

MIRELLA BONDI*, WILLIAM L. GRIFFIN**,
VITTORIO MATTIOLI***, ANNIBALE MOTTANA****

UN NUOVO MINERALE MANGANESIFERO NELLE PEGMATITI DI CHIAVENNA, ALPI RETICHE

NOTA PRELIMINARE *****

RIASSUNTO. — Nello sciame di pegmatiti alpine affioranti a monte di Chiavenna (Sondrio) è stato rinvenuto un minerale arancio che sostituisce il berillo in superficie e nelle fratture. La sua composizione chimica risulta: SiO_2 52,5, Al_2O_3 3,6, MnO 12,9, BeO 9,3, CaO 10,2, Na_2O 0,3, H_2O 11,3 %, Σ 100,1.

La determinazione degli indici di rifrazione ha dato: $n_x = 1,581$, $n_z = 1,600$ ed il pleocroismo corrispondente è da incolore o giallo chiaro a giallo arancio.

I riflessi più intensi ottenuti ai raggi X (mediante camera Gandolfi) sono a 15,7 (100), 7,8 (20), 5,84 (20), 3,93 (30), 3,82 (30), 3,28 (75), 2,90 (100) Å.

Le caratteristiche chimiche e cristallografiche non ancora note in letteratura, suggeriscono che si possa trattare di una nuova specie minerale formatasi ad opera di fluidi idrotermali residui ricchi in Ca ed Mn circolanti attraverso le cavità della pegmatite, con sostituzione a spese del berillo.

ABSTRACT. — An orange mineral, occurring as crusts coating beryl within the alpine pegmatites near Chiavenna (Rhetic Alps, Italy) shows the following composition: SiO_2 52.5, Al_2O_3 3.6, MnO 12.9, BeO 9.3, CaO 10.2, Na_2O 0.3, H_2O 11.3 %, Σ 100.1.

Refraction indices are $n_x = 1.581$, $n_z = 1.600$ with a pleochroic scheme: X colourless to light yellow, Z yellow to orange yellow.

The main X-ray peaks are (Gandolfi camera) 15.7 (100), 7.8 (20), 5.84 (20), 3.93 (30), 3.28 (75), 2.90 (100) Å. Given the easy cleavage a diffractometric pattern similar to that of a phyllosilicate appears.

TG and I.R. determinations show that 6.75 % H_2O is released slowly before 640°C, the rest quickly as OH^- up to 1000°C.

The yet unknown composition and unusual physical characters suggest the possibility of a new mineral species, formed by low temperature Ca-Mn-rich fluids circulating through the pegmatite and reacting with the preexisting beryl.

Introduzione

Sui due fianchi della Valle di S. Giacomo, in prossimità di Chiavenna e più precisamente tra Uschione e Tanno sul versante sinistro e tra Mese e Cigolino

* Istituto di Mineralogia e Petrografia, Piazza di Porta S. Donato 1, 40127 Bologna.

** Mineralogisk-Geologisk Museum, Sars Gate 1, Oslo 5. *** Via Keplero 5, 20100 Milano.

**** Istituto di Mineralogia e Petrografia, Città Universitaria, 00185 Roma. ***** Lavoro eseguito con i contributi finanziari del C.N.R. CT.80.02608.05 (Roma) e CT.80.01022.05 (Bologna).

sul versante destro, sono intrusi numerosi filoni di pegmatiti di età indubbiamente alpina ($25-27 \pm 2$ m.a., HANSON et al., 1966, p. 409). Essi attraversano indisturbati varie serie metamorfiche la cui messa in posto e metamorfismo sono legati alla fase leontina del ciclo alpino, che in questa zona ha insoliti caratteri di bassa pressione testimoniati fra l'altro da minerali tipomorfi quali la cordierite, la wollastonite, ecc. (TROMMSDORF, 1968; WENK et al., 1974).

Le pegmatiti meglio note sono indubbiamente quelle del versante destro, che attraversano in discordanza la «serie inferiore del Corbet» (WEBER, 1966) a varie quote comprese tra 300 e 600 m s.l.m. Esse costituiscono banchi sottili (circa 2 m) a giacitura suborizzontale o debolmente inclinata verso NW, coi bordi nettamente delimitati in confronto alle rocce incassanti e sono prive di ogni accenno di scistosità o anche di fratturazione secondaria con scorrimento. La loro struttura interna non è omogenea: la parte centrale dei banchi è in genere pegmatitica, a grana medio-grossolana (in media 2-4 cm), mentre i bordi sono aplitici, a grana piuttosto fine e spesso zonati con arricchimenti paralleli alle salbande di particolari minerali (soprattutto granati).

