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 II. Soluzioni solide $CaMgSi_2O_6 \rightleftharpoons^N a(Al, Fe^{3+})Si_2O_6$

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **71** (1981), n.6, p. 191–202.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1981_8_71_6_191_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/

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Accademia Nazionale dei Lincei, 1981.

Mineralogia. — *Studi sperimentali sui pirosseni onfacitici: sintesi idrotermali a moderate pressioni.* Parte II. *Soluzioni solide* $CaMgSi_2O_6 \rightleftharpoons Na(Al, Fe^{3+})Si_2O_6$ (*). Nota di MIRELLA BONDI (**), LAURO MORTEN (**) e ANNIBALE MOTTANA (***), presentata (****) dal Socio G. SCHIAVINATO.

SUMMARY. — Experimental studies have been carried out along the diopside–jadeite join and along ternary compositions diopside–jadeite with 10 mol % acmite added, using coprecipitated gels as starting materials. Pressures between 1 and 30 kbar P (H_2O) at temperatures 450 to 1200 °C were used. The solid solution limit between Di and Jd is 13±1 mol % for pressures 1, 2 and 3 kbar P (H_2O). The ternary compositions vary widely in their cell parameters as a consequence of experimental difficulties encountered in sealing the capsules to outside components (oxygen mainly), as well as a result of the fact that starting materials were mixes of diopsidic pyroxene and jadeitic/acmitic glasses, the production of homogeneous gels having proved to be impossible. The synthesis of stoichiometric chloromelanite ($Di_{33}Jd_{33}Ac_{33}$) did not succeed for the same reason, in spite of the use of solid-state buffers.

CONGIUNGENTE DIOPSIDE–GIADEITE

Questa congiungente è stata oggetto di studi sia in sé, sia come parte di ricerche più ampie sul sistema Di–Ab. Studi a pressione atmosferica risalgono ai primordi della minerosintesi e petrologia sperimentale (Doelter, 1884; Schumoff–Deleano, 1913; Bowen, 1915; Scott, 1916; Greig e Barth, 1938). Ripresi in tempi più recenti, vennero presto interrotti dopo insoddisfacenti risultati preliminari (Schairer e Yoder, 1960; vedi anche Yoder, 1950 p. 319; Yoshiki e Yoshida, 1952). Anche esperimenti ancor più recenti condotti a moderate pressioni di H_2O si sono rivelati inadeguati a stabilizzare soluzioni solide pirosseniche omogenee nell'intervallo $Di_{70}Jd_{30}$—$Di_{50}Jd_{50}$ (Yoder, 1966; Wickström, 1970; Mottana, 1972).

Riguardo al problema specifico del limite di solubilità della Jd nel Di a basse pressioni, dopo il primitivo studio di Schumoff–Deleano (1913), che lo fissò in 5 % Jd, si ebbero più recentemente rideterminazioni abbastanza precise, ma condotte a pressione atmosferica. König (1960, p. 420) fissò tale limite a 10 % Jd, notando però che esso varia molto in funzione della presenza nel fuso

(*) 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).

Si ringraziano i Proff. Wm. S. MacKenzie (Manchester) e W. Schreyer (Bochum), nei cui laboratori sono stati ottenuti alcuni dei risultati sperimentali del presente lavoro.

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

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

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

di partenza di ossidi estranei come Al_2O_3 in eccesso e Fe_2O_3. Coleman (1962, p. 435) ottenne soluzioni solide omogenee con il 10 % Jd e ne diede precise costanti reticolari, ma operò in condizioni sperimentali tali da lasciare dubbi sulla rappresentatività del composto esaminato.

Ad altissime pressioni sembra che la congiungente sia binaria e la soluzione solida continua (Kushiro, 1969); da un punto di vista sperimentale però questi esperimenti hanno il difetto di essere stati condotti nella condizione di eccesso di SiO_2. Vi è inoltre la possibilità di lacune di miscibilità anche ad alte pressioni per semplice raffreddamento lento (Bell e Davis, 1965; 1969), anche se gli esperimenti citati a supporto di una tale possibilità non sono esenti da critica sotto lo aspetto operativo. Altri esperimenti su questa congiungente sono sempre rimasti ad uno stadio iniziale (Bell e Kalb, 1969; Holland, 1979) fino a due recentissimi studi apparsi contemporaneamente (Wood *et al.*, 1980; Liu, 1980).

Nella prima di queste ricerche, come parte preparatoria di uno studio sulla termochimica dei pirosseni calco–sodici, sono state cristallizzate, a 30 kb e a 1250° e 1350 °C, otto composizioni intermedie ad intervalli regolari a partire da vetro accuratamente essiccato e mantenuto accuratamente anidro per evitare ogni possibilità di neoformazione di liquido dovuto a scissione nelle fasi preparatorie dell'esperimento e successivamente non più riassorbito dalla soluzione solida.

