
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

MIRELLA BONDI, LAURO MORTEN, ANNIBALE MOTTANA

**Studi sperimentali sui pirosseni onfacitici: sintesi
idrotermali a moderate pressioni. Parte I. Soluzioni
solide $CaMgSi_2O_6 \rightleftharpoons Na(Cr, Fe^{3+})Si_2O_6$**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 71 (1981), n.5, p. 101–114.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1981_8_71_5_101_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/>

Mineralogia. — *Studi sperimentali sui pirosseni onfacitici: sintesi idrotermali a moderate pressioni.* Parte I. *Soluzioni solide* $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{Na}(\text{Cr,Fe}^{3+})\text{Si}_2\text{O}_6$ (*). Nota di MIRELLA BONDI (**), LAURO MORTEN (***) e ANNIBALE MOTTANA (***), presentata (****) dal Socio G. SCHIAVINATO.

SUMMARY. — Experimental studies have been carried out at $P(\text{H}_2\text{O})$ 1 to 2 kbar and temperatures 500 to 800 °C on coprecipitated gels in the systems diopside-acmite (Di—Ac) and diopside-kosmochlor (Di—Ko) with the purpose of determining the solid solution properties.

The Di—Ac system is binary under the conditions used, and the unit-cell parameters of the intermediate compositions appear to vary in an appreciably linear way. For Fe-rich compositions, however, the time factor is essential in controlling the synthesis experiments, given the tendency of Fe^{3+} to become reduced to Fe^{2+} , so that non-stoichiometric pyroxenes form.

The Di—Ko system displays a very limited range of solid solution (< 5% Ko), which casts doubts on the possibility that Ko may play a significant role in the crystal chemistry of chromiferous diopsides and/or omphacites occurring in high-pressure kimberlite nodules.

INTRODUZIONE

L'onfacite, da alcuni autori definita semplicemente « the green clinopyroxene occurring in eclogites and related rocks » (Deer *et al.*, 1963, p. 154), è una soluzione solida di almeno quattro componenti: diopside, giadeite, egirina e hedenbergite, esprimibile con la formula $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$.

Nonostante recenti ed approfonditi studi cristallografici (Clark e Papike, 1968; Clark *et al.*, 1969; Edgar *et al.*, 1969; Ribbe e Prunier, 1977; Rossi *et al.*, 1978; Smith *et al.*, 1980) la nomenclatura dei pirosseni onfacitici non è ancora omogenea ed unanimemente applicata. In particolare sono citati in letteratura vari nomi quali: mayaite, tuxtlite, diopsidgiadeite, per indicare una soluzione solida di diopside e giadeite in rapporto 1:1; urbanite e schefferite, per l'analoga soluzione solida di diopside ed egirina; cloromelanite per la soluzione solida ternaria tra diopside, giadeite ed egirina; ferronfacite per la soluzione solida tra hedenbergite e giadeite. Recenti ritrovamenti di pirosseni con alto contenuto in Cr_2O_3 in kimberliti e xenoliti in esse contenuti hanno riportato l'attenzione anche sulle possibilità di soluzione solida del componente $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$, anche

(*) Lavoro eseguito nell'ambito dei contratti di ricerca C.N.R. CT 75.00881.05 e CT 77.00992.05 (A. Mottana), CT 79.00082.05 e CT 80.01022.05 (L. Morten).

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

(***) Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Roma.

(****) Nella seduta del 21 novembre 1981.

se questo minerale, come fase distinta, è stato finora trovato solo in meteoriti (cosmocluro, ureyite).

Gli studi sperimentali sulle onfaciti iniziarono con lo studio del sistema pseudobinario diopside-giadeite, sia perché calcoli termodinamici e relazioni di fase precedentemente note indicavano che non vi era troppa differenza tra il comportamento osservato nel sistema semplificato e quello dei prodotti naturali, almeno fino ad un certo grado di purezza (Bell e Davis, 1965; Newton e Smith, 1967), sia perché le relazioni di fase nei pirosseni erano risultate sufficientemente complesse per rallentare studi rivolti a sistemi a più componenti, dei quali risultano pertanto disponibili solamente ricerche preliminari.

Il fine della presente ricerca è di verificare il limite di solubilità delle varie componenti sodiche nel diopside e pertanto sono stati presi in considerazione i tre termini, acmite (Ac), cosmocluro (Ko) e giadeite (Jd), in cui la vicarianza del Ca^{2+} (1,12 Å) con Na^{1+} (1,18 Å) porta alla sostituzione bilanciata del Mg^{2+} (0,72 Å) con Fe^{3+} (0,645 Å), Cr^{3+} (0,615 Å) e Al^{3+} (0,535 Å) rispettivamente. A parità di P e T, la solubilità solida dovrebbe decrescere nello stesso ordine, se dipendesse esclusivamente dalle dimensioni del catione vicariante (Shannon, 1976).

Questa ricerca è stata da noi limitata, per ragioni di strumentazione, a condizioni idrotermali di pressione intermedia che tuttavia possono trovare applicazioni petrologiche immediate. Ad esempio i nostri risultati possono costituire una indiretta verifica del modello petrologico proposto da Essene e Fyfe (1967), che spiega la formazione di onfaciti a crescita libera nelle litoclasti di scisti a glaucofane della California, quale effetto congiunto della pressione idrotermale ($P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{tot.}}$) e della presenza di cationi minori.

METODOLOGIE SPERIMENTALI

Materiali di partenza per queste ricerche sono stati geli coprecipitati, preparati con i metodi di Hamilton e Henderson (1968) e Elsdon *et al.* (1972) a partire da reagenti ultrapuri: CaCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Mg, Al, Fe metallici e T.E.O.S. (tetraetilortosilicato).

