ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

Noris Morandi, Luciano Poppi

Studio cristallochimico di minerali di serpentino

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. **60** (1976), n.3, p. 274–288.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1976_8_60_3_274_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. — Studio cristallochimico di minerali di serpentino ^(*). Nota di Noris Morandi e Luciano Poppi, presentata ^(**) dal Socio P. Gallitelli.

SUMMARY. — A study of the serpentine group minerals from serpentinite rocks (Northern Apennines) and from brucitic marble (Ala, Trento) is reported. The samples were examined by X-ray diffraction, thermal analysis (DTA, TG and derivative curves), electron microscopy, infrared absorption spectroscopy and chemical tests.

The results show that the thermal and regional metamorphic environments form the same serpentine polymorph (the lizardite) with morphologic analogy and marked chrystallochemical differences.

The serpentinite rocks contain lizardite (antigorite is absent) with different features in the bastitic and non bastitic fractions.

Our studies may state that, when the serpentinite rock was subjected to hydrothermal or weathering transformation, during the post-tectonic period, tabular lizardite transformed progressively into listiform lizardite and then into fine-grained and coarse-grained clynochrysotile.

INTRODUZIONE

Oggetto del presente lavoro è lo studio mineralogico delle fasi di serpentino presenti in tre campioni di serpentiniti dell'appennino parmense e in un campione di marmo «grigio-perla» della zona di Ala (Trento). I due gruppi di campioni hanno avuto condizioni genetiche riferibili a fenomeni di metamorfismo regionale e rispettivamente di metamorfismo termico. La scelta è stata determinata dal presupposto di voler ricercare le relazioni esistenti tra processo genetico di rocce serpentinose e cristallochimica delle fasi mineralogiche principali in esse contenute.

Numerosi studi sulle fasi polimorfiche del serpentino riconoscono utile ricorrere ad una sola metodologia di indagine per caratterizzare uno dei polimorfi in miscela con altri nello stesso campione. Le metodologie più comunemente suggerite sono: l'assorbimento all'infrarosso (Brindley and Zussman, 1959; Luce, 1971; Yariv and Heller-Kallai, 1975), l'analisi termodifferenziale (Faust and Fahey, 1962), l'indagine mediante spettri di polvere ai raggi X (Whittaker and Zussman, 1956; Mumpton and Thompson, 1975) e l'esame morfologico al microscopio elettronico con la diffrazione elettronica (Zussman, Brindley and Comer, 1957). Queste metodologie, se usate singolarmente, risultano però difficilmente applicabili alla generalità dei casi se si tiene conto delle possibili sfumature di composizione chimica, di aspetto mor-

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna nell'ambito e secondo i programmi del contributo n. 74.00027.05 del C.N.R.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1976.

fologico e di caratteristiche strutturali esistenti tra i vari termini del gruppo del serpentino. Volendo restringere per semplicità questi possibili termini a crisotilo (orto- e clino-), lizardite e antigorite è perciò preferibile o addirittura raccomandato da vari Autori moderni (Mumpton, 1974; Mumpton and Thompson, 1975) ricorrere alla combinazione di tutte queste metodologie con l'indagine chimica se si vuole giungere ad una stima precisa della composizione polimorfica di campioni di serpentino.

Obiettivo principale del presente lavoro è proprio quello di giungere a tale stima nei campioni scelti, ricorrendo all'esame comparato dei risultati ottenuti mediante le seguenti metodologie: indagine roentgenografica, DTA e TG, spettroscopia IR, microscopio elettronico e diffrazione elettronica, analisi chimica mediante microsonda. La definizione della composizione polimorfica dei campioni in esame rappresenta poi un'occasione per ricercare le correlazioni esistenti tra cristallochimica, aspetto morfologico e meccanismi di genesi per i due componenti individuati: clinocrisotilo e lizardite.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali.

Di seguito sono indicate località e caratteristiche generali dei campioni presi in esame:

n. I – proviene da un esteso affioramento di serpentina in località Roccamurata nella valle del fiume Taro (F° 84, Tav. «Valmozzola» I SE). È un campione di color verde scuro, abbastanza compatto e macroscopicamente disomogeneo. Quest'ultima caratteristica ha facilitato la separazione di tre porzioni chiaramente distinguibili con l'aiuto di un microscopio binoculare.