Le pegmatiti non sono note finora per particolarità mineralogiche eccezionali. Il componente prevalente è l'albite, seguita da quarzo e da microclin microperite; relativamente abbondante è anche la muscovite, però distribuita a rosette e aggregati lamellari a libro. Minerali interessanti sono i granati, piccoli, rosso-scuri e poco trasparenti, ma perfettamente euedrali; la tormalina nera e il berillo bianco-verdastro, in prismi che al massimo raggiungono i 2 cm.

Le pegmatiti affioranti sul pendio del Mottaccio direttamente alle spalle di Chiavenna, sul versante sinistro della valle, sono più interessanti ma meno note (MERLA, 1935; SCHMUTZ, 1976). Esse affiorano in una vasta area, compresa tra la valle del torrente Schiesone (a Sud di Prata Camportaccio) e la val Casnaggina (a Est di Piuro), praticamente dal fondovalle fino a 900 m s.l.m. di Lotteno e di Uschione. A differenza delle precedenti si tratta non solo di banchi sottili, ma anche di bancate molto potenti (fino a 20 m) che attraversano la costa della montagna mantenendosi parallele tra loro, suborizzontali o debolmente pendenti verso NE.

La struttura interna di questi corpi pegmatitici è piuttosto regolare e, come le precedenti, è caratterizzata da una porzione centrale zonata, in cui si alternano zone aplitiche con zone pegmatitiche mesogranulari, livelli di arricchimenti in particolari minerali e anche, localmente, concentrazioni con implicazioni grafiche e/o granofiriche.

Una differenza fondamentale tra queste pegmatiti e lo sciame affiorante a monte di Mese è rappresentata dal tipo di rocce in cui esse sono intruse. Non si tratta in nessun caso degli gneiss fengitici-biotitici con microclino occhiadino della «serie inferiore del Corbet», ma delle «Pietre verdi di Chiavenna». Si tratta di un complesso di olivinit derivata dalla ricristallizzazione, durante la fase leontina (~ 38 m.a.), di serpentine prodottesi durante la fase coalpina (90-65 m.a.) a spese di un frammento di mantello suboceanico contenuto in una delle «sincli-

nali » separanti le masse sialiche da cui sono derivate le falde alpine: esattamente la cosiddetta « Zona di Mesocco » che separa la falda Tambò (a Nord) dalla falda Adula (a Sud).

L'ambiente chimicamente molto diverso, in cui si sono intruse le pegmatiti di questo versante della valle, non sembra però avere avuto significativa conseguenza se non nelle rocce incassanti. Al contatto sono frequenti tessiture zonate, con formazione di anfibolo antofillitico, di clorite e di noduli di magnesite, mentre nella pegmatite l'unico apparente cambiamento è costituito da arricchimenti di biotite in grosse lamine parallele o ad angolo rispetto al bordo, e di granato, in minuscoli cristalli euedrali di colore rosso vivo, disposti in sciami paralleli al contatto.

I minerali rinvenuti in queste pegmatiti non sono numerosi; oltre ad albite, quarzo e microclinperite, che costituiscono la massa della roccia, sono comunemente presenti anche mica bianco-verdolina e granato rosso. Accessori sono inoltre lo zirconio giallo, la tormalina nera ed il berillo, sia bianco verdastro opaco, sia (molto più raramene) trasparente e azzurro chiaro (varietà acquamarina). La presenza di quest'ultima varietà, ancorchè limitata per numero e dimensioni (massimo 8 mm), pone interessanti problemi di correlazione tra queste pegmatiti e quelle, mineralogicamente ben più famose, della Val Codera.

Descrizione petrografica

L'osservazione in sezione sottile della pegmatite contenente i cristalli arancio ha portato a definire che si tratta di una pegmatite a grana variabile, ma in prevalenza media, con struttura seriatata e con forti effetti cataclastici su quasi tutti i minerali. In essa sono evidenti due generazioni di cristalli, l'una di fenocristalli di plagioclasì e K-feldspato, l'altra di materiale intergranulare.

