ATTI

DELLA

SOCIETÀ TOSCANA

DI

SCIENZE NATURALI

RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXVIII - ANNO 1971

PROCESSI VERBALI 1971

ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1971

INDICE

MEMORIE

GRAZZINI M. - Identificazione di minerali di serpentino nelle brecce di Vincigliata (Firenze) . . . . . Pag. 1

GRAZZINI M. - Applicazione del microscopio elettronico a scansione su superfici di minerali . . . . . » 19

BALDACCI F., CERRINA FERONI A. - Sul significato delle ofioliti metamorfiche nelle formazioni detritiche triassiche (Verrucano) in rapporto all'evoluzione embrionale della geosinclinale appenninica. (Nota preliminare) » 25

RIDOLFI G. - La carta delle acclività del bacino dell'Arno . . . . . » 42

RAPETTI F. - Le acclività del bacino dell'Arno in rapporto con i caratteri geolitologici . . . . . » 62

PLESI G. - Segnalazione di arenarie vulcaniche rimaneggiate negli olistostromi del «macigno» di M. Antessio (Appennino settentrionale) . . » 105

GRASSELLINI TROYSI M., PENNACCHIONI M. E. - Cristallografia - cristallografia dei dietilditio carbammati di uranile. - V. $NaUO_2[S_2\,CN\,(C_2H_5)_2]_3\,6H_2O$ cubico . . . . . » 110

FANCELLI GALLETTI M. L. - Ricerche sulla pianura pisana - I° Analisi polliniche di sedimenti quaternari lacustri della zona di Pontedera (Pisa) » 118

CAPEDRI S., LOSCHI GHITTONI A. G. - Sulle rocce della formazione basica Ivrea-Verbano. 3. Petrografia e evoluzione metamorfica delle rocce filoniane affioranti nella Val Mastallone (Vercelli) . . . . . » 135

GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - On the maximum rotation of (S)-1-phenyl-3-methylpentane: determination of the relationship rotatory power-optical purity of (S)-1-phenyl-3-methyl-1-pentanone . . . . . » 159

GRIFONI CREMONESI R. - Revisione e studio dei materiali preistorici della Toscana . . . . . » 170

MICHELUCCINI M., PUXEDU M., TORO B. - Rilevamento e studio geo-vulcanologico della regione del M. Cimino (Viterbo - Italia) . . . . . » 301

PUXEDDU M. - Studio chimico-petrografico delle vulcaniti del M. Cimino (Viterbo) . . . . . » » 329

FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Studio pedologico del paleosuolo di Monte Longo (Siena) . . . . . » 395

DE NEGRI G., RIVALENTI G. - Alcune considerazioni sulla genesi dei giacimenti manganesiferi della Val Graveglia (Liguria) . . . . . » 420

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 17 febbraio 1971 . . . . . Pag. 439
Adunanza del 9 giugno 1971 . . . . . » 440
Adunanza del 21 ottobre 1971 . . . . . » 441
Assemblea del 9 dicembre 1971 . . . . . » 442
Elenco dei Soci per l'anno 1971 . . . . . » 445
Norme per la stampa . . . . . » 449

Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, **78** (1971).
pagg. 1-18, tabb. 2, ff. 11.

M. GRAZZINI (*)

IDENTIFICAZIONE DI MINERALI DI SERPENTINO NELLE BRECCE DI VINCIGLIATA (FIRENZE)(**)

Riassunto — Tramite analisi per via ottica, strutturistica e per spettroscopia infrarossa è stato possibile identificare nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze) due tipi di clinocrisotilo: un tipo A, con caratteristiche tipiche del minerale di serpentino e un tipo B con caratteri sostanzialmente diversi.

I valori parametrali della cella elementare, le bande di frequenza I.R. corrispondono a due tipi diversi di minerali.

Le determinazioni registrate sul minerale di tipo B rivelano un andamento molto simile alla caolinite e quindi una parziale trasformazione di questo tipo di clinocrisotilo.

Summary — Through optical analysis, X-ray diffraction, electron microscope and infrared spectroscopy, two types of clinochrysotile minerals from ophiolitic rocks have been studied.

One type named A, with characteristic of serpentine mineral, and another one different, named B, have been determined through the mesurements of the lattice parameters, and through infra-red spectra analysis. Studies on serpentine minerals of type B show data very similar to the ones of Kaolinite and suggest the existence of a transformation of this clinochrysotile.