Una porzione (I a), di colore verde bottiglia, è stata ricavata da larghe chiazze (fino ad un cm² di superficie) caratterizzate da una netta sfaldabilità e immerse in una matrice criptocristallina (porzione I b) compatta e di colore grigio scuro. Una terza porzione (I c), di colore verde chiaro, compatta e con frammenti a frattura concoide, è stata separata da materiale che costituiva il riempimento di microfratture sparse quasi omogeneamente nel campione;

n. 2 – proviene da un affioramento serpentinoso in località Casermone nella valle del Ceno (Appennino parmense) descritto da Alietti (1959, p. 88 e segg.). Si presenta come un impasto argilloso di colore grigio scuro (porzione 2b) attraversato da una fitta rete di piccolissime vene di materiale di colore giallo con aspetto fibroso (porzione 2a).

n. 3 + proviene da un affioramento di serpentina in località La Nuvola nella valle del fiume Taro (Appennino parmense) descritto da Alietti (1959, p. 69). Si presenta abbastanza omogeneo, di colore verde scuro. Si sono ricavate due porzioni: una (3a) è prevalentemente lamellare con accentuata sfaldabilità; l'altra (3b), di colore leggermente più chiaro della precedente, presenta una fratturazione irregolare senza dare sviluppo a superfici preferenziali;

n. 4 – proviene dalla cava di marmo a brucite di Val di Serra (Ala di Trento) descritta da Morandi (1969). In corrispondenza del contatto tra le intrusioni filoniane basiche e il marmo si individuano spalmature di materiale serpentinoso che a volte raggiungono qualche centimetro di spessore e presentano variazioni di colore e lucentezza. È stato possibile ottenere due frazioni distinguibili macroscopicamente: una (4a) è di colore verde pallido, tendente occasionalmente a verde più scuro, ha riflessi vitrei e frattura concoide; l'altra (4b) è di colore verde giallo, granulosa, con aspetto terroso e frattura irregolare.



Fig. 1. – Tracce diffrattometriche dei campioni 1c, 4, 3 a, 3 b, 1b, 1a, 2a parzialmente disorientati.

Raggi X.

L'indagine roentgenografica è stata condotta su campioni parzialmente disorientati per esaltare l'intensità dei riflessi non basali. I diffrattogrammi completi dimostrano che i campioni presi in esame sono costituiti esclusivamente da termini appartenenti al gruppo dei minerali del serpentino; la sola frazione 2b mostra in più i riflessi principali della magnetite.

Sulla base dei dati riportati da Mumpton and Thompson (1975) che indicano i riflessi che sono critici per differenziare i tre polimorfi antigorite, lizardite e crisotilo, è possibile osservare che nel campione 2a (fig. I) è presente prevalentemente crisotilo e che in tutti gli altri è presente prevalentemente lizardite: tutto questo è dimostrato dalle posizioni dei riflessi 202, 204, 208 e corrispondenti ad angoli 2 θ rispettivamente intorno a 36°, 42°-43° e 61,5°.

È opportuno precisare però che, qualora si abbia coesistenza di varie fasi di serpentino, con questa metodologia è possibile individuare solamente il componente quantitativamente più importante, mentre non è possibile escludere la presenza di altri, in quantità percentuali limitate.

La variazione progressiva dell'intensità e del valore angolare di certi riflessi in fig. I potrebbe poi essere messa in relazione ad una variazione delle quantità reciproche di lizardite e crisotilo presenti nei campioni. Questa osservazione, convalidata da altri risultati inediti degli Autori, potrebbe incoraggiare gli stessi a rivalutare i metodi roentgenografici per un'indagine quantitativa di fasi serpentinose in miscela naturale.

DTA e TG.

Tutte le frazioni sono state sottoposte ad analisi termico-differenziale e termoponderale e si è utilizzato un'apparecchiatura Du Pont che forniva sia le curve DTA e TG che le rispettive curve derivate. Ogni prova è stata eseguita in flusso costante di azoto e con velocità di riscaldamento di 10 °C/min. e di 50 °C/min. rispettivamente per la DTA e la TG. Avendo adottato velocità di riscaldamento sensibilmente diverse nei due tipi di prove, le temperature di reazione, per uno stesso campione, risultano diverse nei due diagrammi relativi. La scelta poco usuale di un'elevata velocità di riscaldamento per le prove TG è stata determinata dalla necessità di dover risolvere delle reazioni che avvengono a temperature vicine. L'effetto della risoluzione così raggiunta appare particolarmente evidente nelle curve DTG.

Dall'esame della Tabella I e delle figg. 2 e 3 si deduce quanto segue:

I) Le tre frazioni 2a, 2b, 1c hanno caratteristiche simili per ciò che riguarda l'andamento e la temperatura del fenomeno principale di deossidrilazione: si registra infatti una reazione unica in DTA intorno a 670 °C corrispondente ad un flesso unico e simmetrico in DTG. La temperatura del flesso esotermico è decrescente nell'ordine. La perdita percentuale in peso di H₂O⁻, registrata per le temperature inferiori a 250 °C, è trascurabile ($\sim 1 \%$). 2) Nelle porzioni 3b, 1b, 3a, 1a, la reazione principale di deossidrilazione è costantemente sdoppiata presentando due effetti rispettivamente intorno a 660 °C e a 690 °C. Tale sdoppiamento è chiaramente registrato nelle curve DTG (fig. 3). La temperatura del flesso esotermico nelle quattro porzioni indicate è intorno a 800 °C. La perdita percentuale in peso di H₂O⁻, registrata fino a 250 °C, varia da 1 % a ~2 %. Quest'ultimo valore è raggiunto dalla sola frazione 1a che, in più, presenta i più bassi valori delle temperature di deossidrilazione.