Nella seconda ricerca, compiuta a pressioni comprese tra 100 e 300 kb e ad una temperatura di circa 1000 °C, sono state cristallizzate quattro soluzioni solide tra diopside e giadeite, a 150 kb e 1000 °C, osservandone l'omogeneità fuorché per la composizione 1 : 1, in cui la riflessione (021) appare sdoppiata. Successivamente si è studiata la stabilità delle soluzioni solide onfacitiche per pressioni crescenti e riscontrato che esse si estendono a più di 230–250 kb.

I risultati di Wood *et al.*, (1980, Tab. II) indicano, alle condizioni sperimentali usate, una solubilità solida completa molto vicino alla ideale: a , b , β , V, variano in modo lineare, mentre c pur variando regolarmente mostra una sensibile curvatura. Questi risultati sono in netto contrasto con i precedenti risultati di Kushiro (1969, fig. 1) che indicavano una variazione regolare ma in nessun caso rettilinea dei parametri di cella ed in particolare delineavano un eccesso di volume di mescolamento positivo. La differenza è dovuta non solo al fatto che Kushiro (1969) estrapolava il suo diagramma da risultati ottenuti nel sistema Di–Ab, cioè da composizioni di partenza con SiO_2 in eccesso, ma anche dal fatto che la proiezione da lui costruita era politermica e polibarica, comportando variazioni nelle condizioni sperimentali di sintesi dell'ordine di 200 °C e 14 kb. Non c'è dubbio quindi che i risultati ottenuti da Wood *et al.* (1980) rispecchino più da vicino le condizioni reali di solubilità allo stato solido della giadeite nel diopside, anche se le condizioni sperimentali usate sono di parecchio eccedenti quelle che si sono realizzate in natura nella formazione della maggior parte delle onfaciti.

I risultati degli esperimenti di sintesi da noi condotti a 1, 2 e 3 kb $P_{H_2O} = P_{tot}$ ed alla temperatura costante di 700 °C sono riportati in Tab. I e proiettati in fig. 1*a*, *b*, *c*. Nella stessa Tab. I sono riportati anche i parametri reticolari di

pirosseni sintetizzati a 7,1 e 8,75 kb del cui significato però, a causa della loro attuale sporadicità, non si parlerà in seguito.

TABELLA I.

Parametri della cella elementare di pirosseni sintetizzati a 700 °C sulla congiungente Di—Jd.

Jd (%)	P (kb)	t (h)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)	V (Å^3)
0	1	48	9.744 (5)	8.931 (5)	5.253 (3)	105.85 (3)	439.76
10	1	113	9.740 (2)	8.915 (1)	5.251 (1)	105.88 (1)	438.55
12	1	118	9.737 (4)	8.914 (4)	5.253 (2)	105.91 (3)	438.45
14	1	163	9.747 (3)	8.917 (2)	5.250 (1)	105.86 (2)	438.93
18	1	163	9.735 (2)	8.914 (1)	5.249 (1)	105.88 (1)	438.11
40	1	54	9.744 (8)	8.928 (8)	5.268 (5)	105.88 (3)	440.79
0	2	168	9.747 (5)	8.928 (4)	5.255 (3)	105.85 (1)	439.88
10	2	77	9.738 (1)	8.916 (1)	5.252 (1)	105.89 (1)	438.57
12	2	165	9.736 (1)	8.913 (1)	5.250 (1)	105.87 (1)	438.21
14	2	165	9.739 (1)	8.913 (1)	5.250 (1)	105.89 (1)	438.31
16	2	165	9.740 (2)	8.914 (1)	5.254 (1)	105.91 (1)	438.69
20	2	144	9.730 (2)	8.913 (2)	5.253 (1)	105.93 (1)	438.07
0	3	21	9.748 (3)	8.927 (2)	5.250 (1)	105.83 (1)	439.53
10	3	117	9.738 (1)	8.917 (1)	5.252 (1)	105.90 (1)	438.60
12	3	168	9.734 (1)	8.914 (1)	5.250 (1)	105.92 (2)	438.06
14	3	161	9.738 (2)	8.915 (2)	5.251 (1)	105.87 (1)	438.48
16	3	161	9.741 (1)	8.916 (1)	5.252 (1)	105.90 (1)	438.69
18	3	161	9.740 (7)	8.917 (7)	5.249 (4)	105.87 (4)	438.50
20	3	21	9.729 (2)	8.909 (2)	5.251 (1)	105.94 (1)	437.63
10	7.1	54	9.730 (1)	8.910 (1)	5.252 (1)	105.92 (1)	437.85
20	7.1	54	9.724 (2)	8.907 (2)	5.253 (1)	105.96 (1)	437.44
16	8.75	24	9.726 (3)	8.908 (3)	5.254 (2)	105.95 (2)	437.67
18	8.75	24	9.717 (4)	8.907 (4)	5.251 (2)	105.95 (3)	436.97
20	8.75	24	9.722 (1)	8.897 (1)	5.252 (1)	106.01 (1)	436.66