INTRODUZIONE

Lo studio degli elementi clastici che compongono le brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze) ha messo in evidenza la presenza di minerali di serpentino generalmente nella forma allungata, crisotilo. Nel presente lavoro vengono studiati tali minerali e in particolare si è cercato di identificare il tipo di minerale di serpentino. Le osservazioni ai raggi X, la diffrazione elettronica tramite

(*) Istituto di Mineralogia, Petrografia, Geochimica della Università di Firenze.
(**) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

microscopio elettronico, la spettroscopia all'infrarosso hanno permesso di identificare due tipi di clinocrisotilo, uno normale e uno alterato.

Il gruppo dei minerali di serpentino (crisotilo, lizardite, antigorite) rappresenta composti mineralogici atti a identificare i prodotti di formazione e a determinare i cambiamenti termici legati a questi processi, onde l'interesse di studiare tali minerali.

I minerali di serpentino sono profondamente sensibili alle varie fasi di trasformazione della roccia e la loro presenza permette di stabilire il meccanismo di trasformazione che va dalla clorite alla olivina. La formazione di clorite dalla antigorite e non generalmente dal crisotilo, sembra legata essenzialmente all'alto contenuto in alluminio e alla presenza di altri ioni trivalenti nell'antigorite e non nel crisotilo. PAGE [1967] risalendo al fenomeno della serpentinizzazione alpina afferma che il processo di serpentinizzazione è diverso nei tre minerali e così la mobilità dei componenti e la loro formazione è diversa; le serpentiniti ad antigorite si trovano generalmente in rocce metamorfiche ad alto grado di metamorfismo, le serpentiniti a lizardite e crisotilo si trovano in rocce a basso grado di metamorfismo. Così per CERNY [1968] ad un basso grado di metamorfismo si forma lizardite e crisotilo. Le esperienze ottenute permettono di dire che i minerali di serpentino sono selezionati dal grado di metamorfismo e dal carattere della pressione.

Il processo di serpentinizzazione di rocce ultrafemiche è accompagnato (THAYER [1966]) da scarso cambiamento di composizione, eccetto addizione di H_2O, e crescita di volumi. Infatti la composizione del crisotilo è caratterizzata da un aumento, rispetto ad antigorite e lizardite di acqua e MgO e da una diminuzione di Si_2O e FeO, Fe_2O_3.

DAL PIAZ [1969] trattando i processi di formazione di rodingiti divide le serpentiniti in due tipi: serpentine a lizardite e crisotili, non colpite da metamorfismo regionale alpino e serpentine antigoritiche legate ad un ambiente di metamorfismo di dislocazione, in aree di metamorfismo alpino. La diversa composizione mineralogica delle serpentine non corrisponde ad una marcata differenza nelle rocce di reazione, ma la paragenesi è analoga.

Il gruppo dei minerali di serpentino è formato da tre minerali: crisotilo, lizardite, antigorite (PAGE [1968]). Secondo WITTAKER e ZUSSMAN [1956] la classificazione più valida sarebbe quella riportata nella Tab. 1.

TABELLA 1

Minerali di serpentino		a_o	b_o	c_o
crisotilo	ortocrisotilo	5.34	9.20	14.63
	clinocrisotilo	5.32	9.20	14.64
	paracrisotilo	5.30	9.20	14.70
lizardite		5.31	9.20	7.31
antigorite		43.5	9.25	7.26

Molto si è discusso se i minerali di serpentino sono specie separate o polimorfe. Questo fatto investe l'interpretazione dei fenomeni di alterazione delle rocce ultrafemiche. Studi cristallografici e chimici indicano che i tre minerali hanno spesso fondamento strutturale e formula chimica simili, sono cioè una serie completa di soluzioni solide e non semplici polimorfi. I minerali di serpentino sono tre serie di soluzioni solide l'una rappresentata dal crisotilo, l'altra dalla lizardite e l'altra ancora dall'antigorite, con la possibilità di polimorfismo o politipismo fra ciascuna serie delle soluzioni solide.

Alcune strutture di serpentino proposte da WARREN e HERING [1941], ARUJA [1945], WITTAKER [1957] dimostrano la struttura triottaedrica di minerali di serpentino, fra cui il crisotilo. Le osservazioni alla microscopia elettronica e ai raggi X hanno permesso gli studi strutturali di WITTAKER [1953; 1955; 1956 a, b, c], il quale ha trovato le tre varietà di crisotilo: l'ortocrisotilo e il paracrisotilo sono rombici, mentre il clinocrisotilo è monoclino. Il clinocrisotilo è molto abbondante in natura, mentre l'ortocrisotilo è meno abbondante e il paracrisotilo è veramente raro o è mescolato agli altri due.