· · ·	DTA		TG						
Campione	T °C minimo endot.	T °C max. esot.	T °C flessi curva deriva	$_{\rm ata} \left {{\rm H_{2}O^{-}(\%)}\atop{(<250\ {\rm °C})}} \right.$	H ₂ O ⁺ (%) (>250 °C)	Perdita totale (%)			
2 a	670	820	720	I.0	11.5	12.5			
2 b	670	815	720	0.8	7.7	8.5			
ΙC	675	800	720	1.5	12.5	14.0			
3 b	670 685	795	710 760	I.0	12.0	13.0			
гb	665 700	795	700 770	1.6	12.4	14.0			
3 a	660 690	800	700 760	I.2	11.8	13.0			
Ia	640 690	800	625 685 770	2.0	12.0	14.0			
4 a	(430) 660 680 (?)	825	(460) 710 750	2.0	15.0	17.0			
4 b	(4 30) 640 680	830	(460) 705 750	1.8	14.7	16.5			

TABELLA I

3) Le porzioni 4a e 4b presentano caratteristiche simili al gruppo precedente con tre particolarità che le contraddistinguono: *a*) la temperatura del flesso esotermico è sensibilmente elevata (825 °C-830 °C); *b*) è presente un debole flesso endotermico a 430 °C cui corrisponde una piccola perdita percentuale in peso attribuibile ad impurezze di brucite; *c*) la perdita totale in peso (16 %-17 %) è superiore alla media di tutti gli altri campioni sia per la presenza di calcite e brucite come impurezza (< 5 %), sia per la presenza di una quantità elevata di H₂O⁻.

I campioni risultano così distinti in tre gruppi caratterizzati soprattutto da un particolare andamento della reazione di deossidrilazione: perdita veloce ed unica nel primo gruppo; perdita più lenta e suddivisa in due momenti nel secondo gruppo; perdita ancora doppia ma decisamente lenta nel terzo gruppo.



Fig. 2. - Curve DTA (le derivate sono tratteg-
giate) dei campioni, 2a, 2b, 3b, 1c, 1b, 3a, 1a,
4a, 4b. Velocità di riscaldamento : 10 °C/min.Fig. 3. - Curve DTG dei campioni 2a, 2b, 1c,
3b, 1b, 3a, 1a, 4a, 4b. Velocità di riscalda-
mento: 50 °C/min.

2 a

5 Р

10

зь

1ь

За

1a

4 a

4ь

1000°C

Spettoscopia IR.

Gli spettri di assorbimento all'infrarosso sui campioni in esame sono stati eseguiti con lo spettrometro «Grubb Parson Spectromaster» (in dotazione al Macaulay Institute for soil Research of Aberdeen, UK). I preparati sono stati ottenuti diluendo e omogeneizzando opportunamente ogni campione con KBr e preparando dischi a pressione sotto vuoto (Russel, 1974).





In fig. 4a sono riportate porzioni di spettri eseguiti nell'intervallo 4000– 3000 cm⁻¹ (zona della banda d'assorbimento dovuto a «OH stretching») su campioni preventivamente riscaldati a 110 °C per 24^h.

Nei campioni 2a, 2b, 1c si osservano due bande vibrazionali a 3690 cm⁻¹ e 3650 cm⁻¹; l'intensità di quest'ultima, sempre ridotta rispetto a quella della prima, decresce con regolarità nei tre campioni.

In tutti gli altri campioni la banda a maggiore intensità tende a spostarsi a $\sim 3680 \text{ cm}^{-1}$, presentando una costante asimmetria verso le alte frequenze. Inoltre la seconda banda vibrazionale intorno a 3650 cm⁻¹ tende progressivamente a slargarsi fino a diventare indistinta nel campione Ia.

Una banda di scarsa entità a 3580 cm^{-1} nei campioni 4a e 4b e una piccola inflessione a $\sim 3560 \text{ cm}^{-1}$ nei campioni 3b, 1b, 3a potrebbero essere attribuite a impurezze di celadonite e rispettivamente di clorite non riscontabili ai raggi X.

Confrontando questi primi risultati con quelli ottenuti in DTA e TG si può osservare che nei campioni 2a, 2b, 1c la reazione di deossidrilazione unica, simmetrica e veloce, dimostra che gli OH nel reticolo hanno legami forti e regolarmente distribuiti con i cationi ottaedrici e tetraedrici. Inoltre la doppia banda di assorbimento dovuta a «OH stretching» non è da impu-

N. MORANDI e L. POPPI, Studio cristallochimico di minerali, ecc.

tare alla diversa forza di legame che contraddistingue due possibili gruppi di ossidrili, ma a possibili variazioni nelle direzioni del legame. Comunque la nitidezza delle bande IR di questo gruppo di campioni, ovviamente rapportata ad un particolare ordine strutturale, contrasta con l'aspetto slargato ed asimmetrico delle stesse bande nel gruppo di campioni 3b, 1b, 3a, 1a. In questo secondo gruppo la reazione di deossidrilazione è sdoppiata, asimmetrica e lenta denunciando quindi dei legami OH di intensità differente nella struttura e denunciando, con l'aiuto degli spettri IR, un reticolo in cui direzione e forza di legame degli ossidrili con i cationi ottaedrici e tetraedrici non risultano univoche o ben definibili.