È evidente dall'andamento dei parametri reticolari dei pirosseni sintetizzati a 2 e 3 kb (fig. 1) che una variazione continua di *a*, *b* e V si delinea per percentuali crescenti di Jd secondo un andamento lineare fino a una percentuale di 12 % Jd. Dal 14 % fino al 16–18 % Jd si osserva, per gli stessi parametri e talora anche per *c* e β, un secondo andamento lineare, ma con pendenza opposta. I parametri dei pirosseni sintetizzati alle varie pressioni a partire dalla composizione $Di_{80}Jd_{20}$ sono notevolmente diversificati. Poiché le composizioni di $Di_{88}Jd_{12}$, $Di_{86}Jd_{14}$ e $Di_{84}Jd_{16}$, $Di_{82}Jd_{18}$ sono state ottenute per mescolamento meccanico dei geli sintetizzati precipitati dalle composizioni $Di_{90}Jd_{10}$ e $Di_{80}Jd_{20}$,

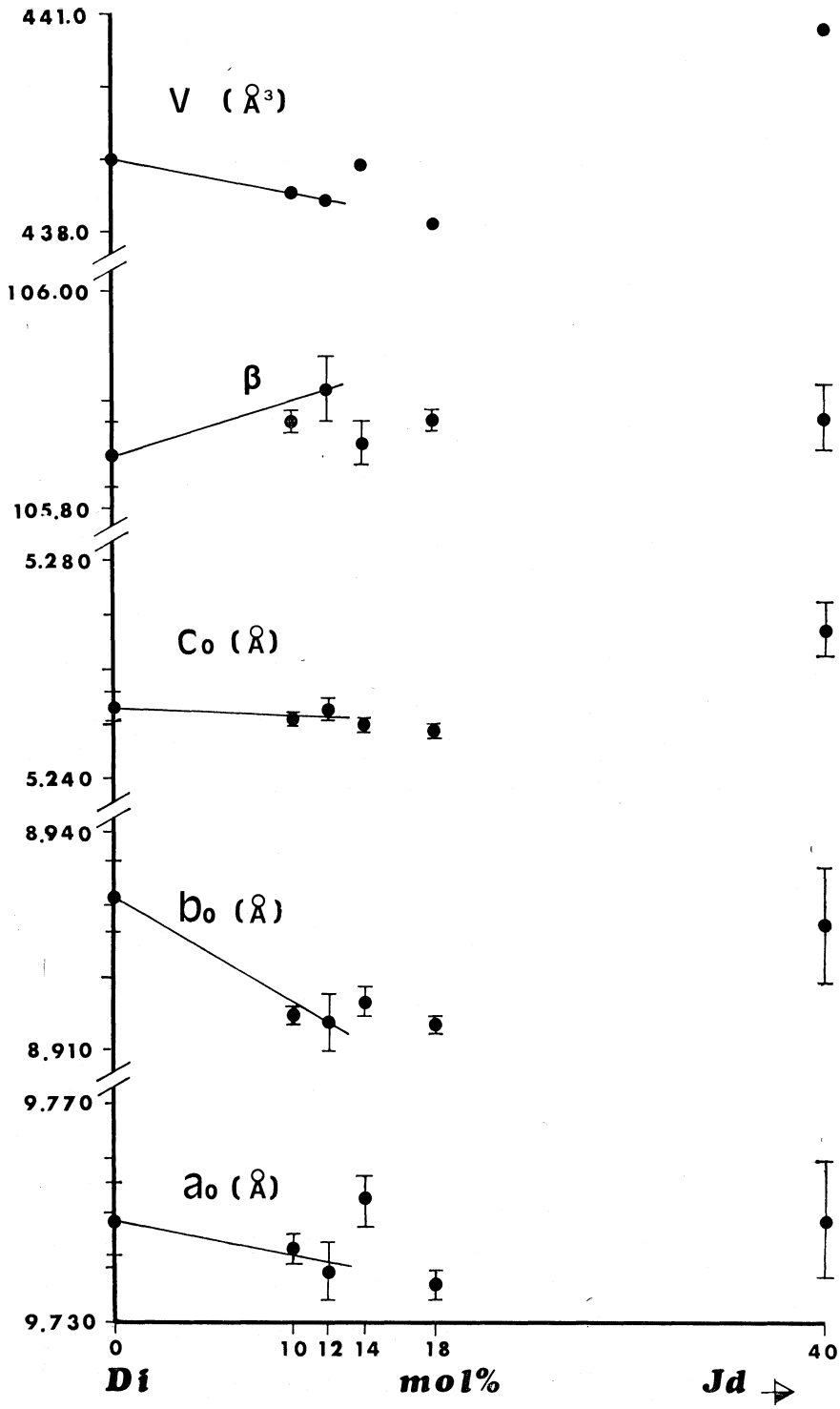

Fig. 1 *a*. – Variazione dei parametri reticolari di pirosseni sintetizzati a 700 °C, 1 kb, sulla congiungente Di—Jd.