I plagioclasì si presentano in grossi cristalli allotriomorfi finemente geminati secondo la legge dell'albite, dell'albite-Carlsbad e dell'albite-Carlsbad-periclinò con geminazione di origine meccanica dovuta a compressione. Sono presenti anche cristalli più piccoli, sempre allotriomorfi, intergranulari, costituenti aggregati monocristallini geminati secondo la legge dell'albite e albite-Carlsbad, privi di estinzione ondulata, ed altri cristalli, perfettamente idiomorfi, inclusi nel K-feldspato. I fenocristalli sono privi di inclusioni anche se si presentano un po' sericizzati, mentre i cristalli intergranulari contengono inclusioni (tra cui il granato) concentrate al centro e più rare ai bordi. Nelle fratture sono presenti ciuffetti minutissimi di un minerale pleocroico dal giallo al marroncino chiaro (forse clorite).

Il K-feldspato è un ortoclasio in grossi fenocristalli fortemente fratturati e con forte estinzione ondulata, con inclusioni, soprattutto al centro, di mica bianca, granati e plagioclasio.

La mica bianca è prevalentemente intergranulare, in lamelle corrose marginalmente dal K-feldspato, prive di estinzione ondulata e di deformazioni post-cristalline.

Il granato è in piccoli cristalli euedrali, inclusi prevalentemente nel plagioclasio, il cui lato di cella risulta $a = 11,51 \text{ \AA}$.

Il quarzo è scarso ed intergranulare, non ben delimitato, con estinzione netta.

Sono presenti inoltre: zircone in cristallini tondeggianti molto piccoli inclusi nel plagioclasio e nella muscovite; apatite in cristalli tondeggianti; minerale opaco in scarse quantità ed in cristalli tondeggianti. Inclusioni fluide sono diffuse in abbondanza in tutti i minerali.

Storia del ritrovamento

Nel corso della ricerca sistematica condotta da uno di noi (V.M.) sulle pegmatiti delle Alpi Centrali, l'esame dei blocchi franati, affioranti in prossimità della frazione Tanno di Chiavenna, ha portato all'identificazione in alcune cavità, di dimensioni non maggiori di 2-3 cm di diametro, di feltri di colore arancione associati a relitti di berillo e di bavenite. Successive ricerche nella stessa zona hanno permesso di identificare alcuni filoni in posto da cui probabilmente erano derivati i blocchi.

Questi filoni, inclusi nella olivinite, sono caratterizzati da salbande aplitiche delimitate, rispetto alla parte interna a struttura pegmatitica, da sciame di minuscoli granati rossi e da livelli ricchi in muscovite. La porzione centrale pegmatitica contiene, accanto a numerosi grossi cristalli di berillo e tormalina, rarissime geodi nelle quali bavenite e berillo sono associati al minerale arancio. Altri minerali riscontrati nella pegmatite (identificati a vista o per spettro IR) comprendono: aeschynite, arsenopirite, biotite, bismutinite, bismutite, gahnite, laumontite, pirite, pirocloro, titanite, uraninite, zircone.

L'associazione del minerale arancio con la bavenite ed il berillo, ed in particolare l'aspetto di sostituzione di quest'ultimo minerale in superficie e nelle fratture, hanno fatto immediatamente sospettare che si potesse trattare di un silicato contenente berillo. L'esame dello spettro IR non ha però fornito indicazioni soddisfacenti e pertanto si è passati ad esaminare il materiale mediante raggi X. Il diffrattogramma ottenuto è risultato insolitamente povero di picchi ed assimilabile più a quello di un fosfato (taranakite) che a quello di un silicato.

Vista la incongruenza fra i vari metodi determinativi si è ritenuto opportuno procedere all'esame mineralogico completo.

Caratterizzazione del minerale

Il minerale è di colore giallo arancio chiaro, traslucido, e si presenta in aggregati feltrati o in croste fragili che sostituiscono il berillo in superficie o nelle fratture, ed in rari cristallini a contorno pseudoesagonale entro cavità della pegmatite. Ha lucentezza sericea, è fragile e tenero (probabilmente durezza 3). La solubilità negli acidi è pressochè nulla.