In fig. 4 b sono riportate porzioni di spettri eseguiti nell'intervallo 1100 cm⁻¹-400 cm⁻¹ su campioni non sottoposti a riscaldamento. Nella zona compresa tra 1100 cm⁻¹ e 950 cm⁻¹ compaiono le bande vibrazionali a_1^1 ed a_1^1 dello strato silicatico (la nomenclatura adottata è quella di Farmer, 1974). La prima di queste compare a 1085 cm⁻¹ e la sua intensità è nettamente decrescente nei campioni 2a, 2b, 1c, 3b. Negli altri campioni è presente come banda slargata e appena individuabile. Le vibrazione «Si—O stretching », a_1^1 , appare sdoppiata in due bande distinte a 1010 e 960 cm⁻¹ nei campioni 2a e 2b, negli altri campioni presenta un massimo a circa 960 cm⁻¹ accompagnato da effetti scarsamente distinguibili a frequenze intorno a 1000 cm⁻¹; il campione 1a mostra uno sdoppiamento scarsamente discriminato dove la banda più intensa è a 1000 cm⁻¹ e quella meno intensa è a circa 970 cm⁻¹.

L'assorbimento nella regione 600–650 cm⁻¹, normalmente attribuita a «OH libration» (Pampuch and Ptak, 1970), appare sempre presente con un massimo a circa 610–615 cm⁻¹; nel campione 1a compare a 625 cm⁻¹ con aspetto slargato e con scarsa intensità.

Una confusa banda a 570 cm⁻¹, che coinvolge le vibrazioni del catione in posizione ottaedrica, compare in tutti i campioni esclusi il 4a, 4b, 1a (si noti che sono quelli con maggior contenuto in alluminio).

L'assorbimento registrato nella regione $430-460 \text{ cm}^{-1}$ si manifesta in genere con due massimi intorno a 440 cm^{-1} e a 450 cm^{-1} . Allo stato attuale non è possibile attribuire con sicurezza le bande che compaiono in questa zona (Yariv and Heller–Kallai, 1975) e le registrazioni della fig. 4b non aiutano certo a risolvere il problema. Si può comunque sottolineare che nei campioni 2a e 2b la banda slargata presenta un massimo a 437 cm^{-1} e nel campione 1a lo presenta a 450 cm^{-1} .

In Tabella II sono riportati i valori in cm⁻¹ dalle principali bande di assorbimento, riunendo i campioni in tre gruppi che presentano forti analogie di comportamento nei tre intervalli principali di frequenza.

Se si confrontano i dati della Tabella II con quelli riportati da Luce (1971) e da Yariv and Heller–Kallai (1975) si giunge a concludere che il primo gruppo contiene prevalentemente clinocrisotilo, che il secondo contiene soprattutto lizardite e che la frazione 1a presenta caratteristiche mal definite, assai vicine a quelle dell'antigorite ma anche compatibili con quelle di una lizardite con un contenuto anomalo di alluminio.

Intervalli di frequenzo	Campioni						
in cm ⁻¹	2a-2b-1c	3b-1b-3a-4a-4b	Ia				
	3690 s	3690 ms	· :				
3700-3600	_	3680 s	3680 s				
	3650 m	(3650) w					
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1085 m	1075 m					
1100-950	1015 <i>ms</i>	(990) br	1000 s				
	960 s	960 s	(970) br				
	610 <i>ms</i>	615 ms	625 w br				
700-400	570 m	~ 570 m					
	437 s	444 <i>m</i>	~ 450 w br				

TABELLA II

Osservazioni al microscopio elettronico.

Le osservazioni al microscopio elettronico sono state eseguite con una apparecchiatura tipo AEI-EM6 in dotazione del Macaulay Institute for soil Research of Aberdeen (UK) adottando, per la preparazione dei campioni, i metodi tradizionalmente usati per l'osservazione dei minerali delle argille. Per ogni campione venivano predisposti i preparati con e senza Al standard. Sono stati fotografati numerosissimi esemplari di cristalli e sono state eseguite più di 100 diffrazioni elettroniche su cristallo singolo per avere una casistica sufficiente a definire, dal punto di vista morfologico, le varie frazioni prese in esame.