Questi geli sono stati preparati ad intervalli di composizione del 10 % e 20 % in peso e successivamente, dopo disidratazione a 850 °C, ne sono stati ottenuti per miscelazione i valori composizionali utilizzati nelle sintesi. Tutti gli esperimenti a 1, 2 e 3 kb sono stati eseguiti in capsule d'au con l'apparecchiatura idrotermale descritta da Tuttle (1949) usando autoclavi di Nimonic 105 e René 41. Le variazioni di pressione, misurate con una Bourdon-type gauge, riscontrate nel corso degli esperimenti sono state di ± 50 bars (eccezionalmente di ± 100 bars); quelle di temperatura, misurata con termocoppie K ricoperte, di $\pm 5^\circ$ o 8° °C. Gli esperimenti tra 7 e 9 kb sono stati condotti in un apparato a riscaldamento interno tipo Yoder (1950) avente come mezzo di pressione l'argon. A queste pressioni fu usato un elemento riscaldante di Mo e capsule di Pt. La

temperatura, regolata e controllata con termocoppie di Pt-Pt₉₀Rh₁₀ ha subito variazioni di ± 25 °C. La pressione, regolata e misurata con bobina di manganina, ha avuto variazioni di $\pm 0,25$ kb.

Per gli esperimenti ad alta pressione è stato usato un piston-cylinder apparatus di produzione industriale, del tipo Boyd e England (1963) modificato al diametro interno. La temperatura, controllata con termocoppie di cromel-alumel, è stimata precisa a ± 10 °C; la pressione, determinata in base alla pressione idraulica del secondo stadio, è stimata di ± 1 kb e si mantiene costante per circa 1 kb per parecchie ore. La cella di pressione è del tipo multistrato piombo-pirofillite-talco-grafite e la capsula in cui è contenuto il campione è di Ag o Pd-Ag. Prima di ogni esperimento l'intera cella di pressione è stata disidratata in forno a 400 °C per 2 ore.

Il prodotto delle reazioni consiste essenzialmente in aggregati a grana finissima di cristalli subidiomorfi, con qualche raro individuo di dimensioni maggiori di 50 μ m. Le fasi pirosseniche sono limpide, incolori o verdastre e talora geminate secondo (100). I prodotti di reazione sono stati studiati otticamente in immersione e le fasi minerali sono state caratterizzate mediante esame diffrattometrico, eseguito a $1^{\circ} 2 \theta \text{ min}^{-1}$ con Cu/Ni. I riflessi riscontrati corrispondono bene a quelli riportati da Borg e Smith (1969) per il diopside, l'acmite e l'ureyite. I parametri della cella elementare sono stati determinati a partire da diffrattogrammi eseguiti a $1/4^{\circ} 2 \theta \text{ min}^{-1}$ su preparati addizionati di Si metallico, quale standard interno. Il calcolo è stato eseguito con il metodo dei minimi quadrati utilizzando 10÷12 riflessi ben indicizzabili e il programma a indicizzazione fissa di Gvildis (1963).

CONGIUNGENTE DIOPSIDE-ACMITE

Questo sistema fu studiato in condizioni anidre nell'intervallo di temperatura tra 900° e 1400 °C da Yagi (1958; 1962; 1966) che ne riscontrò il carattere di soluzione solida continua in tutte le proporzioni, confermato dalla variazione regolare ma non rettilinea delle proprietà ottiche. Fu poi ristudiato in condizioni idrotermali (750° e 1000 kg/cm²) da Nolan e Edgar (1963) che ne determinarono il variare dei parametri della cella elementare con la composizione, espressa come % in peso, ricavandone un andamento continuo ed "approximately linear", fuorché per b e β . Cassie (1970) ne compì lo studio a 10 kb in condizioni anidre e nell'intervallo di T fra 1150° e 1500 °C utilizzando il "piston-cylinder apparatus". Egli mise in risalto, in base allo studio diffrattometrico, la difficoltà di raggiungere l'equilibrio negli esperimenti anidri per confronto coi risultati ottenuti in esperimenti idrotermali di breve durata. La congiungente Di-Ac non sarebbe, in condizioni anidre, realmente binaria per pressioni inferiori a 30 kb, mentre lo diventerebbe già a 1 kb in condizioni idrotermali, in quanto queste ultime facilitano l'ordinamento strutturale dei cationi.

I risultati dei nostri esperimenti, eseguiti a temperatura inferiore a quella di Nolan ed Edgar (1963) ma alla stessa pressione o a pressione leggermente superiore, sono riportati in Tabella I e fig. 1.

TABELLA I.
Parametri della cella elementare di pirosseni sintetici sulla congiungente Di—Ac.

| | T (°C) | P (Kb) | t (h) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) |
|---|--------|--------|-------|-----------|-----------|-----------|-------------|---------------------|
| D ₁₀₀ Ac ₀ | 600 | 2 | 648 | 9.747 (4) | 8.925 (3) | 5.248 (2) | 105.81 (3) | 439.3 (3) |
| D ₁₈₀ Ac ₂₀ | 600 | 1 | 72 | 9.728 (4) | 8.904 (4) | 5.256 (3) | 106.03 (2) | 437.6 (3) |
| D ₁₈₀ Ac ₄₀ | 600 | 1 | 72 | 9.708 (3) | 8.879 (3) | 5.265 (3) | 106.30 (2) | 435.6 (1) |
| D ₁₄₀ Ac ₆₀ | 600 | 1 | 75 | 9.690 (4) | 8.856 (4) | 5.272 (3) | 106.63 (3) | 433.5 (1) |
| D ₁₂₀ Ac ₈₀ | 600 | 1 | 75 | 9.670 (3) | 8.822 (3) | 5.280 (3) | 106.96 (3) | 430.8 (5) |
| D ₁₀ Ac ₁₀₀ | 600 | 1 | 72 | 9.643 (9) | 8.803 (7) | 5.289 (5) | 107.37 (9) | 428.5 (6) |
| D ₁₈₀ Ac ₂₀ | 600 | 3 | 48 | 9.726 (3) | 8.905 (3) | 5.254 (3) | 106.02 (2) | 437.4 (3) |
| D ₁₈₀ Ac ₄₀ | 600 | 3 | 48 | 9.710 (3) | 8.788 (3) | 5.264 (3) | 106.32 (2) | 435.5 (3) |

