

La dawsonite cromifera di Limoncino

(Valle Benedetta, Livorno)

Gail E. Dunning* & William A. Henderson, Jr.**



Introduzione

Un interessante articolo riguardante la dawsonite, pubblicato da Malesani & Vannucci (1971) e successivamente citato e riassunto da Carobbi & Rodolico (1976) e da Boscardin (1977) descrive questo minerale rinvenuto in aggregati sferoidali rosa di cristalli aciculari su una matrice di breccia ofiolitica a Limoncino, Valle Benedetta, Livorno, Toscana.

I minerali associati elencati nelle pubblicazioni sopraccitate sono calcite, dolomite, siderite, ankerite, pirite, marcasite e caolinite. L'analisi per fluorescenza di raggi X aveva mostrato che la dawsonite rosa contiene quantità significative di ferro, titanio e nichel. Gli autori avevano suggerito che il colore rosa potesse essere dovuto alla sostituzione dell'alluminio da parte di uno o più di tali elementi.

Esame

Recentemente abbiamo ricevuto un campione rappresentativo della dawsonite rosa di Valle Benedetta da Ro-

berto Allori di Ciampino. L'esame visuale di questo materiale ha indicato una notevole rassomiglianza tra la dawsonite cromifera di Orestimba Creek, Stanislaus County, California, recentemente descritta (Dunning, 2000) e l'alumoidrocalcite di Mount Hamilton, Santa Clara County, California (Dunning *et al.*, 1975).

Ad un esame più attento del materiale italiano, il colore delle sferule risultava essere variabile dal rosa molto chiaro al rosa piuttosto scuro. Rompendo alcune sferule si notava una definita variazione di colore dal centro al bordo dell'aggregato. Un gruppo di sferule fu prelevato dal campione e, senza ripulirlo, fu esaminato al microscopio elettronico a scansione (SEM) in spettrometria a dispersione di energia (EDS). Furono rilevati i seguenti elementi: Na, Al, C, O, Ca, Cr, Fe e S, ma non fu trovata alcuna traccia di Ti o di Ni.

L'esame al SEM ha messo in evidenza che la superficie esterna delle sferule conteneva numerosi granuli di mate-

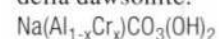
riale estraneo imprigionati tra gli individui cristallini aciculari della dawsonite. Dopo aver pulito ad ultrasuoni il campione con acqua deionizzata, l'analisi EDS delle superfici esterne faceva rilevare soltanto la presenza di Na, Al, C, O e Cr. Pertanto il materiale estraneo eliminato con la pulitura era la fonte del Ca, Fe e S rilevati nella prima analisi.

Diverse sferule furono quindi sezionate e i loro nuclei furono riesaminati mediante EDS. I risultati delle analisi semiquantitative indicavano che il contenuto in cromo varia considerevolmente dal nucleo alla periferia delle sferule ed anche da sferula a sferula. Alcune sferule contenevano nuclei quasi perfettamente bianchi, e non permettevano di rilevare significativa presenza di Cr. Si scelsero aree degli aggregati che offrivano sia il massimo che il minimo rapporto nei picchi Cr/Al, sempre mantenendo picchi di cromo abbastanza rilevanti.

I valori medi di Al e Cr per le zone rosa scuro e rosa chiaro sono stati stima-

ti su dieci punti analisi ciascuna, usando i dati pubblicati per la dawsonite cromifera e l'alumoidrocalcite di Orestimba Creek come standard semiquantitativi. I risultati del confronto sono riassunti nella Tabella.

I risultati delle analisi EDS delle sferule sezionate possono essere introdotti nella formula strutturale generale della dawsonite:



dove x è risultato varia-

TABELLA: confronto delle analisi chimiche semiquantitative della dawsonite cromifera e dell'alumoidrocalcite di Orestimba Creek e di Limoncino.

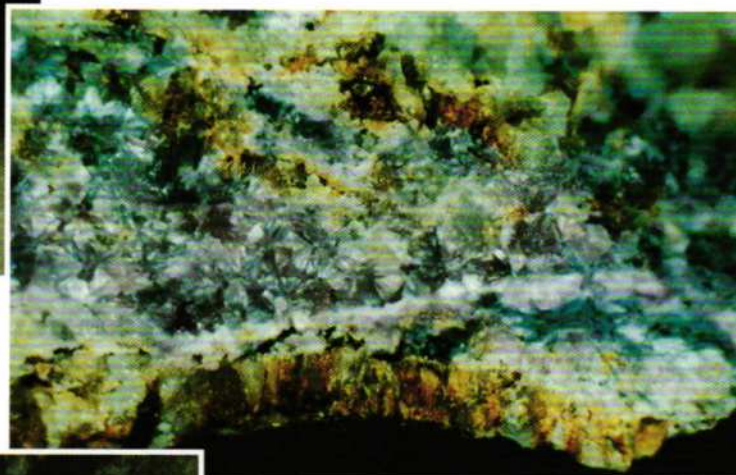
Costituenti	Dawsonite cromifera. Orestimba Creek, Stanislaus Co., California <i>color rosa scuro</i> (Dunning, 2000)	Alumoidrocalcite cromifera. Orestimba Creek, Stanislaus Co., California <i>color rosa scuro</i> (Dunning, 2000)	Dawsonite cromifera. Limoncino, Valle Benedetta, Toscana <i>color rosa chiaro</i> (questo studio)	Dawsonite cromifera. Limoncino, Valle Benedetta, Toscana <i>color rosa scuro</i> (questo studio)
Na ₂ O	20	2	21	21
CaO	2	14	n/d	n/d
Al ₂ O ₃	25	21	34	27
Cr ₂ O ₃	18	11	5	16
CO ₂ + H ₂ O*	35	52	40	36
Totale	100	100	100	100