I risultati di queste osservazioni si possono così sintetizzare:

I) il campione 2a è costituito esclusivamente da cristalli cilindrici molto allungati e con bordi regolari (Tav. I a). La diffrazione elettronica (Tav. I b) presenta le macchie distribuite su stratolinee parallele; l'indicizzazione delle macchie, il loro sdoppiamento nelle stratolinee pari e l'orientamento del reticolo (a perpendicolare agli allineamenti) risultano analoghi a quelli comunemente riportati per il clinocrisotilo. Nelle stratolinee di ordine dispari i riflessi h k o non risultano sdoppiati e non possono essere definiti con precisione in quanto si hanno solo delle strie e non delle macchie puntiformi. Tutte le diffrazioni eseguite indicano quindi un reticolo tubulare, non elicoidale, di tipo monoclino e con disordine traslazionale completo secondo b. Il campione 2b presenta le stesse caratteristiche ma le particelle che lo costituiscono hanno dimensioni inferiori al μ m (Tav. I c) e contorni meno netti e regolari.

2) I campioni 1a, 1b, 3a presentano quasi esclusivamente granuli appiattiti, per lo più isodiametrici e di dimensioni inferiori al μ m (Tav. I e). La diffrazione elettronica mostra macchie singole di interferenza, distribuite secondo una simmetria esagonale, come è tipico della lizardite (Tav. I b). In nessun caso si sono ottenuti diffrattogrammi con macchie riunite in gruppi che potessero far pensare ad un reticolo con una superstruttura secondo a del tipo antigorite.

3) I campioni 1c, 3b sono costituiti da una mescolanza di granuli allungati, quantitativamente predominanti su altri isodiametrici a morfologia tabulare (Tav. I d). Questi ultimi presentano una diffrazione elettronica tipo lizardite. I granuli allungati invece presentano una diffrazione elettronica, a volte tipica di una morfologia tubulare, a volte con caratteristiche particolari non compatibili con una struttura cilindrica, pur presentando macchie distribuite in stratolinee separate fra loro da una distanza proporzionale al lato adella cella elementare dei serpentini. Nelle figure di Tav. II d e f sono visibili sia l'aspetto di questi granuli allungati che la relativa diffrazione elettronica. Si può notare che nella Tav. II d risultano nettissime le macchie $o \circ l$ e $h \circ l$ mentre sono molto sfumate le diffrazioni $\circ k \circ e h k \circ$: evidentemente si tratta di un cristallo listiforme appoggiato sul piano ac. Nella Tav. II e invece risultano rinforzate le macchie o k o e h k o, risultano indebolite le o o l, nelle stratolinee pari risultano indebolite le macchie h o l e infine compaiono dei cerchi quasi continui che riuniscono le diffrazioni h k o, in accordo con una simmetria pseudoesagonale. Una situazione di questo tipo dimostra che potrebbe trattarsi di un cristallo listiforme, quasi appoggiato sul piano ab, con un marcato disordine turbostratico rotazionale. Quest'ultima caratteristica, riconoscibile spesso nelle smectiti, consiste in un irregolare impacchettamento delle singole unità reticolari tetraedrico-ottaedriche che vanno a sovrapporsi, ruotate l'una rispetto all'altra. Nella Tav. II f compaiono macchie ool, oko, hko e hol con intensità equivalente; in più, nelle variestratolinee, sono osservabili macchie meno intense che non sono indicizzabili facendo riferimento sia ad un reticolo cilindrico sia ad uno di tipo planare. L'ipotesi più probabile è che possa trattarsi di un cristallo listiforme, allungato secondo la direzione a e con il piano ab inclinato rispetto alla direzione del fascio elettronico.

4) I campioni 4a e 4b presentano cristalli isodiametrici e allungati, in proporzioni pressochè simili. I primi danno sempre diffrazioni elettroniche tipo lizardite. I cristalli allungati sono per la più tozzi con contorni sfrangiati ed irregolari. La diffrazione elettronica evidenzia regolarmente una morfologia di tipo listiforme, in cui lo sviluppo del cristallo è via via decrescente nelle tre direzioni a, b, c. 5) Dai diagrammi di diffrazione elettronica, eseguiti su cristalli allungati a morfologia tubulare e a morfologia listiforme, cono state calcolate le dimensioni reticolari. I valori ottenuti (Tabella III) sono risultati molto simili per i vari campioni esaminati e, nei limiti dell'errore sperimentale, confrontabili con i valori comunemente riportati per il clinocrisotilo. I valori \pm riportati in Tabella III rappresentano l'intervallo di variazione dei valori misurati in tutti i campioni presi in esame. I valori di *a* e di *b* nei cristalli tabulari isodiametrici non si differenziano significativamente da quelli riportati per i cristalli allungati.

Tabella	I	Ι	Ι
	-	_	

	$a=$ 5,32 \pm 0,01 Å
	$b = 9,15 \pm 0,04$ Å
	$c=$ 14,69 \pm 0,01 Å $^{(*)}$

(*) La cella elementare risulta raddoppiata secondo c poiché sono presenti le macchie $h \circ l$ con l dispari.

Dati chimici (in coll. con R. PIRANI).