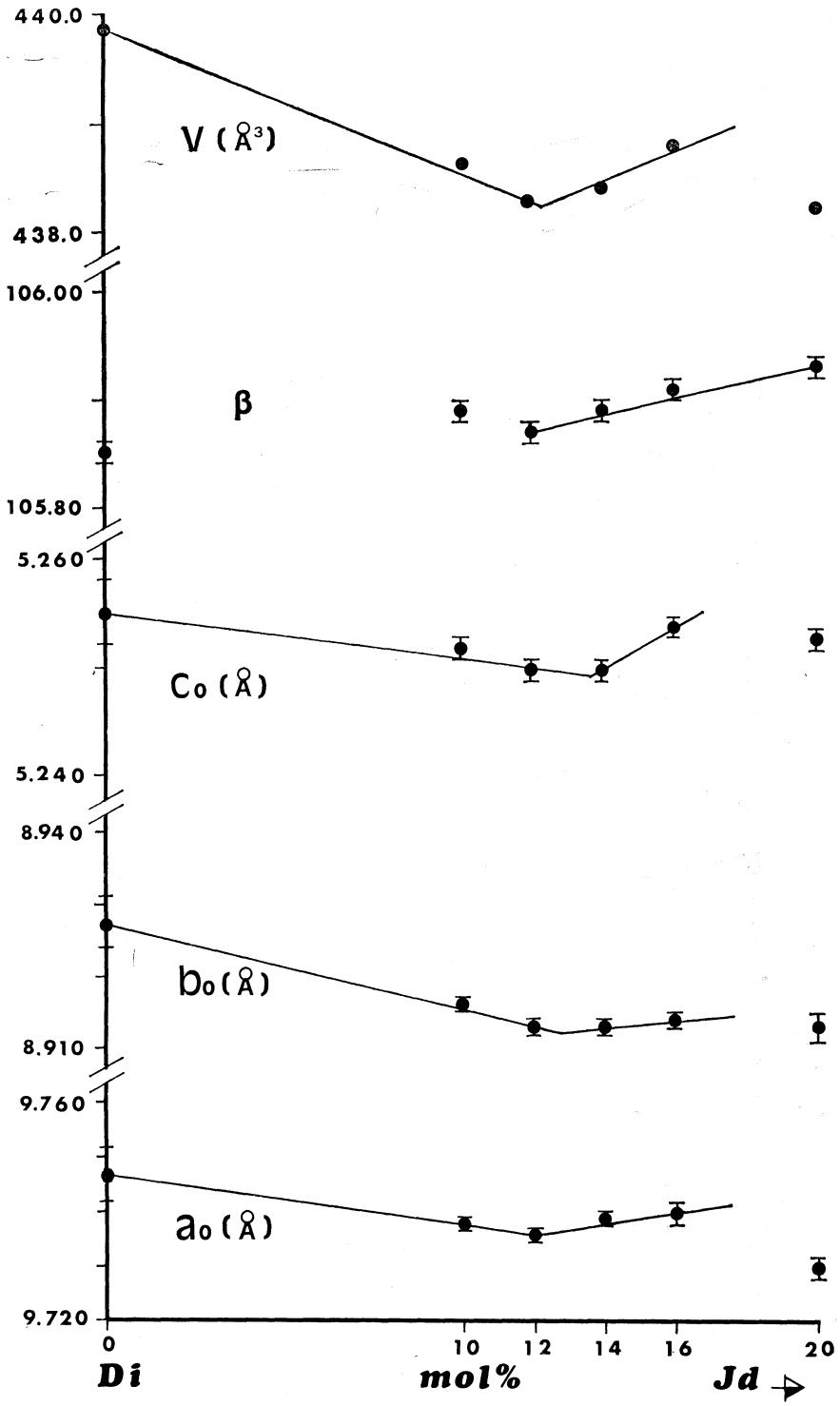

Fig. 1 *b*. – Variazione dei parametri reticolari di pirosseni sintetizzati a 700 °C, 2 kb, sulla congiungente Di—Jd.