(*) CO₂ + H₂O per differenza - n/d = non determinato



A sinistra: sferule di dawsonite cromifera fino a 1,4 millimetri, Limoncino, Valle Benedetta, Livorno.

Coll. e foto W. Henderson.



A sinistra: venuzza di dawsonite cromifera rosa, raggiata, con alumohydrocalcite cromifera, più compatta e di colore più intenso.

Coll. G. Dunning, foto T. Hadley.

Sotto: sferule di dawsonite cromifera color rosa chiaro fino a 2,4 millimetri, con ricopertura di un silicato verde di nichel. Orestimba Creek, Stanislaus Co., California. Coll. G. Dunning, foto T. Hadley.



L'ipotesi di Malesani & Vannucci che la colorazione rosa della dawsonite fosse dovuta a Fe, Ni e/o Ti non è corretta perché (a) il colore della dawsonite di Limoncino varia con il suo contenuto in cromo e (b) le presenti analisi indicano l'assenza di Fe, Ni e Ti dai campioni opportunamente puliti dalle impurità esterne.

Come osservato da Malesani & Vannucci, la dawsonite di Valle Benedetta e dintorni si presenta in due varietà: quella più bianca, che si rinviene nelle fessure degli strati marnoso-calcarei, e quella rosa, che compare esclusivamente nelle breccie ofiolitiche. Le fotografie di due esemplari di dawsonite, presumibilmente del primo tipo, sono riportati su Nannoni & Sammartino (1979), a pag. 23 e 42. A parte il colore, queste due varietà sono molto simili, e l'analisi diffrattometrica ha dato parametri di cella quasi identici.

Possiamo quindi concludere che la dawsonite è stata generata da un unico evento idrotermale, che ha apportato cromo nella seconda varietà e non nella prima.

Il cromo con ogni probabilità deriva dalla cromite alterata che è stata identificata nella matrice e in rocce nei pressi del luogo di ritrovamento della

dawsonite.

In entrambe le località della California citate più sopra, il Cr^{3+} è stato originato dall'alterazione di magnesiocromite.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano vivamente Roberto Allori, che ha reso disponibile il materiale usato in questo studio ed ha fornito chiarimenti sulla località e sui minerali associati, e Renato Pagano, che ha tradotto il manoscritto e suggerito utili miglioramenti.

BIBLIOGRAFIA

- BOSCARDIN M. (1977) - Dawsonite della Valle Benedetta (Livorno) - *Riv. Miner. Ital.*, Milano, **1**, 1, 2-3.
- CAROBBI G. & RODOLICO F. (1976) - I minerali della Toscana - *Leo S. Olschki Editore*, Firenze, 32-33.
- DUNNING G.E., COOPER J.F. Jr. & WHITE J. (1975) - Chromian alumohydrocalcite from California and knipovicite discredited - *Mineral. Rec.*, **6**, 180-183.
- DUNNING G.E. (2000) - Chromian dawsonite and chromian alumohydrocalcite from Orestimba Creek, Stanislaus County, California - *Mineral. Rec.*, **31**, 333-338.
- MALESANI P. & VANNUCCI S. (1971) - Su una nuova varietà di dawsonite ritrovata nella Valle Benedetta (Livorno) - *Per. Min.*, Roma, **43**, 3, 655-662.
- NANNONI R. & SAMMARTINO F.

segue

bile da 0,05 a 0,3. L'intensità del colore rosa è proporzionale al contenuto in cromo, col rosa più pallido associato al contenuto in cromo più basso.

Al presente non è noto quale sia la causa della distribuzione del cromo lungo il raggio delle sferule o delle differenze esistenti tra sferula e sferula. Si presume che durante la crescita degli aggregati di dawsonite il contenuto in cromo delle soluzioni mineralizzanti sia variato.

Nel corso dello studio del campione, si sono notati diversi granuli neri costituiti da cromite.

Discussione

Sulla base delle analisi eseguite, si conclude che il colore della dawsonite di Valle Benedetta è dovuto esclusivamente a quantità variabili ma significative di Cr^{3+} in sostituzione di Al^{3+} nella struttura.



A sinistra: sferule di dawsonite cromifera fino a 1,8 millimetri, di colore variabile dal centro alla periferia. Limoncino, Valle Benedetta, Livorno. Coll. e foto W. Henderson.

(1979) - Guida ai minerali dei Monti Livornesi - Ed. Calderini, Bologna, 63 pp.