Non è stato possibile eseguire analisi chimiche quantitative con metodi ponderali o spettrofotometrici data la scarsità di materiale puro a disposizione. Si è tentato ugualmente di eseguire analisi chimiche semiquantitative mediante il microanalizzatore abbinato allo stereoscan (tipo Cambridge S 4 del Macaulay Institute for soil Research of Aberdeen, UK) su microdischi di polvere, pressata a secco. Nella Tabella IV sono riportati i risultati ottenuti per gli ossidi principali; i valori relativi alla perdita percentuale in peso a 1000 °C sono stati ricavati dalle curve TG.

Dall'esame di questi risultati si possono fare le seguenti osservazioni:

I) il contenuto in Fe_2O_3 è in media molto elevato con la sola eccezione dei campioni 4a e 4b; il valore estremo raggiunto dal campione 2b è motivato dal fatto che la frazione silicatica è accompagnata da magnetite (già individuata ai raggi X) e ossidi di ferro presenti in granuli di varie dimensioni. Uno di questi è visibile in Tav. II *a*, *b*, *c* in cui si può osservare il suo aspetto morfologico e la concentrazione di Fe e Mg in tutta l'area esplorata dallo scanning.

Nella Tav. II b si può osservare che il Fe è uniformemente presente nel materiale serpentinoso che include il granulo centrale e che tale elemento risulta addensato in punti disseminati irregolarmente in tutta l'area. Situazioni analoghe sono state osservate anche sui campioni 3a e 3b.

La distinzione del Fe legato al reticolo delle fasi serpentinose da quello «libero » è quindi possibile qualora si ricorra ad una accurata e sistematica indagine quantitativa o semiquantitativa con la microsonda;

284

					Сам	PIONI				
Ossidi	2a	2b	IC	3b	ıb	3a	па	4a	4b	Serp. teor.
SiO ₂	42,8	39,0	38,7	41,9	38,4	40,2	36,5	33,8	33,8	43,4
Al ₂ O ₃	0,7	.0,7	1,9	0,5	г,9	1,9	6,7	5,3	6,0	-
$\mathrm{Fe_2O_3}$ tot	4,7	16,4	7,7	7,7	9,6	9,4	9,4	т,5	2,5	
Cr_2O_3		0,5	—			0,4	0,9		-	
MgO	37,8	34,5	36,3	35,8	34,6	35,6	31,0	37,1	36,4	43,6
Perdita in peso a 1000 °C	12,5	8,5	14,0	13,0	14,0	13,0	14,0	17,0	16,5	13,0
Totale	98,5	99,6	98,6	98,9	98,5	100,5	98,5	94,7	95,2	100,0
SiO ₂ /MgO	1,132	1,130	1,066	1,170	1,110	1,129	1,177	0,911	0,929	0,995

TABELLA IV

2) la quantità di Al_2O_3 è contenuta entro 1,9 % con l'esclusione dei campioni 1a, 4a, 4b nei quali raggiunge dei valori (da 5,3 % a 6,7 %) nettamente superiori a quelli di un serpentino normale;

3) il rapporto Si O_2/MgO è nettamente superiore a quello del serpentino teorico con l'eccezione delle due frazioni 4a e 4b. Se si collega il valore di questo rapporto con il valore degli ossidi di Fe e di Al, si osserva che in tutti i campioni, escluse le frazioni 1a, 4a e 4b, esiste una ampia sostituibilità nello strato ottaedrico accompagnata da scarsa sostituibilità del Si in quello tetraedrico. Nelle frazioni 4a, 4b e 1a invece si registrano ampie sostituzioni in ambedue le unità tetraedriche ed ottaedriche. Questo meccanismo di sostituzioni potrebbe anche essere responsabile della presenza di una quantità anomala di H_2O^- , correlabile forse con il particolare « disordine reticolare » evidenziato da tutte le prove fin qui discusse. Il totale registrato (intorno al 95 %) nelle frazioni 4a, 4b è imputabile alla presenza, nel materiale analizzato, di impurezze di carbonato di calcio già segnalato in precedenza;

4) il Cr è risultato in quantità dosabili alla microsonda in tre sole frazioni (Tabella IV); nelle altre è risultato presente solo in tracce. Mediante analisi spettrografiche è stata individuata la presenza di Ni in tutti i campioni: la quantità non supera in nessun caso le 2000 ppm di NiO.

Pertanto si può rilevare che l'indagine chimica dà piena giustificazione del comportamento termico e degli spettri IR delle frazioni 4a, 4b, 1a in cui l'alto contenuto di Al sembra determinare un sensibile disordine reticolare, un anomalo contenuto in H_2O^- ed una forte dispersione dell'intensità e dell'orientamento del legame OH. Permette inoltre di rilevare che non esistono differenze macroscopiche di chimismo tra frazioni a prevalente crisotilo e frazioni a prevalente lizardite, confermando che il diverso aspetto morfologico delle due fasi è imputabile solamente ad un diverso arrangiamento del catione ottaedrico rispetto agli anioni (Wicks and Wittaker, 1975).