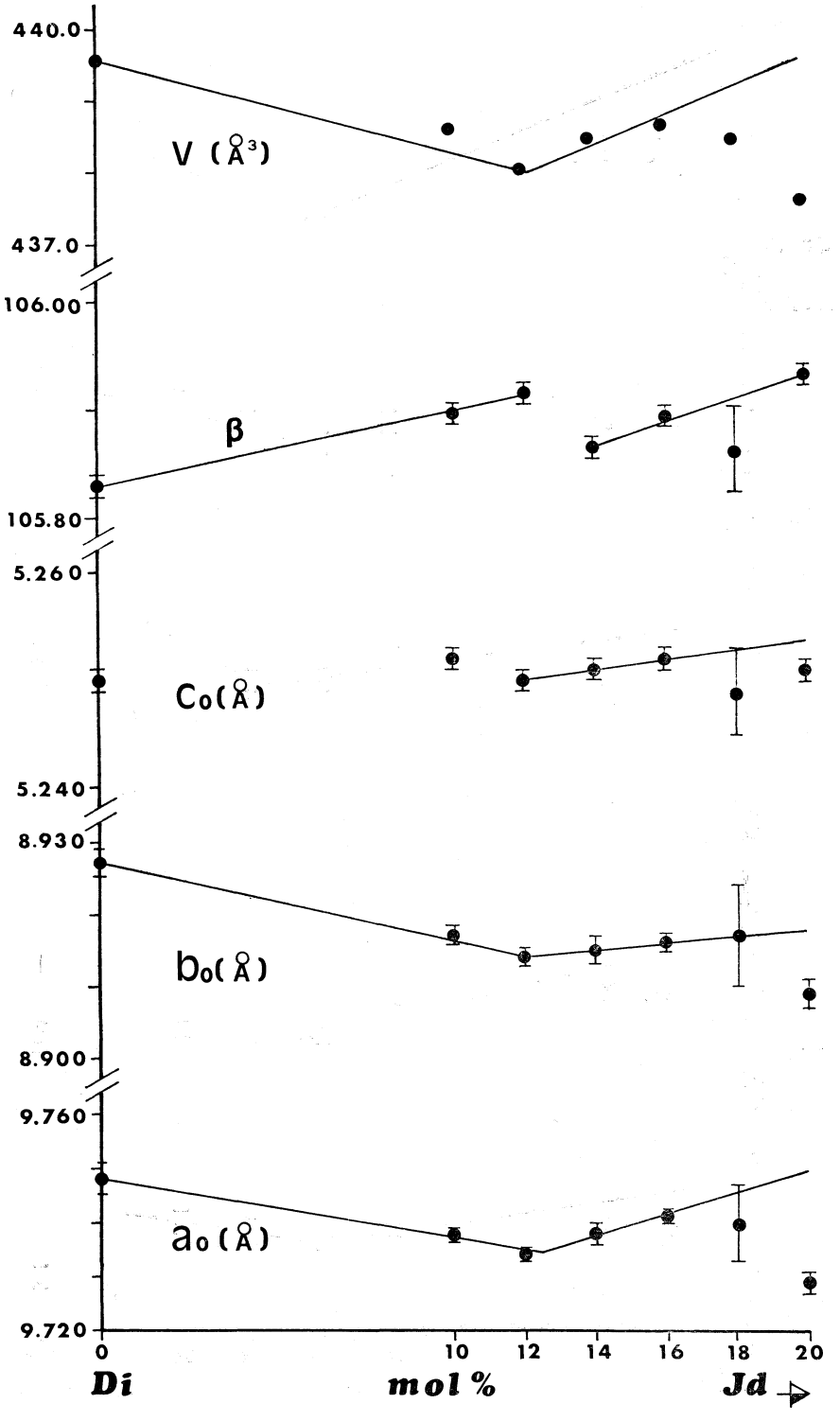

Fig. 1 *c*. – Variazione dei parametri reticolari di pirosseni sintetizzati a 700 °C, 3 kb, sulla congiungente Di—Jd.

ogni variazione dei parametri dei pirosseni dei miscugli intermedi (fatta salva la possibilità di errori di pesata) deve corrispondere a una variazione composizionale e quindi il cambiamento di pendenza della correlazione fra i parametri reticolari e le percentuali di Jd, osservato tra il 12 % ed il 14 % Jd deve corrispondere a un cambiamento discontinuo nelle proprietà termodinamiche della serie delle miscele. In altre parole tra il 12 % ed il 14 % Jd deve verificarsi il superamento del limite di solubilità della Jd nel Di per le condizioni sperimentali usate. Questo metodo, già utilizzato da Popp e Gilbert (1972, fig. 8) per il sistema Jd—Ac, permette di fissare in 13 % $\pm$ 1 % Jd il limite di miscibilità della Jd in Di a 2 e 3 kb.

A 1 kb l'andamento dei parametri non è così ben definito come alle pressioni maggiori, forse per motivi di minore cristallinità dei prodotti di sintesi. Dall'andamento dei parametri sembra possibile fissare in 12 % $\pm$ 2 % Jd il limite di miscibilità. Come per il sistema Jd—Ac (Popp e Gilbert, 1972) appare quindi che il margine del solvus tra Jd e l'altro pirosseno, nell'intervallo di pressione intermedia (< 4 kb), è pressoché verticale.

CONGIUNGENTE DIOPSIDE–GIADEITE–ACMITE

Una serie di esperimenti sono stati condotti ad alta pressione sulla congiungente Di—Jd—Ac con aggiunte costanti di Ac_{10} e inoltre sulla composizione corrispondente alla cloromelanite teorica ($Di_{33}Jd_{33}Ac_{33}$).