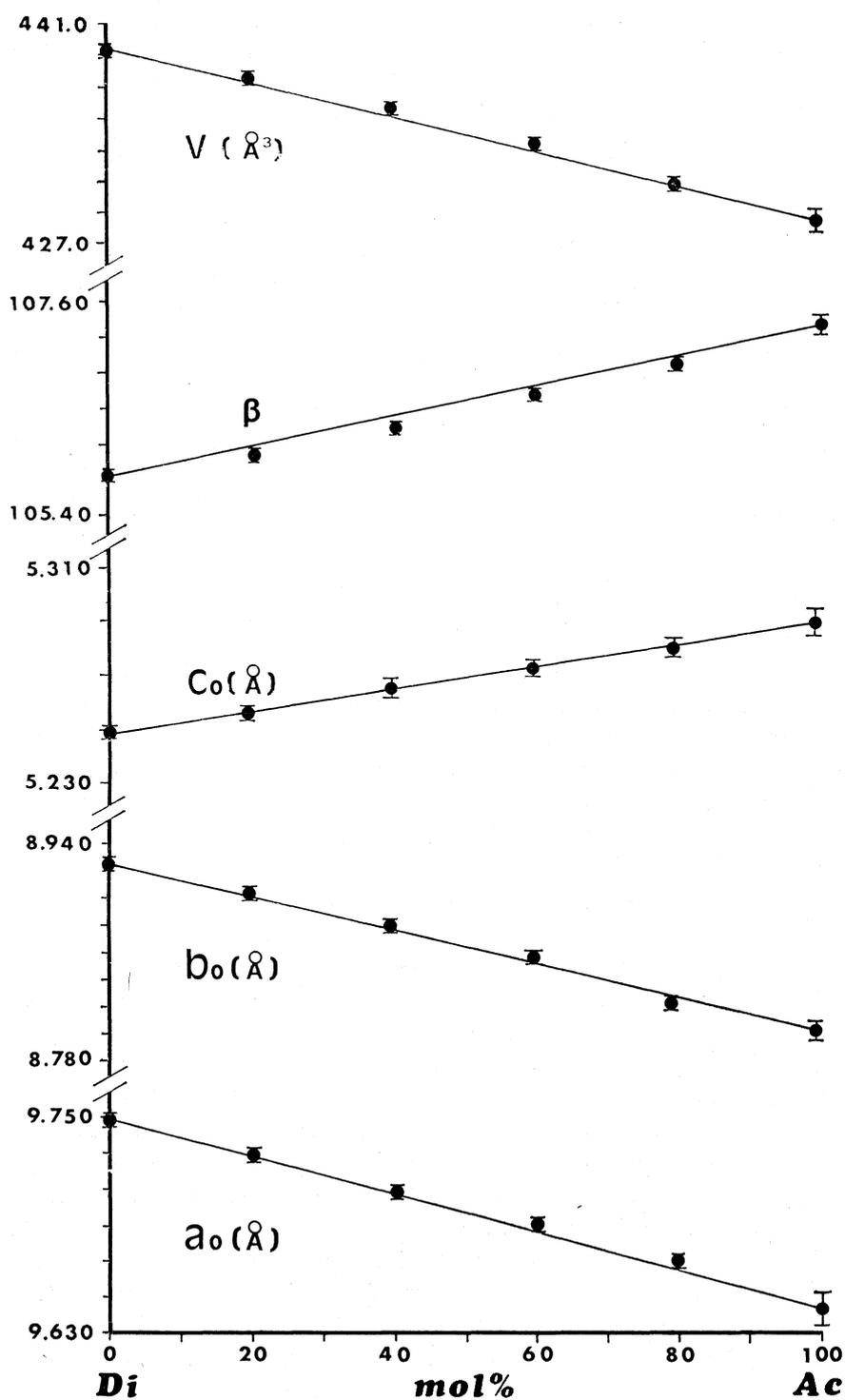


Fig. 1. - Variazione dei parametri reticolari di pirosseni sintetici sulla congiungente Di—Ac.

I parametri della cella elementare sono in sostanziale accordo con quelli ottenuti da Nolan ed Edgar (1963) e confermano, con il loro andamento continuo, l'esistenza di soluzione solida completa fra Di e Ac nelle condizioni sperimentali usate. Tuttavia è evidente una certa accentuazione della curvatura di b e β nonché la lieve curvatura di c . Solo a rimane sensibilmente rettilineo. Da notare anche che, mentre a e b decrescono con l'aumentare del componente Ac in soluzione solida, c e β aumentano sia pure in minor misura. Ne segue che il V , pur decrescendo regolarmente all'aumentare dell'Ac, ha un andamento quasi rettilineo pur denotando un lieve eccesso di volume di mescolamento positivo ($\Delta V_{\max} = + 0.18 \%$).

