSi₃O₆*. *Am. Min.*, 51, 956-975.
- ROSSI G., UNGARETTI L., MOTTANA A., SMITH D. C. - *Cristallochimica dei pirosseni eclogitici di Sørpollen, Norvegia*. *Rend. S.I.M.P.*, Firenze, 1977, in stampa.
- SCHLUTTIG E. (1888) - *Chemisch-Mineralogische Untersuchungen von weniger bekannten Silicaten*. *Zeits. Kryst. Min.*, 13, 73-76.
- STRUNZ H. (1970) - *Mineralogische Tabellen*. Akad. Verlagsges. Geest u. Portig. Leipzig.
- TROEGER W. E. (1967) - *Optische Bestimmung der gesteinsbildender Minerale*. Teil 2. Textband, Schweizerbart'sche V.B.H., Stoccarda.
- WELIN E. (1968) - *Notes on the mineralogy of Sweden. - 6. X-ray powder data from minerale from Långban and the related mineral deposits of Central Sweden*. *Ark. Min. Geol.*, 4, 499-541.