CONCLUSIONI

L'insieme dei risultati fin qui esposti permette di caratterizzare dal punto di vista cristallochimico e genetico i diversi campioni esaminati e di individuare, tra le metodologie usate, quelle più idonee per uno studio sistematico delle rocce serpentinose.

Le frazioni 1a e 3a infatti rappresentano la porzione a struttura « bastitica » di due campioni di serpentinite. L'aspetto lamellare di questa frazione risulta molto più netto nel primo campione che nel secondo. Le porzioni 1b e 3b rappresentano invece la frazione equivalente alla « pasta di fondo » che contiene le lamelle bastitiche. La separazione di queste due frazioni è stata abbastanza difficoltosa e non è possibile escludere che possano inglobare piccole porzioni delle frazioni indicate con la lettera a. Questo è valido soprattutto per il campione 3 in cui le due frazioni presentano analoga colorazione e trasparenza, con passaggi macroscopicamente molto sfumati.

Dalle prove eseguite su queste quattro frazioni si può desumere quanto segue:

I) La frazione « bastitica » Ia è costituita da lizardite in granuli a contorni imperfetti e di dimensioni ridotte. L'alto contenuto in Al, distribuito forse sia nello strato tetraedrico che in quello ottaedrico, contribuisce ad accrescere il disordine reticolare che in questo minerale risulta evidenziato dagli spettri IR e dalle prove termiche in cui si notano massimi slargati e sfumati. È l'unica frazione che, pur presentando una diffrazione elettronica tipica della lizardite mostra un chimismo e uno spettro di assorbimento IR che potrebbero essere riferibili al termine antigorite (Wittaker and Wicks, 1970; Yariv and Heller-Kallai, 1975).

2) La frazione « bastitica » 3a è costituita da lizardite con caratteristiche chimiche e morfologiche che sono proprie di questo termine del serpentino.

3) Le frazioni 1b e 3b sono formate anch'esse da lizardite che si presenta con forma piatta isodiametrica, o, indifferentemente, a morfologia listiforme con i cristalli allungati secondo l'asse cristallografico a. Una tale mescolanza potrebbe essere attribuibile ad inquinamento con le frazioni « baștitiche » e, se così fosse, le frazioni « b » sarebbero costituite esclusivamente da lizardite listiforme: le osservazioni fatte con lo stereoscan su frammenti a frattura fresca non hanno portato contributi validi per confermare una ipotesi di questo tipo. N. MORANDI e L. POPPI, Studio cristallochimico di minerali, ecc.

La frazione 1c rappresenta un materiale serpentinoso che costituisce il riempimento di micro e macro fratture del campione 1. Il comportamento termico, i risultati all'assorbimento IR e le osservazioni al microscopio elettronico indicano, per questa frazione, una composizione a prevalente clinocrisotilo accompagnato da lizardite. L'aspetto morfologico dei granuli è però inconsueto poichè, unitamente ai granuli listiformi e cilindrici, si osservano granuli isodiametrici, anche se in proporzioni ridotte.

La componente silicatica del campione 2 presenta le particolarità del clinocrisotilo in tutte le prove eseguite. Nella frazione 2a il clinocrisotilo appare in fibre ben sviluppate e strutturalmente ordinate; nella 2b, invece, appare a granulometria più ridotta.

Nel campione 4, caratterizzato da una genesi per metamorfismo termico accompagnato da scambio di materia tra la massa magmatica intrusa e le rocce carbonatiche incassanti, è stata riconosciuta la presenza di lizardite a morfologia tabulare e, talvolta, listiforme. L'alta quantità di Al_2O_3 e la perdita percentuale in peso a 1000 °C sono evidentemente legate alla elevata temperatura di formazione che ha favorito una accentuata sostituibilità in tutto l'edificio cristallino ed un conseguente squilibrio di cariche tra le varie unità strutturali che perciò potevano richiamare molecole di H_2O in posizione di interstrato.

Dall'esame dei dati si può desumere che l'ambiente di metamorfismo termico (campione n. 4) e l'ambiente di metamorfismo regionale (campione n. 1a, 1b, 3a, 3b) portano alla formazione di uno stesso polimorfo del serpentino (la lizardite) che nei due diversi processi di genesi presenta analogie nell'aspetto morfologico e profonde differenze dal punto di vista cristallochimico.

Si desume inoltre che le rocce serpentinose dell'Appennino Parmense, legate ad un ambiente di metamorfismo regionale, sono essenzialmente costituite da lizardite e sono prive di antigorite. Da un punto di vista cristallochimico e morfologico è apparsa diversa la lizardite campionata nelle porzioni «bastitiche» da quella della restante massa rocciosa. La frazione 1c e le frazioni 2a e 2b rappresentano i prodotti dell'azione di convogli che hanno lisciviato la massa serpentinosa bastitica primaria in fase post-tettonica. Questo meccanismo di lisciviazione e di deposito in fratture o in microfratture è dimostrato dalla giacitura in vene della frazione 1c ed è abbastanza evidente nel campione n. 2 che rappresenta una porzione dei così detti «impasti argillosi » che accompagnano in molte località le serpentiniti tipiche. Le azioni di questi convogli, di cui per ora non è possibile ipotizzare la termalità, porta a due risultati: 1) la progressiva trasformazione della lizardite tabulare e isodiametrica in lizardite listiforme, in clinocrisotilo a granulometria ridotta fino a clinocrisotilo in cilindri ben sviluppati e strutturalmente ordinati; 2) un progressivo arricchimento indiretto di Mg, seguito dallo smistamento del Fe, che si concentra in fasi proprie, disseminate in tutta la massa. La progressione nella trasformazione polimorfica è documentata sia dalla mescolanza delle due fasi clinocrisotilo e lizardite (listiforme e isodiometrica) nella frazione 1c,