La validità delle sintesi da noi eseguite risulta confermata primariamente dal fatto che gli esperimenti compiuti su parte dello stesso materiale a pressione maggiore (3 kb) hanno dato risultati quasi del tutto identici (cfr. Tab. I) ed in secondo luogo dall'ottima corrispondenza fra i nostri risultati e quelli ottenuti da Nolan ed Edgar (1963) per composizioni corrispondenti. Solo per il termine Ac_{100} si hanno sensibili differenze fra i valori dei parametri della cella elementare da noi ottenuti e quelli di Nolan ed Edgar (1963). Ciò è probabilmente imputabile alle diverse condizioni di T e t di sintesi (Tab. I). In particolare il fattore tempo (t) è una variabile critica nelle sintesi di minerali: tempi troppo brevi producono incompleta omogeneizzazione dei reagenti, mentre tempi troppo lunghi possono facilitare l'instaurarsi di reazioni tra i reagenti ed il metallo della capsula, soprattutto se sono presenti ioni con valenza variabile e con conseguente diversa capacità di legarsi al metallo nobile. L'influenza del fattore tempo sulla sintesi del Di è nulla, come noto da tempo; quella sulla sintesi della Ac non è ancora nota, mentre sono riportate in letteratura varie considerazioni critiche sulla stabilità termodinamica delle soluzioni solide alle quali partecipa questo componente (Gilbert, 1967, 1969; Cassie, 1970). Si è pertanto ritenuto opportuno effettuare uno studio sulla cinetica di sintesi di questo pirosseno, i cui risultati sono riportati in Tabella II e fig. 2. È evidente come i parametri reticolari risultino più o meno uguali e con errori relativamente ristretti a partire da un tempo di sintesi di 24 h, ma tendano poi ad aumentare per tempi sufficientemente lunghi (144 h). Ciò ha suggerito di limitare il tempo di sintesi per tutti i componenti della congiungente a circa 72 h, anche in considerazione dell'effetto di stabilizzazione termodinamica indotto dal Di in soluzione solida. Ciò porta, però, a una sensibile discrepanza tra i parametri della Ac da noi determinati e quelli di Nolan ed Edgar (1963), discrepanza che eccede l'errore sperimentale per a . Ciò va probabilmente imputato o alla diversa temperatura di sintesi oppure, e più probabilmente, al tempo di reazione troppo lungo utilizzato da Nolan ed Edgar (1963) che ha favorito la sintesi di un pirosseno di composizione al di fuori di quella voluta. Non a caso Flower (1974) che ha sintetizzato Ac alla nostra stessa pressione e a temperatura appena più elevata (700 °C) ma per tempi più lunghi (192 h) in presenza di un buffer (tampone) tale da non assicurare la completa ossidazione del Fe, ha ottenuto parametri reticolari notevolmente maggiori di qualsiasi altro sperimentatore ed in particolare proprio per a (cfr. Tab. II).

TABELLA II.
Variazioni delle costanti reticolari dell'acmite in funzione del tempo.

| T (°C) | P (Kb) | t (h) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) |
|------------------------------|-------------------------|-------|-----------|-----------|------------|------------------|---------------------|
| 600 | 1 | 1 | 9.64 (2) | 8.81 (1) | 5.302 (8) | 107.39 (16) | 429.7 (1.1) |
| 600 | 1 | 6 | 9.653 (9) | 8.808 (4) | 5.295 (4) | 107.46 (8) | 429.5 (5) |
| 600 | 1 | 24 | 9.646 (6) | 8.803 (4) | 5.293 (3) | 107.46 (5) | 428.7 (4) |
| 600 | 1 | 72 | 9.643 (9) | 8.803 (7) | 5.289 (5) | 107.37 (9) | 428.5 (6) |
| 600 | 1 | 144 | 9.655 (5) | 8.795 (3) | 5.297 (3) | 107.47 (5) | 429.1 (3) |
| 800 | 1 atm (secco) | 6 | 9.660 (6) | 8.827 (5) | 5.296 (3) | 107.31 (5) | 431.1 (4) |
| Nolan e Edgar (1963) 750 | 1000 kg/cm ² | 5 gg | 9.658 (2) | 8.795 (2) | 5.294 (1) | 107.42 (2) | 421.1 (1) |
| Gilbert (1969) 825 | 1 atm (secco) | 26 h | 9.660 (3) | 8.804 (3) | 5.289 (10) | 107.33 (3) | 429.4 (3) |
| Popp e Gilbert (1972) 400 | 4 | 20 gg | 9.659 (3) | 8.800 (3) | 5.298 (2) | 107° 24.9' (1.9) | 429.7 (2) |
| 500 | 4 | 53 gg | 9.654 (2) | 8.797 (2) | 5.297 (3) | 107° 25.6' (1.8) | 428.7 (1) |
| 500 | 4 | 12 gg | 9.655 (3) | 8.797 (4) | 5.293 (3) | 107° 21.1' (1.7) | 429.1 (2) |
| 500 | 4 | 13 gg | 9.296 (3) | 8.799 (3) | 5.296 (2) | 107° 24.8' (1.9) | 429.3 (2) |
| Flower (1974) 700 | 1 | 192 h | 9.665 (2) | 8.800 (1) | 5.299 (1) | 107.42 (2) | 430.0 (2) |