Una prima difficoltà sperimentale incontrata in questo studio è stata nella esecuzione dei geli di partenza. Dopo avere compiuto la precipitazione simultanea di tutti i componenti (Elsdon *et al.*, 1972), i geli debbono essere disidratati, prima a bagno maria poi in forno a muffola a 800 °C. Nel passaggio dal bagno maria al successivo riscaldamento si è riscontrato che il gelo ricristallizza in parte, in un miscuglio di clinopirosseno diopsidico, ematite, carnegieite e materiale amorfo in quantità variabile a seconda della composizione.

L'unica composizione risultata perfettamente amorfa dopo il trattamento di disidratazione è $Di_{10}Jd_{80}Ac_{10}$ che è stata usata tal quale. Tutti gli esperimenti di sintesi sulle altre composizioni sono stati eseguiti dopo un riscaldamento a 1050 °C in aria per 16 h che ha portato alla formazione di pasticche di color giallo rossiccio risultate costituite da materiale birifrangente con $n \leq 1{,}67$ (clinopirosseno diopsidico) e da materiale amorfo incoloro o roseo con $n \ll 1{,}65$ (vetro). In pratica quindi le reazioni di sintesi lungo questa congiungente hanno consistito in tentativi di omogeneizzare la componente giadeitico–acmitica vetrosa in un pirosseno diopsidico già cristallino. Sotto questo aspetto i risultati ottenuti non sono confrontabili, dal punto di vista della cinetica di reazione, con quelli ottenuti sulle altre congiungenti studiate, né con quelli ottenuti da altri autori che, almeno stando ai loro lavori, non hanno mai osservato tale problema. Tuttavia le sintesi, se giunte a compimento, dovrebbero costituire risultati termodinamicamente perfettamente validi.

TABELLA II.

Celle elementari di pirosseni ternari sintetizzati a 1245° ± 5 °C, 25 ± 1 Kb per 180 ± 5 min.

	a (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)
$Di_{70}\ Jd_{20}\ Ac_{10}$	9.720 (3)	8.901 (2)	5.254 (2)	106.07 (3)
$Di_{50}\ Jd_{40}\ Ac_{10}$	9.675 (8)	8.852 (6)	5.255 (3)	106.56 (7)
$Di_{30}\ Jd_{60}\ Ac_{10}$	9.667 (18)	8.847 (9)	5.258 (8)	106.43 (15)
$Di_{10}\ Jd_{80}\ Ac_{10}$	9.516 (5)	8.680 (4)	5.239 (3)	107.10 (3)

Gli esperimenti compiuti lungo la congiungente a intervalli di 20 % Jd in presenza costante di 10 % Ac sono riportati in Tab. II. Si tratta di una sola serie isoterma isocrona e isobara (1245 °C ± 5°, 180 min ± 5 min, 25 kb ± 1 kb) eseguita in condizioni anidre simili a quelle utilizzate da Kushiro (1969). Tutti i prodotti degli esperimenti sono formati da un pirosseno mescolato a materiale vetroso di color roseo pallido. Il pirosseno ha parametri della cella elementare variabili senza apparente regolarità. Ciò è in parte dovuto a omogeneizzazione più o meno avanzata con la coesistente fase vetrosa, ed in parte anche a variabili sperimentali incontrollabili, ad esempio permeabilità della capsula all'idrogeno ecc. Per due composizioni si è tentato di controllare questa variabile tramite l'uso di un tampone solido di $Mn_2O_3 + Mn_3O_4$ in rapporto 9 : 1 secondo la tecnica di Frentrup e Langer (1973). I risultati ottenuti, non apprezzabilmente diversi, hanno indotto ad abbandonare questa delicata e costosa procedura.

La composizione $Di_{33}Jd_{33}Ac_{33}$ (cloromelanite) è stata studiata a varie temperature e pressioni, in quanto l'esistenza di cloromelanite in natura non è del tutto esaurientemente documentata (vedi però Rossi *et al.*, 1978). Una caratteristica importante dei prodotti di sintesi è quella di presentarsi incolori appena la capsula è aperta e di ingiallire poi con il tempo (e con la macinazione sotto acetone) fino a diventare, talvolta, di un colore rosso mattone dopo 1–2 giorni di esposizione all'aria. Si tratta evidentemente di un fenomeno di ossidazione, il che implica che durante l'esperimento parte del Fe, presente come trivalente nella miscela reagente (ematite), si è ridotta a bivalente concentrandosi probabilmente nella fase amorfa ricca in sodio, per tornare trivalente dopo il contatto con l'ossigeno atmosferico. Anche questo è un elemento che sta ad indicare la poca attendibilità dei risultati ottenuti ed in particolare la non corrispondenza tra i parametri delle celle dei pirosseni sintetizzati e quelli che avrebbero le com-

TABELLA III.