La formula generale dei minerali di serpentino si può così esprimere $X_6Y_4O_{10}(OH)_8$ dove X rappresenta Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Co^{+3}, Ni^{+2}, $Mn^{+2,+3}$, Cr^{+3}, Cu^{+2}, Al^{+3} e Ti^{+4} in coordinazione ottaedrica, Y sono Si^{+4}, Al^{+3}, B^{+3}?, Fe^{+3} in coordinazione tetraedrica e OH^- può essere sostituito da Cl^-, Fl^-, Br^-. Il reticolo del crisotilo è costituito da uno strato di tetraedri e da uno strato di ottaedri tipo brucite. Nell'ottaedro il Mg è posto al centro in coordinazione sei e consta di atomi di ossigeno (2 per cella elementare) e di OH (3 per cella elementare) in modo che gli atomi di ossigeno stanno uniti allo strato inferiore dei tetraedri.

Il poliedro risulta quindi piegato rispetto ai tetraedri con cui

ha in comune due atomi di ossigeno; i tre ossidrili superiori dell'ottaedro sono ruotati di 60° rispetto agli ossigeni; rimane l'OH libero posto posteriormente agli atomi di ossigeno saturati dai tetraedri.

Tale struttura, come già intuirono BRAGG e PAULING [1930], ha una forte tendenza a curvarsi, perché vi è una spinta espansiva dal lato degli ossidrili tendente a fare incurvare lo strato in un cilindro. E' chiaro che le relative forze che tengono uniti gli strati reticolari sono deboli e insufficienti a resistere a questa tendenza, ne segue una struttura in cui gli strati si susseguono l'uno incurvato sull'altro.

I dati ricavati dalla letteratura sulla morfologia e la struttura del crisotilo (FARMER e RUSSEL [1964]; JAHANBAGLOO e ZOLTAI [1968]; DER MAREL [1969]) hanno permesso di impostare il lavoro di analisi sui minerali di serpentino contenuti nelle brecce di Vincigliata e i risultati sperimentali ottenuti sono riportati nei seguenti paragrafi.

Preparazione dei campioni

I minerali esaminati provengono da n. 7 campioni prelevati dalle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze). Il minerale crisotilo è stato isolato dalla breccia per cernita manuale e per lavaggi in acqua distillata. I minerali puliti e isolati sono serviti per le analisi microscopiche e fisiche. La breccia era stata inizialmente sottoposta all'azione degli ultrasuoni; questo metodo ha dato risultati negativi per il crisotilo che presentava dopo il trattamento fibre allungate e allargate, completamente deformate, e, tale metodo per isolare il serpentino, è stato pertanto rigorosamente escluso.

Sono pure stati analizzati due campioni del Museo di Mineralogia di Firenze, di provenienza Impruneta e classificati come crisotilo.

Descrizione del minerale crisotilo - Osservazioni ottiche

I minerali di serpentino, ad aspetto fibroso, crisotilo, costituiscono gli inclusi più abbondanti della breccia. Tali inclusi, in sezione sottile, si presentano di forma ben delimitata generalmente a noduli e di dimensioni variabili, talune volte abbastanza estesi, si

trovano immersi nella massa calcarea a contatto con gli altri componenti mineralogici come plagioclasi, cloriti.

La struttura del materiale è alquanto fibrosa e le fibre sono riunite a forma stellare, punteggiate da minuti cristalli di colore nero che non estinguono mai. In alcuni campioni le fibre si presentano finemente fratturate a struttura arborescente raggiata, con i bordi mescolati a cristalli cloritici. Il serpentino fibroso si trova anche disposto a forma di vene, in tal caso il minerale è rotto e alterato. La birifrangenza in questo caso è più alta e si nota leggero pleocroismo. Sono stati pure osservati relitti di crisotilo con struttura a maglie raccolto in amigdale con aggregati ovoidali e sferoidali, propriamente riferibili ad una vera struttura ofiolitica.

In luce polarizzata il minerale presenta una debole colorazione giallina pallida, a nicol incrociati i colori di interferenza sono bassissimi nella maggior parte dei campioni, estinzione retta, allungamento postivo. In alcuni campioni i colori di interferenza sono alti tanto da far pensare che si tratti di una alterazione cloritica.