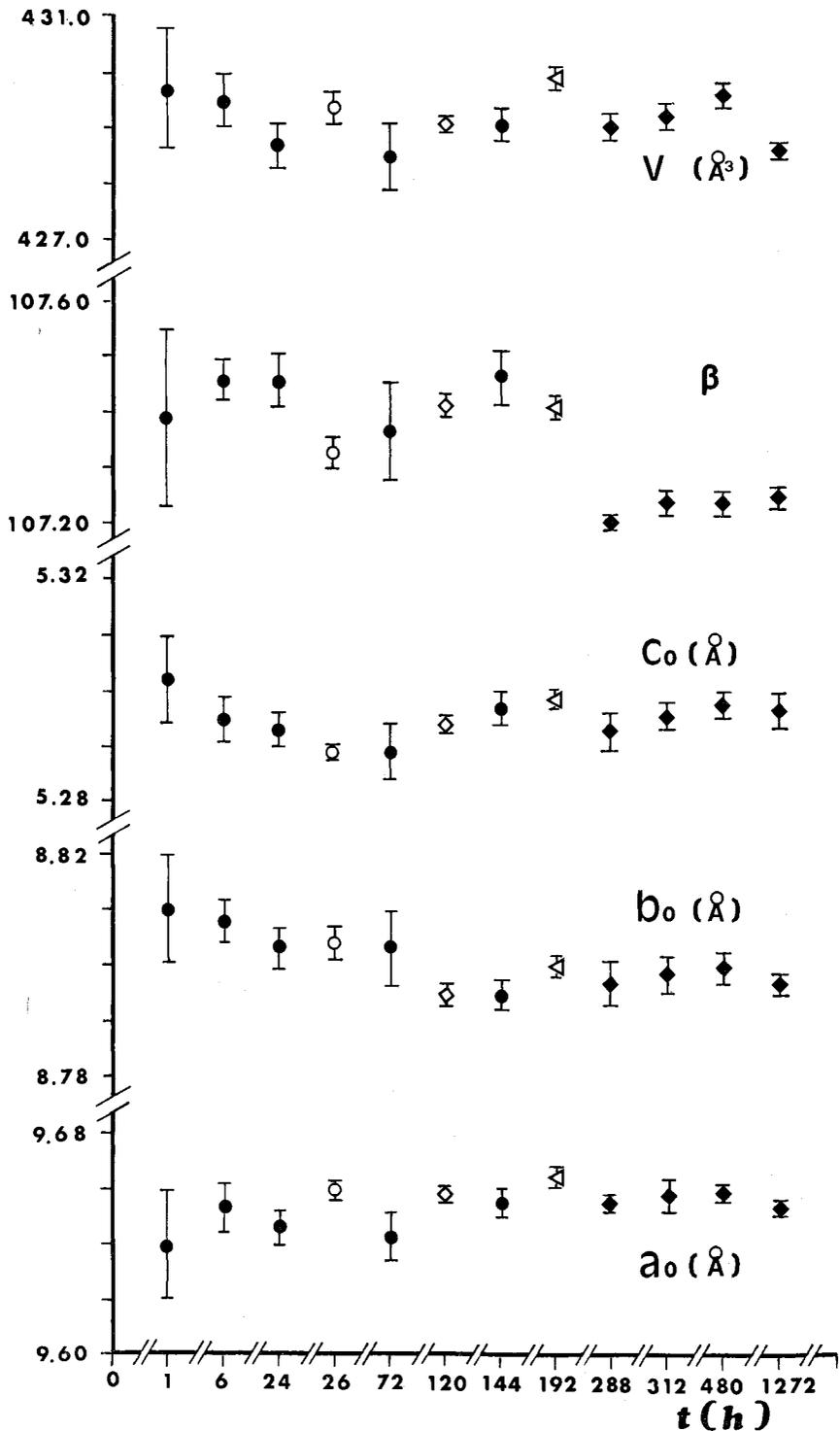


Fig. 2. - Variazione dei parametri reticolari, funzione del tempo, di acmite sintetica. *Cerchi pieni*: presente lavoro; *cerchi vuoti*: Gilbert (1969); *rombo vuoto*: Nolan ed Edgar (1963); *rombo pieno*: Popp e Gilbert (1972); *triangolo*: Flower (1974).

Pertanto, se esistono valide indicazioni sulla bontà dei parametri reticolari della soluzione solida da noi determinati, essendo 72 h il tempo ottimale per la sintesi, è altrettanto probabile che il sistema sia pseudobinario e tenda a raggiungere un altro assetto all'aumentare del tempo di reazione e che pertanto i nostri risultati non rappresentino la situazione d'equilibrio. Sussistono cioè indicazioni che in condizioni idrotermali la congiungente Di—Ac non sia termodinamicamente stabile in tutta la sua variazione composizionale: con il tempo, causa il progressivo decrescere della disponibilità di ossigeno nella capsula, il Fe^{3+} tende a ridursi a Fe^{2+} e per conseguenza anche la soluzione solida esclusivamente acmitica si decompone in una soluzione solida a parziale componente hedenbergitica, mentre il sodio in eccesso entra probabilmente nella fase vapore.

CONGIUNGENTE DIOPSIDE—COSMOCLORO

Sono note da tempo sintesi di cosmocloro, anche casuali, a partire da composizioni globali diverse da quelle stechiometriche (Weyberg, 1908; Schüller, 1958; Frondel e Klein, 1965).

Sintesi a partire dalla composizione pura $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ sono state ottenute a pressioni elevate (Coes, 1955) ed a moderate pressioni in condizioni idrotermali confrontabili con quelle usate nel presente lavoro (Neuhaus, 1966; Abs-Wurmbach e Neuhaus, 1976).

La congiungente Di—Ko è stata studiata in condizioni anidre ad alta temperatura e/o alta pressione (Ikeda e Yagi, 1972; Ikeda e Ohashi, 1974; Vredevoogd e Forbes, 1975; Ohashi, 1979; Ohashi e Fujita, 1979) e solo raramente in condizioni idrotermali. Yoder e Kullerud (1970) hanno comunicato la sintesi, in condizioni idrotermali, di una serie continua di soluzione solida a 700 °C e 2 kb, pur segnalando la differenza con la situazione naturale che vede Ko quasi puro coesistente con diopside debolmente cromifero. Questi risultati sono stati posti in discussione dai risultati di esperienze condotte tra 1 e 2 kb da Vredevoogd e Forbes (1975) che misero in luce la esistenza di una vasta lacuna di miscibilità favorita anziché ridotta dall'aumento della $P_{\text{H}_2\text{O}}$. Vredevoogd e Forbes (1975) arrivano a considerare improbabile la sintesi del cosmocloro puro in condizioni idrotermali, attribuendo al 2 % mol Di la caratteristica di stabilizzare la molecola pirossenica. In effetti altri esperimenti di sintesi di Ko sono sempre stati effettuati in presenza di flussi o di reagenti naturali (almeno in parte) e quindi in condizioni di dubbia purezza.

I risultati degli esperimenti da noi condotti sulla congiungente Di—Ko sono riportati in Tabella III e fig. 3.

Dalla composizione Ko_{100} non si è mai riusciti ad ottenere un pirosseno come fase unica, contrariamente a quanto sostenuto da Abs-Wurmbach e Neuhaus (1976) e da Yoder e Kullerud (1970).