Risultati di sintesi pirosseniche ottenute a partire dalla composizione $Di_{33}Ac_{33}Jd_{33}$ *(Cloromelanite teorica).*

T(°C)	P(Kb)	t (h)	prodotti	note
450	15	25	cpx + qz + ab	idrotermale
450	20	24	cpx + qz + vetro	idrotermale
500	20	12	cpx + qz + vetro	secco con tampone *
500	20	26	qz? + vetro	secco **
600	20	24	cpx + qz + vetro	secco
700	20	24	cpx + qz + vetro	secco
700	30	18	cpx + qz + vetro (+ goeth?)	secco
1000	15.2	11	cpx + qz + ne	secco
1000	20	11 $\frac{1}{2}$	cpx + vetro	secco
1000	20	3	cpx + vetro (+ qz?)	secco con tampone *
1000	25	8	cpx + qz + ?	secco
1000	28	13	cpx + vetro	secco
1000	30	8	cpx + vetro	secco
1200	29.3	1 $\frac{3}{4}$	cpx + qz + rieb?	secco **

* tampone $Mn_2O_3 : Mn_3O_4 = 9 : 1$

** capsula collassata

cpx = clinopirosseno; qz = quarzo; ab = albite; ne = nefelina; rieb = riebeckite; goeth = goethite.

posizioni reagenti se si fossero sintetizzate completamente come pirosseni. In Tab. III sono riportati i risultati degli esperimenti eseguiti ed in Tab. IV i parametri della cella elementare ottenuti in alcuni esperimenti in cui il pirosseno compare accompagnato solo da vetro, senza altre fasi come quarzo e silicati sodici. Per quanto le celle così ottenute non corrispondano certo a quelle della cloromelanite, si può presumere che il pirosseno ottenuto giaccia sul piano del sistema Di—Jd—Ac e quindi sia confrontabile con gli altri sintetizzati a partire da un contenuto di Ac minore. Anche in questo caso comunque è evidente come la sintesi di pirosseni a partire da miscugli di sostanze cristalline e amorfe non dia risultati ripetibili né termodinamicamente rilevanti. Tra i prodotti ottenuti da notare quelli di due esperimenti, in uno dei quali si ha quasi completa isotro-

pizzazione del materiale reagente ed in un altro, in cui si ha formazione di una fase non identificata caratterizzata da un intenso riflesso a 27° 60 2 ϑ CuKα. Da notare anche, nell'esperimento di più alta temperatura, la formazione di una fase caratterizzata da riflessi a 9°60–10°50–31°60 2 ϑ CuKα, identificata come anfibolo di tipo riebeckitico o crossitico. La presenza di anfibolo, in una carica sperimentale essiccata a 400 °C prima dell'esperienza, sta ad indicare assorbimento di H_2O nella capsula, probabilmente attraverso la membrana di Pd–Ag che è permeabile all'umidità contenuta nella pirofillite della cella di pressione. Si tratta quindi di una ulteriore verifica sperimentale delle complessità tecniche incontrate negli esperimenti ad alta pressione nel piston–cylinder apparatus.

TABELLA IV.

Celle elementari ottenute a varie condizioni a partire dalla composizione $Di_{33}Jd_{33}Ac_{33}$ (*Cloromelanite teorica*).

T(°C)	P(Kb)	t (h)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	β (°)
1000	15.2	11	9.652 (8)	8.844 (7)	5.260 (5)	106.52 (5)
1000	20	11 ½	9.658 (8)	8.841 (7)	5.262 (5)	106.55 (5)
1000	20	3*	9.695 (5)	8.882 (4)	5.264 (3)	106.71 (2)
1000	28	13	9.657 (4)	8.832 (2)	5.263 (2)	106.57 (3)
1000	30	8	9.660 (3)	8.830 (3)	5.264 (2)	106.55 (3)

* Tampone Mn_2O_3—Mn_3O_4.

CONCLUSIONI

Gli esperimenti di sintesi, condotti in condizioni idrotermali a pressioni variabili tra 1 e 25 kb su composizioni pirosseniche in cui si verifica la sostituzione bilanciata di CaMg con Na(Al, Cr, Fe^{3+}), hanno portato alle seguenti conferme sperimentali:

a) la solubilità solida tra Di e Ac è completa, regolare e vicina all'ideale fino a basse pressioni;

b) la solubilità solida tra Di e Ko e Jd è molto limitata (<5 e 13 ± 1 mol % rispettivamente), ma ha un andamento regolare per il breve intervallo in cui si verifica;

c) la solubilità solida tra Di e Jd + Ac, anche in presenza di solo il 10 % mol. di quest'ultimo componente, è sostanzialmente irregolare. Tuttavia le difficoltà sperimentali sono tali da non consentire di definire se l'irregolarità abbia motivazioni termodinamiche, oppure semplicemente derivi da cause tecniche, legate alla strumentazione usata.