Gli indici di rifrazione determinati col metodo dell'immersione in un miscuglio di monobromo-naftalina e glicerina hanno dato dei risultati variabili fra i diversi campioni. La determinazione degli indici fatta su numerosissimi campioni ha permesso di valutare degli indici medi che si aggirano per $\alpha' = 1.525$ per $\gamma' = 1.561$ per λ Na e T° 25° per una densità $D \leq 2.97$; il minerale è poco sensibile all'azione del separatore magnetico.

Diffrattometria a raggi X

L'analisi qualitativa dei componenti mineralogici è stata effettuata con la diffrattometria a raggi X per CuKα, sulle diverse frazioni dei campioni V_1, V_2, V_3, V_4, V_5, V_6, V_7. Dall'esame dei diffrattogrammi ottenuti è stato possibile identificare le varie riflessioni di $d_{(hkl)}$ caratteristiche per il minerale serpentino-clinocrisotilo e gli indici relativi. Gli ordini delle riflessioni osservate, sono state [00l] [0k0] [hk0] [h0l], dai quali sono stati dedotti i valori dei parametri reticolari.

Il minerale risulta quindi, in accordo con la letteratura (AUMENTO [1967]; KRSTANOVIC e PAULOVIC [1964; 1967]) monoclino e la cella elementare ha dato i seguenti valori: a sen $\beta = 5.32 \pm 0.006$, $b = 9.20 \pm 0.003$, c sen $\beta = 14.54 \pm 0.007$.

Le determinazioni effettuate su tutti i campioni hanno dato va-

lori simili; alcune riflessioni 2ϑ sono risultate leggermente più basse, ma sempre entro gli errori previsti e consentiti. Nei campioni n. 3 e 5 sono apparse riflessioni d = 5.74; 3.85; 1.67 non ben attribuibili e da ritenersi dovute a impurezze o a prodotti di alterazione non ben identificabili.

Diffrazione elettronica (*)

Le determinazioni in microscopia elettronica su crisotilo sono numerose e secondo la letteratura (BRINDLEY, ZUSSMAN e COMMER [1957]; FRANCIS [1956]; TUDDENHAM e LYON [1960]) sono state eseguite sia con micrografie per osservare la morfologia del cristallo sia con microdiffrazioni per determinare i parametri reticolari. Le determinazioni dei parametri a, b, c sono state effettuate su fibre in sospensione in liquidi e quindi appoggiate sui retini secondo l'allungamento; le determinazioni in posizioni normali secondo l'allungamento sono state fatte attraverso rotazioni e movimenti del cristallo posto sotto il fascio degli elettroni.

Seguendo la tecnica applicata anche ad altri tipi di minerali (GRAZZINI [1970]) le fibre di crisotilo sono state incluse in opportune resine che dovevano mantenere inalterata la morfologia del minerale e non determinare alcuna tensione di stiramento. Si sono ottenuti dei blocchetti di resine con inglobate alcune fibre di crisotilo delle brecce di Vincigliata e del Museo. E' stato quindi possibile portare sotto il microscopio elettronico sia fibre poste secondo l'allungamento, sia fibre tagliate normalmente all'allungamento. Veniva fatta contemporaneamente e la ripresa per micrografie e la ripresa per diffrazione elettronica. Sono stati determinati i parametri reticolari a^* e b^* tramite osservazioni secondo l'allungamento del cristallo, e i parametri b^* e c^*, tramite osservazioni normali all'allungamento del minerale.

Dai dati raccolti in letteratura per identificare il tipo di minerale di serpentino e il tipo di crisotilo sono indispensabili le tre posizioni reticolari.

Con la tecnica usata sono state osservate molte decine di fibre per ogni campione e le determinazioni sono state eseguite di conseguenza su un larghissimo numero di cristalli.

(*) Le riprese al microscopio elettronico sono state effettuate presso il Centro di microscopia elettronica dell'Università di Firenze.

Nella Tab. 2 sono riportati i valori ottenuti per tutti i campioni, compresi quelli di confronto dell'Impruneta.