TABELLA III.
 Parametri della cella elementare di pirosseni sintetici sulla componente Di—Ko.

| | T (°C) | P (Kb) | t (h) | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β (°) | V (Å ³) |
|--|--------|--------|-------|------------|-----------|-----------|-------------|---------------------|
| Di ₁₀₀ Ko ₀ | 600 | 2 | 648 | 9.747 (4) | 8.925 (3) | 5.248 (2) | 105.81 (3) | 439.3 (3) |
| Di ₈₀ Ko ₂₀ | 600 | 2 | 648 | 9.744 (4) | 8.929 (3) | 5.250 (2) | 105.85 (3) | 439.4 (3) |
| Di ₆₀ Ko ₄₀ | 600 | 2 | 648 | 9.748 (5) | 8.920 (4) | 5.255 (3) | 105.85 (4) | 439.5 (4) |
| Di ₄₀ Ko ₆₀ | 600 | 2 | 672 | 9.718 (7) | 8.904 (5) | 5.254 (3) | 105.99 (5) | 437.0 (5) |
| Di ₂₀ Ko ₈₀ | 600 | 2 | 936 | 9.734 (5) | 8.912 (4) | 5.256 (2) | 105.89 (4) | 438.5 (3) |
| Di ₀ Ko ₁₀₀ | 500 | 2 | 493 | 9.595 (8) | 8.708 (6) | 5.267 (3) | 107.39 (6) | 420.0 (5) |
| Ikeda e Yagi (1972) Ko ₁₀₀ | 1000 | 1 atm | 15 | 9.563 (5) | 8.704 (3) | 5.286 (5) | 107.55 (5) | 419.5 (9) |
| Abs-Würmbach e Neuhaus (1976) Ko ₁₀₀ | 1000 | 15 Kb | 3 | 9.580 (7) | 8.690 (7) | 5.266 (3) | n. d. | 417.8 (6) |
| Clark <i>et al.</i> (1969) Ko ₁₀₀ | | | | 9.550 (16) | 8.712 (7) | 5.273 (8) | 107.44 (16) | 418.6 (14) |
| Cameron <i>et al.</i> (1973) Ko ₁₀₀ | 24 | | 8 | 9.579 (2) | 8.722 (1) | 5.267 (1) | 107.37 (1) | 420.0 (2) |
| | 400 | | 8 | 9.597 (1) | 8.751 (1) | 5.274 (1) | 107.29 (1) | 422.9 (1) |
| | 600 | | 8 | 9.612 (1) | 8.770 (1) | 5.279 (1) | 107.25 (1) | 425.0 (1) |
| Vredevoogd e Forbes (1975) Di ₂ Ko ₉₈ | | | | 9.55 | 8.73 | 5.23 | 107.3 | 419.8 |

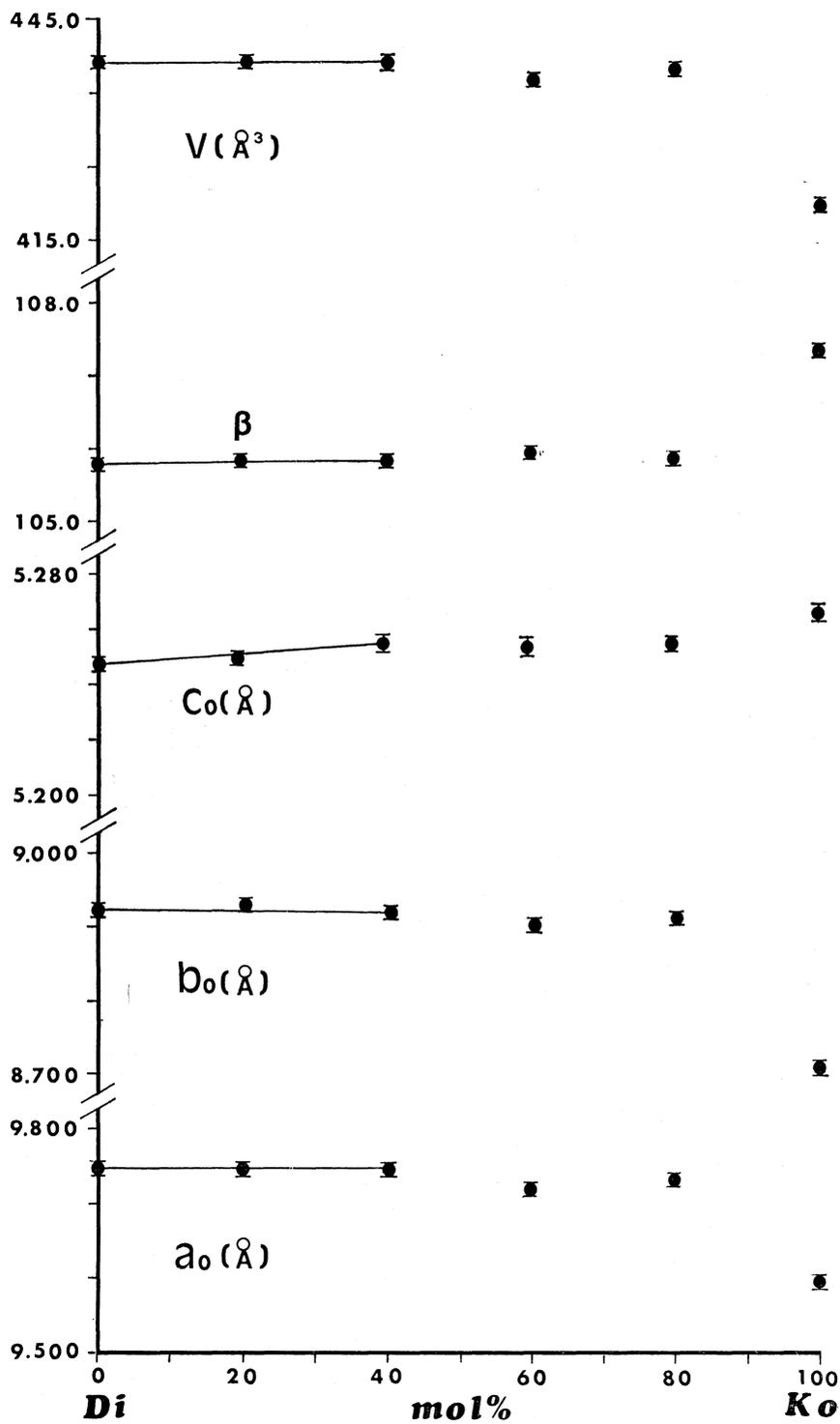


Fig. 3. - Variazione dei parametri reticolari di pirosseni sintetici sulla congiungente Di—Ko.