Il sistema Di—Ac—Jd, che è il sistema fondamentale per la cristallochimica delle onfaciti (Deer *et al.*, 1963), rimane pertanto pressoché inaccessibile nelle sue caratteristiche, consentendo solo osservazioni indirette dedotte dalle realtà naturali (Rossi *et al.*, 1978, Smith *et al.*, 1980) ma non osservazioni dirette indotte dalle ricostruzioni in laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

BELL P. M. e DAVIS B. T. C. (1965) – *Temperature-composition section for jadeite-diopside join.* « Carnegie Inst. Wash. », Year Book *64*, 120–123.

BELL P. M. e DAVIS B. T. C. (1969) – *Melting relations in the system jadeite–diopside at 30 and 40 kilobars.* « Am. J. Sci. », *267 A*, 17–32.

BELL P. M. e KALB J. (1969) – *Stability of omphacite in the absence of excess silica.* « Carnegie Inst. Wash. », Year Book *67*, 97–98.

BOWEN N. L. (1915) – *The crystallization of haplobasaltic, haplodioritic, and related magmas.* « Am. J. Sci. », *40*, 161–185.

COLEMAN L. C. (1962) – *Effect of ionic substitution on the unit-cell dimensions of synthetic diopside.* « Petrologic Studies; Buddington Vol. Geol. Soc. Am. », 429–446.

DEER W. A., HOWIE R. A. e ZUSSMAN J. (1963) – *Rock-forming minerals.* 2, *Chain silicates*, Longman, Green & Co. Ltd., London.

DOELTER C. (1884) – *Zür Synthese des Pyroxens.* « N. Jahrb. », Band *2*, 51–66.

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.

FRENTRUP R. e LANGER K. (1973) – *Sauerstoff–Fugazität und Sauerstoff–Festkörper–Pufferteknik in einer Graphitrohr–beheizten Stempel–Zylinder–Presse*, (manoscritto, Ruhr–Universität Bochum).

GREIG J. W. e BARTH T. F. W. (1938) – *The system* $Na_2O \cdot Al_2O_6 \cdot 2\,SiO_2$ (*nephelite, carnegeite*)—$Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2$ (*albite*). « Am. J. Sci. », *35 A*, 93–112.

HOLLAND T. J. B. (1979) – *Reversed hydrothermal determination of jadeite–diopside activities.* « Eos », *60*, 405.

KONIG G. (1960) – *Schmelzgleichgewichte zur Klärung des Augitproblems.* « Beitr. Miner. Petrogr. », 7, 409–435.

KUSHIRO I. (1969) – *Clinopyroxene solid solutions formed by reaction between diopside and plagioclase at high pressures.* « Mineral. Soc. Am. Spec. Paper. », *2*, 179–191.

LIU L. G. (1980) – *Phase relations in the system diopside–jadeite at high pressures and high temperatures.* « Earth Plan. Sci. Lett. », *47*, 398–402.

MOTTANA A. (1972) – *Diopside–jadeite solid solutions at moderate* $P(H_2O)$: *a preliminary report.* Progress Exper. Petrology N.E.R.C., Publ. Ser. D, *2*, 29.

POPP R. K. e GILBERT M. C. (1972) – *Stability of acmite–jadeite pyroxenes at low pressures.* « Am. Miner. », *57*, 1210–1231.

ROSSI G., TAZZOLI V. e UNGARETTI L. (in press) – *Crystal–chemical studies on sodic clinopyroxenes.* « Proc. XI I.M.A. Meeting », Novosibirsk, 1978.

SCHAIRER J. F. e YODER H. S. jr. (1960) – *The nature of residual liquids from crystallization, with data on the system nepheline–diopside–silica.* « Am. J. Sci. », Bradley volume *258 A*, 273–283.

SCHUMOFF–DELEANO V. (1913) – *Einige Versuche über das Zusammen–Kristallisieren von Diopsid und Jadeit.* « Centralbl. Mineralogie, Geol. Pal. », *227*–230.

SCOTT A. (1916) – *On primary analcite and analcitization.* « Geol. Soc. Glasgow Trans. », *16*, 34–45.

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.

WICKSTRÖM A. (1970) – *Hydrothermal experiments in the system jadeite-diopside*. « Norsk Geol. Tidsskrift », *50*, 1–14.

WOOD B. J., HOLLAND T. J. B., NEWTON R. C. e KLEPPA Q. J. (1980) – *Thermochemistry of jadeite-diopside pyroxenes*. « Geochim. Cosmochim. Acta », *44*, 1363–1371.

YODER H. S., jr. (1950) – *The jadeite problem*. Part II. « Am. J. Sci. », *248*, 312–334.

YODER H. S. jr. (1966) – *Spilites and serpentinites*. « Carnegie Inst. Wash. », Year Book *65*, 259–279.

YOSHIKI B. e YOSHIDA R. (1952) – *Composition of low-alkali glass*. « J. Amer. Ceram. Soc. », *35* (7), 166–169.