TABELLA 2

Campione	a sen β	b	c sen β
V_1	5.34 ± 0.002	9.20 ± 0.002	14.50 ± 0.004
V_2	5.31 ± 0.005	9.18 ± 0.006	14.55 ± 0.005
V_3	5.25 ± 0.007	9.03 ± 0.004	14.65 ± 0.003
V_4	5.25 ± 0.002	9.18 ± 0.002	14.61 ± 0.006
V_5	5.20 ± 0.005	9.07 ± 0.003	14.75 ± 0.003
V_6	5.25 ± 0.002	9.18 ± 0.002	14.45 ± 0.003
V_7	5.32 ± 0.004	9.25 ± 0.005	14.50 ± 0.002
Museo Impruneta	5.30 ± 0.001	9.20 ± 0.002	14.60 ± 0.001

Nelle figg. n. 1 - 6 sono riportate micrografie e microdiffrazioni di crisotilo-Vincigliata ottenute sullo stesso cristallo e sullo stesso film, in posizione secondo l'allungamento del cristallo e in posizione normale all'allungamento.

I valori parametrali a^*, b^*, c^* sono stati calcolati con un confronto di diffrazione di oro e le riprese sono state effettuate con un valore di $\lambda = 0.0417$ per 80KV. Dalla Tab. 2 emerge che i valori reticolari sono nel complesso costanti e simili e, come già dimostrato in diffrattometria a raggi X, si tratta di clinocrisotilo. Durante la indicizzazione delle macchie di diffrazione elettronica secondo i parametri b^* e c^* nei campioni V_3 e V_5 si osservano sul reticolo reciproco riflessioni sdoppiate o con direzione discontinua.

In letteratura si trovano riferimenti ad alcune macchie di diffrazione irrazionali o disordinate, spiegate e intepretate come legate alla struttura curva del cristallo, cioè la curvatura degli strati darebbe tali apparenti disordini. Certamente per alcune macchie trovate si tratta di tale fenomeno, e il controllo degli indici trovati, con quelli riportati in letteratura conferma l'ipotesi. D'altra parte in questi due campioni la simmetria monoclina si sovrapponeva con una simmetria pseudoesagonale, tanto da far supporre che nei minerali in studio fosse avvenuta qualche modifica o alterazione.

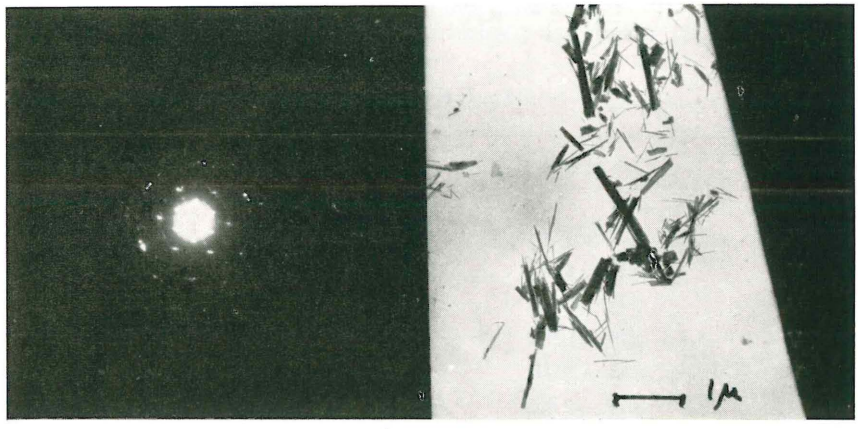

Fig. 1
Microdiffrazione e micrografia elettronica. Campione V_2 secondo l'allungamento del cristallo.

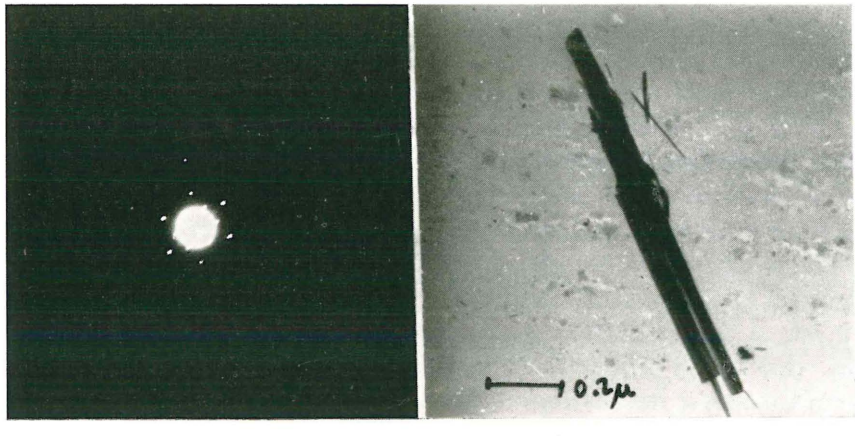

Fig. 2
Microdiffrazione e micrografia elettronica. Campione V_3 secondo l'allungamento del cristallo.