I cristalli sfaldano facilmente in laminette parallele al piano degli assi ottici,

TABELLA 1

Dati roentgenografici del nuovo minerale e confronto con la taranakite e la bavenite

Nuovo minerale				taranakite		bavenite	
diffrattogramma		camera Gandolfi		scheda A.S.T.M.		scheda A.S.T.M.	
Cu/Ni 1/2° 2θ min ⁻¹		Fe/Mn	120 h	26-1305		13-535	
d	I	d	I	d	I	d	I
15.7	90	15.7	100 bb	15.84	100		
						11.6	50
						9.83	10
7.83	40	7.8	20	7.91	60		
				7.46	30	7.44	50
				7.17	8		
5.83	11	5.84	20	5.91	25		
				5.04	12		
						4.98	50
		4.85	5			4.85	60
						4.82	10
				4.65	9		
		4.45	5				
				4.34	9	4.35	10
				4.30	15		
4.12	8	4.15	15	4.19	5	4.21	40
				4.02	12		
3.93	100	3.93	30 b	3.95	5		
3.81	10 b	3.82	30	3.81	55	3.85	30
				3.75	30	3.71	100
				3.57	35	3.59	10
						3.40	10
				3.36	19	3.35	90
3.26	14	3.28	75	3.29	20	3.22	80
				3.16	35		
3.14	10	3.13	10	3.14	60	3.12	80
						3.03	70
2.96	10			2.95	13		
2.89	13	2.90	100	2.92	7		
2.84	8	2.85	5	2.84	30	2.83	60
2.77	5	2.78	5	2.82	20		
				2.79	10	2.79	2
				2.73	25	2.73	20
		2.70	5	2.70	25		
		2.65	15	2.64	40	2.65	10
				2.63	35		
				2.57	7	2.56	70
		2.53	20	2.54	5		

sulle quali è possibile determinare due indici di rifrazione che sono risultati essere, nei cristalli meglio definiti, $1,581 \pm 0,001$ per n_x e $1,600 \pm 0,001$ per n_z . In altri cristalli sono stati anche determinati valori compresi fra 1,580-1,586 per l'indice minore e 1,592-1,600 per l'indice maggiore. È da notare che alcune laminette

presentano un accenno di zonatura con colore arancio più intenso nei bordi più sottili. Il pleocroismo è risultato: da incolore o giallo pallido per la direzione di X, giallo-arancio per la direzione di Z.

Su due granuletti opportunamente scelti è stato determinato il peso specifico per sospensione in una miscela di bromoformio + acetone, il cui peso specifico, determinato a 18° C mediante bilancia di Westphal, è risultato $2,64 \pm 0,01$.

Sugli stessi granuli sono stati eseguiti spettri ai raggi X con la metodologia Gandolfi (utilizzando una camera del diametro di 114,6 mm e la radiazione Fe/MnK α) i cui risultati sono riportati in tab. 1 dove sono messi a confronto con quelli ottenuti su altro materiale accuratamente selezionato al binoculare, ma proveniente da diverso campione, e con quelli riportati dall'A.S.T.M. per la

taranakite e la bavenite. Nonostante la somiglianza con la taranakite, è evidente come sussistano incertezze tali da consentire divergenti interpretazioni, in parte causate dalla facile orientazione del minerale in esame, come risulta dal confronto fra le intensità del diffrattogramma e quelle dello spettro Gandolfi.

TABELLA 2
*Composizione chimica del
nuovo minerale*

	1	2
SiO ₂	49.84	52.5
Al ₂ O ₃	3.24	3.6
MnO	11.10	12.9
BeO	n.d.	9.3 *
CaO	9.77	10.2
Na ₂ O	0.29	0.3
H ₂ O	n.d.	11.3 **
Totale		100.1

1. Analisi in microsonda (anal. W.L. GRIFFIN) -
2. Analisi ricalcolata dalla precedente secondo gli α -factors di ALBEE e RAY (1970), tenendo conto degli elementi leggeri determinati per via spettrografica (*) e ponderale (**).

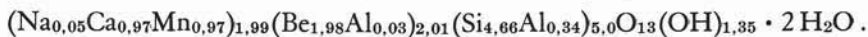
Gli stessi granuli sono stati poi analizzati in microsonda elettronica (analista W.L.G.). I risultati ottenuti in dispersione di energia (metodo Link) sono riportati in tab. 2 nella forma non corretta che non tiene conto degli elementi con numero atomico inferiore a 11, non analizzabili in microsonda.