Accanto ad una fase pirossenica risultano sempre presenti quarzo ed eskolaite più un'altra fase non ben identificabile, i cui riflessi ($13^{\circ}94$; $29^{\circ}03$; $9^{\circ}04$; $18^{\circ}14$ 2θ $\text{CuK}\alpha$) potrebbero far pensare ad un equivalente cromifero di un feldspato o/e mica sodica. Ciò conferma le asserzioni di Frondel e Klein (1965) (già implicitamente confermata da Abs-Wurmbach e Neuhaus, 1976, che per le loro sintesi di cosmochloro usarono NaF come flusso) che il Ko non è sintetizzabile dalla sua composizione stechiometrica. La fase pirossenica risultante dagli esperimenti è però alquanto vicina nei suoi parametri reticolari ai valori del cosmochloro puro sintetico (Cameron *et al.*, 1973) da cui si differenzia essenzialmente, a parità di volume, per un più alto valori di a bilanciato da un più basso valore di b . Più discordanti sono i risultati ottenuti da altri autori (Clark *et al.*, 1969; Ikeda e Yagi, 1972; Vredevoogd e Forbes, 1975; Abs-Wurmbach e Neuhaus, 1976; cfr. Tab. III), a conferma della non perfetta omogeneità dei risultati di sintesi alle varie temperature e pressioni d'esperimento. In realtà, in assenza di un controllo microchimico diretto, sussistono ancora dubbi sui parametri di cella del termine puro Ko.

Gli esperimenti nelle composizioni intermedie della congiungente per Ko > 40 danno tutti presenza di quarzo, verificato ai RX, e di vetro, verificato otticamente, e talora di eskolaite, per composizioni ricche in cromo. La presenza di vetro, la cui composizione non è stata studiata, ma che è verosimilmente variabile, spiega l'andamento erratico dei parametri di cella dei pirosseni che risultano dalle sintesi. Viceversa i pirosseni sintetizzati in questa congiungente con Ko < 40 non coesistono con quarzo, ma è ancora presente vetro che probabilmente concentra tutta la componente $\text{NaCrSi}_2\text{O}_6$ perché i parametri di cella di questi pirosseni non sono sensibilmente diversi da quelli del Di_{100} .

Risulta perciò, dai nostri esperimenti, che la conclamata solubilità solida continua in condizioni idrotermali a 2 kb (Yoder e Kullerud, 1970) non esiste: è probabile che i due autori abbiano semplicemente esaminato i prodotti dei loro esperimenti ai RX, constatando la presenza della sola fase pirossenica, ignorando la presenza di vetro. Risulta quindi confermata anche la bassissima solubilità solida del Ko in Di (meno del 5 % mol) osservata in condizioni idrotermali (1 kb e 700°C) da Vredevoogd e Forbes (1975, Tab. III) e la forte dipendenza della solubilità solida dalla temperatura che la favorisce, mentre la pressione agisce in modo contrario.

La presenza di cromo nei pirosseni delle rocce è quindi connessa non con la solubilità solida di Ko (se non, forse, in alcune rocce anidre di alta temperatura riscontrate nelle kimberliti, Sobolev *et al.*, 1975), ma con quella di componenti pirosseniche, finora mai riscontrate come fasi indipendenti in natura, quali $\text{CaCr}(\text{CrSiO}_6)$ oppure $\text{CaCr}(\text{AlSiO}_6)$ (Vredevoogd e Forbes, 1975; Dickey *et al.*, 1971).