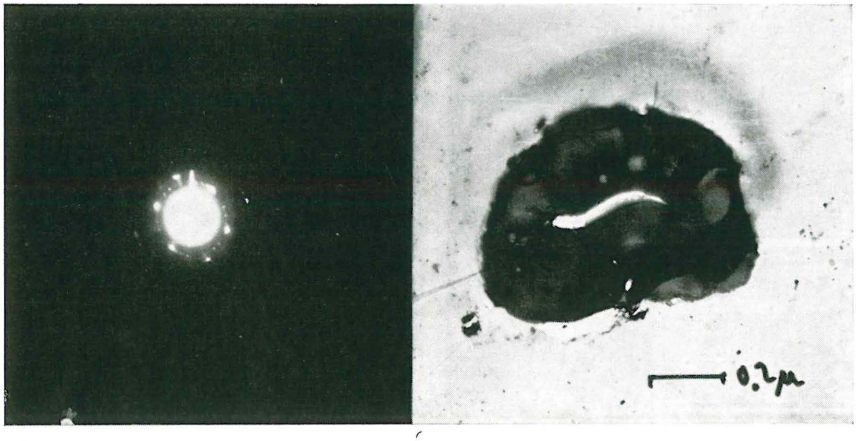

Fig. 3
Microdiffrazione e micrografia elettronica. Campione V_4 normale all'allungamento del cristallo.

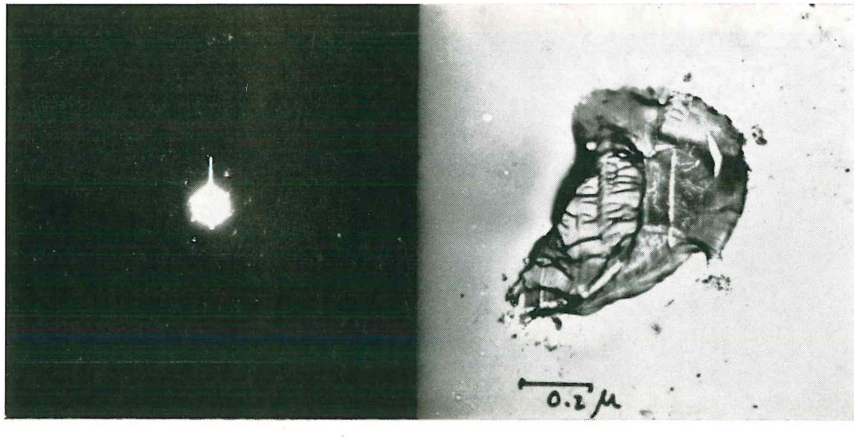

Fig. 4
Microdiffrazione e micrografia elettronica. Campione V_3 normale all'allungamento del cristallo.

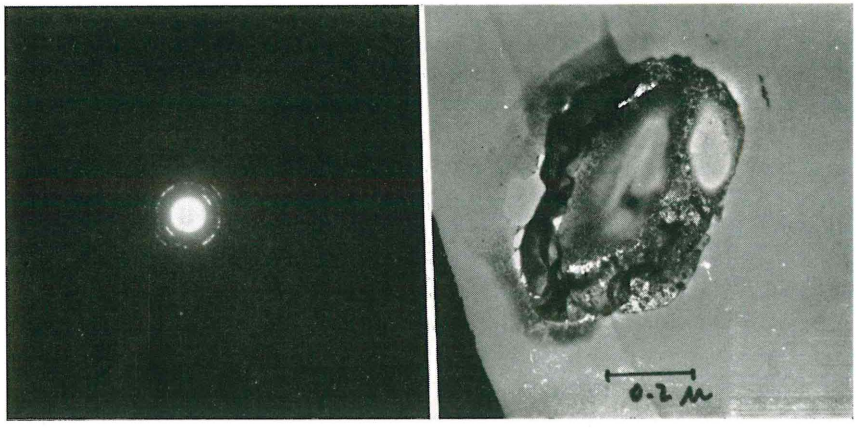

Fig. 5
Microdiffrazione e micrografia elettronica. Campione V_5 normale all'allungamento del cristallo.