Su altro materiale accuratamente scelto è stata successivamente eseguita un'analisi in spettrometria di emissione (spettrografo Hilger E 478) soprattutto per valutare le quantità di Be presente. A tale scopo sono stati preparati degli standards sintetici, opportunamente miscelati con SrCO₃ e grafite, con cui confrontare i dati relativi al Be contenuto nel campione in esame. La quantità di Be presente è risultata notevole, pari al 9,3 % in BeO, con un errore percentuale di 1,40; presenti anche tracce di Mg ed Fe, assenti B, P, Li.

È stata eseguita anche un'analisi I.R. che ha rivelato la presenza di OH⁻ ed H₂O, ed un'analisi TG che ha dato una perdita totale dell'11,33 %. Tale perdita avviene in due stadi successivi: dapprima si ha una perdita continua e graduale (corrispondente al 6,75 %) fino a 640-650° C, poi a 640-650° C si ha una perdita rapida, ma prolungata fino ai 1000° C (corrispondente al 4,58 %).

In base ai risultati ottenuti sugli elementi leggeri si è potuto infine ricalcolare l'analisi in microsonda per tutti gli elementi, seguendo il metodo di ALBEE e RAY

(1970) che corregge tutti gli elementi in base ad α -factors empirici. I risultati sono riportati nella tabella 2. Da questa analisi definitiva segue come formula empirica, ricalcolata sulla base di 9 cationi per ovviare alle incertezze inerenti gli elementi volatili, la seguente:



Conclusioni

Sulla base dei dati analitici, roentgenografici ed ottici, si è ritenuto che il minerale arancio delle pegmatiti di Chiavenna non possa identificarsi con la taranakite, ma possa piuttosto rappresentare una specie nuova e precisamente un silicato idrato di Mn, Ca e Be. Come tale è stato sottoposto alla Commissione dell'I.M.A. sui nuovi minerali e sui nomi dei minerali, mentre alcuni granuli sono stati inviati al Laboratorio di Cristallografia strutturale del C.N.R. di Pavia per l'indagine strutturale.

Per quanto riguarda l'origine di questo nuovo minerale, i dati in nostro possesso sulla paragenesi e sulle modalità di rinvenimento suggeriscono che si tratti di una formazione tardo-magmatica ad opera dei fluidi idrotermali residui circolanti nelle cavità della pegmatite e ricchi in Ca ed Mn, con sostituzione a spese del berillo formatosi nello stadio pegmatitico. La presenza di Mn nei fluidi idrotermali è nota da tempo, così come ben nota è la sua tendenza a concentrarsi nelle fasi di più bassa temperatura.

Ringraziamenti. — Ringraziamo vivamente il Dr. G. BOCCHI per la cura posta nella complessa determinazione del BeO, il Dr. L. POPPI per l'analisi TG, la fondazione norvegese G. UNGER VETLESEN presso il Mineralogisk-Geologisk Museum di Oslo per il sostegno sugli studi di minerali di Mn italiani con la microsonda. Siamo grati inoltre ai Prof. R. MEZZETTI (Bologna), L. MORTEN (Bologna) e G. ROSSI (Pavia) per le proficue discussioni.

BIBLIOGRAFIA

- ALBEE A.L., RAY L. (1970) - *Correction factors for electron-probe microanalysis of silicates, oxides, carbonates, phosphates and sulfates*. Ann. Chem., 42, 1408-1414.
- HANSON G.N., EL TAHLAWI M.R., WEBER W. (1966) - *K-Ar and Rb-Sr ages of pegmatites in the South Central Alps*. Earth and Planet. Sci. Lett., 1, 407-413.
- MERLA G. (1935) - *Le formazioni cristalline fra l'alto Lario e la Val Bregaglia*. Boll. Serv. Geol. It., 60, 1-18.
- SCHMUTZ H.J. (1976) - *Der Mafitit-Ultramafitit-Komplex zwischen Chiavenna und Val Bondasca*. Beitr. geol. Karte Schweiz N.F., 149, 1-73.
- TROMMSDORFF V. (1968) - *The Wollastonite Reaction in the Western Bergell Alps*. Schweiz. Miner. Petr. Mitt., 48, 828-829.
- WEBER W. (1966) - *Zür Geologie zwischen Chiavenna und Mesocco*. Promotionsarbeit Nr. 3808 E.T.H. Zürich, pp. 248.
- WENK H.R., WENK E., WALLACE J.H. (1974) - *Metamorphic mineral Assemblages in pelitic rocks of the Bergell Alps*. Schweiz. Miner. Petr. Mitt., 54, 507-554.