sia dalle differenze morfologiche presentate dal clinocrisotilo nelle frazioni 2b e 2a. La variazione progressiva del chimismo (arricchimento in Mg e impoverimento in Fe) che sembra accompagnare la trasformazione polimorfica, dovrebbe essere dedotta dal confronto dei valori percentuali dei rispettivi ossidi nella frazione 1b, 1c, 2a, di cui le ultime due rappresentano stadi progressivamente avanzati dell'azione di lisciviazione e di accumulo dei convogli mobilizzati in fase post-tettonica. Si è già detto in precedenza però che le variazioni di chimismo meritano uno studio specifico con metodologie che permettono analisi quantitative a distanze submicroscopiche; in mancanza di tali mezzi i dati chimici sul campione *in toto* possono solo servire a sviluppare dei confronti.

Il presente lavoro permette infine di stabilire che l'uso della spettroscopia IR, dell'analisi termica di dettaglio, della microscopia e diffrazione elettronica, unitamente alla diffrattometria X, rappresenta un indispensabile corredo di ricerca per caratterizzare, dal punto di vista mineralogico e cristallochimico, le varie rocce serpentinose dell'Appennino Settentrionale e per approfondire le conoscenze sulle condizioni chimico fisiche che hanno determinato la loro evoluzione geologica.

BIBLIOGRAFIA

- ALIETTI A. (1959) Diffusione e significato dei minerali a strati misti delle serpentine mineralizzate a talco dell'Appennino Parmense, « Periodico di Min. », 28 (1), 65–110.
- BRINDLEY G. W. e ZUSSMAN J. (1959) Infrared absorption data for serpentine minerals, «Am. Miner.», 44, 185–188.
- FARMER V. C. (1974) The infrared spectra of minerals, «Mineralogical Society Monograph, 4», Ed. by V.C. Farmer. London.
- FAUST G. T. e FAHEY J. J. (1962) The serpentine group minerals, «U. S. Geol. Surv. Prof. Paper», 384A, 1-92.
- LUCE R. W. (1972) Identification of serpentine varieties by infrared absorption, «U. S. Geol. Surv. Prof. Paper », 750B, 199–201.
- MORANDI N. (1969) Marmo a brucite nella zona di Ala (Trento), «Atti Symp. Int. Giac. Min. Alpi », 11, 557-563.
- MUMPTON F. A. (1974) Characterization of chrysotile asbestos and other members of the serpentine group of minerals, «Siemens Review XLI, 7th Spec. Iss. - X-ray and Electron Microscopy News», 75-84.

MUMPTON F. A. e THOMPSON C. S. (1975) – Mineralogy and origin of the Coalinga Asbestos Deposit, «Clays and Clay Minerals», 23, 131–143.

PAMPUCH R. e PTAK W. (1970) – Vibrational spectra and the structure of laminar silicates of *i*: *i* type. II. Octahedral layer, «Polska. Akad. Nauk, Oddzial Krakowie, Prace Komisji Ceram., Ceram.», 14, 7-36.

RUSSEL J. D. (1974) - The infrared spectra of minerals, Ch. 2. Mineralogical Society Monograph, 4 », Ed. by Farmer V. C. London.

- WHITTAKER E. J. W. e ZUSSMAN J. (1956) The characterization of serpentine minerals, «Miner. Mag.», 31, 107–126.
- WICKS F. J. e WHITTAKER E. J. W. (1975) A reappraisal of the structures of the serpentine minerals, «Canadian Mineralogist», 13, 227–243.
- YARIV S. e HELLER-KALLAI L. (1975) The relationship between the I.R. spectra of serpentines and their structures, «Clays and Clay Minerals», 23, 145-152.
- ZUSSMAN J., BRINDLEY G. W. e COMER J. J. (1957) Electron diffraction studies of serpentine minerals, «Am. Miner.», 42, 133–153.

mat. e nat. - Vol. LX.

Acc. Lincei - Rend. d. Cl. di Sc. fis., N. MORANDITE L. POPPI - Studio cristallochimico di minerali, ecc. - TAV. I.



mat. e nat. - Vol. LX.

Acc. Lincei - Rend. d. Cl. di Sc. fis., N. MORANDI e L. POPPI - Studio cristallochimico di minerali, ecc. - TAV. II.