BIBLIOGRAFIA

- ABS-WURMBACH I e NEUHAUS A. (1976) - *Das System NaAlSi₂O₆ (Jadeit)-NaCrSi₂O₆ (Kosmochlor) in Druckbereich von 1 bar bis 25 kb bei 800 °C.* « *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* », 127, 213-241.
- BELL P. M. e DAVIS B. T. C. (1965) - *Temperature-composition section for jadeite-diopside join.* « *Carnegie Inst. Wash.* », Year Book, 64, 120-123.
- BORG I. Y. e SMITH D. K. (1969) - *Calculated X-ray powder patterns for silicate minerals.* « *Geol. Soc. Amer. Mem.* », 122, 896 pp.
- BOYD F. R. e ENGLAND J. L. (1963) - *Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kb and temperatures up to 1750 °C.* « *J. Geophys. Res.* », 65, 741-748.
- CAMERON M., SUENO S., PREWITT C. T. e PAPIKE J. J. (1973) - *High temperature crystal chemistry of acmite, diopside, hedenbergite, jadeite, spodumene, and ureyite.* « *Am. Miner.* », 58, 594-618.
- CASSIE R. M. (1970) - *The melting behavior of diopside-acmite pyroxenes at high-pressures.* « *Carnegie Inst. Wash.* », Year Book, 69, 170-175.
- CLARK J. R., APPLEMAN D. E. e PAPIKE J. J. (1969) - *Crystal-chemical characterization of clinopyroxenes based on eight new structure refinements.* « *Mineral. Soc. Amer. Spec. Paper* », 2, 31-50.
- CLARK J. R. e PAPIKE J. J. (1968) - *Crystal-chemical characterization of omphacites.* « *Amer. Miner.* », 53, 840-868.
- COES L. jr. (1955) - *High-pressure minerals.* « *Am. Ceram. Soc. J.* », 38, 298.
- DEER W. A., HOWIE R. A. e ZUSSMAN J. (1963) - *Rock-forming minerals. 2, Chain silicates,* Longman, Green & Co. Ltd., London.
- DICKEY J. S., YODER H. S. jr. e SCHAIRER J. F. (1971) - *Chromium in silicate-oxide systems.* « *Carnegie Inst. Wash.* », Year Book 70, 118-122.
- EDGAR A. D., MOTTANA A. e MACRAE N. D. (1969) - *The chemistry and cell parameters of omphacites and related pyroxenes.* « *Min. Mag.* », 37, 61-74.
- ELSDON R., HAMILTON D. L. e NOLAN J. (1972) - *The preparation of iron-bearing gels.* « *Progress in Exper. Petrology, N. E. R. C.* » Publ. Ser. D, 2, 11-12.
- ESSENE E. S. e FYFE W. S. (1967) - *Omphacite in Californian metamorphic rocks.* « *Contrib. Mineral. Petrol.* », 15, 1-23.
- FLOWER M. F. J. (1974) - *Phase relations of titan-acmite in the system Na₂O-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ at 1000 bars total water pressure.* « *Am. Miner.* », 59, 536-548.
- FRONDEL C. e KLEIN C. jr. (1965) - *Ureyite, NaCrSi₂O₆, a new meteoritic pyroxene.* « *Science* », 149, 742-744.
- GILBERT M. C. (1967) - *Acmite.* « *Carnegie Inst. Wash.* », Year Book, 65, 241-244.
- GILBERT M. C. (1969) - *High pressure stability of acmite.* « *Amer. J. Sci.* », 267 A, 145-159.
- GVILDIS R. J. (1963) - *An I.B.M.-7040 computer program for lattice constant refinement.* « *Int. Union Crystallography* », 7, 411.
- HAMILTON D. L. e HENDERSON M. B. (1968) - *The preparation of silicate compositions by a gelling method.* « *Min. Mag.* », 36, 832-838.
- IKEDA K. e OHASHI H. (1974) - *Crystal field spectra of diopside-kosmochlor solid solutions formed at 15 kbars pressure.* « *J. Japan Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* », 69, 103-109.
- IKEDA K. e YAGI K. (1972) - *Synthesis of Kosmochlor and phase equilibria in the join CaMgSi₂O₆-NaCrSi₂O₆.* « *Contrib. Mineral. Petrol.* », 36, 63-72.
- NEUHAUS A. (1966) - *Über Kosmochlor (Ureyit).* « *I. M. A. Symp.* », (Cambridge), 329-333.
- NEWTON R. C. e SMITH J. V. (1967) - *Investigations concerning the breakdown of albite at depth in the Earth.* « *J. Geol.* », 75, 268-286.

- NOLAN J. e 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. », 66, 625-634.
- OHASHI H. (1979) - *Studies on the immiscibility phenomena in NaCrSi₂O₆ bearing pyroxene systems.* « J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. », 74, 326-331.
- OHASHI H. e FUJITA T. (1979) - *Crystal chemistry of kosmochlor-diopside solid solutions.* « J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol. », 74, 16-26.
- POPP R. K. e GILBERT M. C. (1972) - *Stability of acmite-jadeite pyroxenes at low pressures.* « Am. Miner. », 57, 1210-1231.
- RIBBE P. H. e PRUNIER A. R. jr. (1977) - *Stereochemical systematics of ordered C2/c silicate pyroxenes.* « Am. Miner. », 62, 710-720.
- ROSSI G., TAZZOLI V. e UNGARETTI L. (in press.) - *Crystal-chemical studies on sodic clinopyroxenes.* Proc. XI I.M.A. Meeting. Novosibirsk, 1978.
- SCHÜLLER K. H. (1958) - *Das Problem Akmit-Ägirin.* « Contrib. Miner. Petrol. », 6, 112-138.
- SHANNON R. D. (1976) - *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides.* « Acta Cryst. », A 32, 751-767.
- SMITH D. C., MOTTANA A. e ROSSI G. (1980) - *Crystal-chemistry of a unique jadeite-rich acmite-poor omphacite from the Nybø eclogite pod, Sørpollen, Nordfjord, Norway.* « Lithos », 13, 227-236.
- SOBOLEV V. S., SOBOLEV N. V. e LAWRENT'EV YU. G. (1975) - *Chrome-rich clinopyroxenes from the kimberlites of Yakutia.* « N. Jb. Miner. Abh. », 123, 213-218.
- TUTTLE O. F. (1949) - *Two pressure vessels for silicate-water studies.* « Geol. Soc. Amer. Bull. », 60, 1727-1729.
- VREDEVOOGD J. J. e FORBES W. C. (1975) - *The system diopside-ureyite at 20 kb.* « Contrib. Mineral. Petrol. », 52, 147-156.
- WEYBERG Z. (1908) - *Über die Natriumchromsilikate.* « Zbl. Min. Geol. Palaontol. » 1908, 519-523.
- YAGI K. (1958) - *Synthetic pyroxenes of the acmite-diopside system.* « Journ. Min. Soc. Japan », 3, 763-769.
- YAGI K. (1962) - *A reconnaissance of the systems acmite-diopside and acmite-nepheline.* « Carn. Inst. Wash. », Year Book, 61, 98-99.
- YAGI K. (1966) - *The system acmite-diopside and its bearing on the stability relations of natural pyroxenes of the acmite-hedenbergite-diopside series.* « Am. Miner. », 51, 976-1000.
- YODER H. S. jr. (1950) - *High-low quartz inversion up to 10.000 bars.* « Trans. Amer. Geophys. Union. », 31, 817-835.
- YODER H. S. jr. e KULLERUD G. (1970) - *Kosmochlor and the chromite-plagioclase association.* « Carnegie Inst. Wash. », Year Book, 39, 155-157.