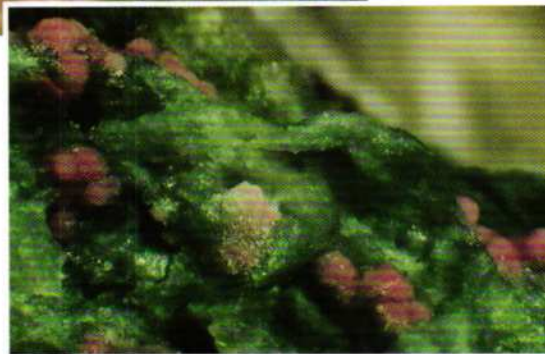
SUMMARY

CHROMIAN DAWSONITE FROM LIMONCINO, Valle Benedetta, Leghorn, Tuscany, Italy

An interesting paper concerning dawsonite by Malesani & Vannucci (1971), and later abstracted by Carobbi & Rodolico (1976) and Boscardin (1977), describes this mineral as pink aggregates of acicular crystals on ophiolite breccia from Limoncino, Valle Benedetta, Livorno, Toscana, Italy. Their X-ray fluorescence analysis showed the pink dawsonite to have significant amounts of Fe, Ti and Ni. The authors suggested the pink color is due to one or more of these elements substituting for Al.

Megascopic examination of this material by the present authors showed that it closely resembles pink chromian dawsonite recently described from Orestimba Creek, Stanislaus County, California (Dunning, 2000) and chromian alumohydrocalcite from Mt. Hamilton, Santa Clara County, California (Dunning et al., 1975). Upon closer examination, the color of the spheres was found to vary from a very light pink to a medium to dark pink. Spheres that were broken showed a definite color gradient from the core to the periphery.

The spheroids were examined by EDS. The results indicate that chromium varies considerably from the core to the



Sopra: alumohydrocalcite cromifera botrioidale. Mount Hamilton, Santa Clara Co., California. Coll. e foto W. Henderson.

periphery of the spheroids and also from spheroid to spheroid.

The EDS data from the cleaved spheroids can be cast into the general structural formula for dawsonite: $Na(AlI-xCr_x)CO_3(OH)_2$ where x was found to vary from 0.05 to 0.3. The intensity of the pink color is proportional to the Cr content. Thus, the lighter pink color is associated with the lower Cr content.

Based on these analyses, the pink color of the Valle Benedetta dawsonite is due exclusively to variable but significant amounts of Cr^{3+} in the structure replacing Al^{3+} .

ZUSAMMENFASSUNG

DER CHROMFÜHRENDE DAWSONIT VON LIMONCINO, Benedetta-Tal, Livorno, Toskana, Italien

Ein interessanter Artikel über Dawsonit, von Malesani und Vannucci (1971) herausgegeben und später von Carobbi und Rodolico (1976) und von Boscardin (1977) zitiert und zusammengefasst beschreibt dieses Mineral, in kugeligen rosafarbenen Aggregaten, aus nadeligen Kristallen

zusammengesetzt, auf ophiolitischen Breccie-Untergrund in Limoncino, Benedetta-Tal, Livorno, Toskana. Die Fluoreszenz-Analyse mit X-Strahlen hat bewiesen dass der rosa Dawsonit bezeichnende Fe-, Ti-, Ni-Menge enthält. Die Autoren hatten angedeutet dass die rosa Farbe dem Ersatz des Aluminiums durch einen oder mehreren solcher Elemente verursacht würde. Die Untersuchung mit bloßem Auge seitens der Autoren dieses Artikels gibt eine beträchtliche Ähnlichkeit zwischen dem chromführenden Dawsonit von Orestimba Creek, Stanislaus County, California, neulich beschrieben (Dunning, 2000) und dem Alumohydrocalcit von Mount Hamilton, Santa Clara County, California (Dunning und a., 1975) an. Nach einer genaueren Untersuchung des italienischen Materials, wechselt die Farbe der

Kügelchen vom Hellrosa der Mitte zum Dunkelrosa des Randes. Zahlreiche Kügelchen wurden geschnitten und deren Kern durch EDS untersucht. Die Analyse haben ergeben, dass der Gehalt an Cr vom Kern zum Rand der Kügelchen und zwischen den verschiedenen Kügelchen wechselt. Die Ergebnisse der EDS-Analysen der durchgeschnittenen Kügelchen können in die allgemeine strukturelle Formel des Dawsonits eingeführt werden: $Na(AlI-xCr_x)CO_3(OH)_2$ wobei der x -Wert wechselt zwischen 0,05 und 0,3. Die Intensität der Rosafarbe ist in Verhältniss mit dem Cr-Gehalt, wobei die blassere Farbe dem niedrigen Cr-Gehalt entspricht. Die durchgeführten Analyse beweisen endlich dass die Farbe des Dawsonits des Benedetta Tals mit der veränderten aber bezeichnenden Menge von Cr^{3+} in Ersetzung von Al^{3+} in der Struktur hängt

* 773 Durshire Way, Sunnyvale, CA 94087-4709, U.S.A.

** 74 Robin Ridge Drive, Madison, CT 06443, U.S.A.