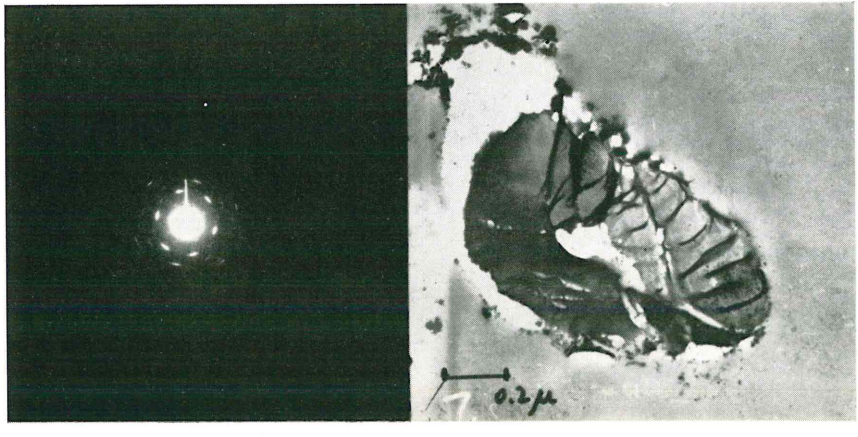

Fig. 6
Microdiffrazione e Micrografia elettronica. Campione V_6 normale all'allungamento del cristallo.

L'osservazione dei dati ricavati dalle microdiffrazioni metteva in evidenza che il parametro reticolare b^* alcune volte su alcuni cristalli dava dei valori più bassi di quelli previsti per il clinocrisotilo, cioè si ottenevano nei campioni V_3 e V_5 dei valori intorno a $a^* = 9.00$ A° e di conseguenza anche il valore di c^* aumentava. Tale variazione era da ritenersi legata alla parziale traspormazione subita dal reticolo del minerale. Questa ipotesi non poteva essere risolta né con la diffrazione elettronica né con i raggi X, ma soltanto una analisi alla spettroscopia infrarossa avrebbe potuto convalidare l'interpretazione dei dati sperimentali ottenuti.

Spettroscopia infrarossa

I primi lavori di spettroscopia infrarossa sui silicati risalgono al 1952 con LAURER e LAURER-SPOT, i quali caratterizzano i vari tipi di silicati in base alla frequenza di vibrazione dei legami Si-O. BRINDLEY e ZUSSMAN [1959] cercarono di identificare e trovare differenze fra i tre minerali di serpentino crisotilo, lizardite e antigorite, tramite spettri infrarossi: mentre nella zona degli O-H stretching non si notano differenze sostanziali, nelle zone spettrali intorno a 1000 cm^{-1} il crisotilo, il serpentino a 6 strati e l'antigorite presentano nette differenze.

Le bande di assorbimento rilevabili negli spettri di antigorite, si ritrovano anche nel crisotilo, ma spostate in frequenza o risolte in maniera diversa.

FARMER e RUSSEL [1964] su spettri I.R. di silicati individuano bande a 3750 e 3500 cm^{-1} attribuibili a vibrazioni dei gruppi OH. Poiché le frequenze di vibrazione dei gruppi O-H dipendono dalla struttura molecolare dei minerali (OH libero, OH legato) esse possono fornire indicazioni sulla struttura reticolare. Così pure la regione spettrale 1300-400 cm^{-1} interessa per le possibili sostituzioni avvenute nel reticolo cristallino del tipo Si-O e Al-O.

I cambiamenti spettrali dovuti alla sostituzione Si-O e Al-O sono stati messi in evidenza da JAHANBAGLOO e ZOLTAI [1968] mediante spettri di assorbimento su caolinite, serpentino con magnesio e serpentino con alluminio.

Risulta quindi da quanto esposto che una indagine con la spettroscopia infrarossa dei minerali di Vincigliata permette di ottenere informazioni sul tipo di serpentino e su alcuni legami reticolari presenti nel minerale; l'indagine all'infrarosso chiarisce i dati sperimentali rilevati sia in microscopia elettronica sia in diffrazione ai raggi X.

Gli spettri infrarossi sono stati registrati su pasticche di KBr nel rapporto sostanza-KBr di 1/100. Le pasticche sono state mantenute per 48 h. alla T di 180°C e quindi ripressate. Gli spettri sono

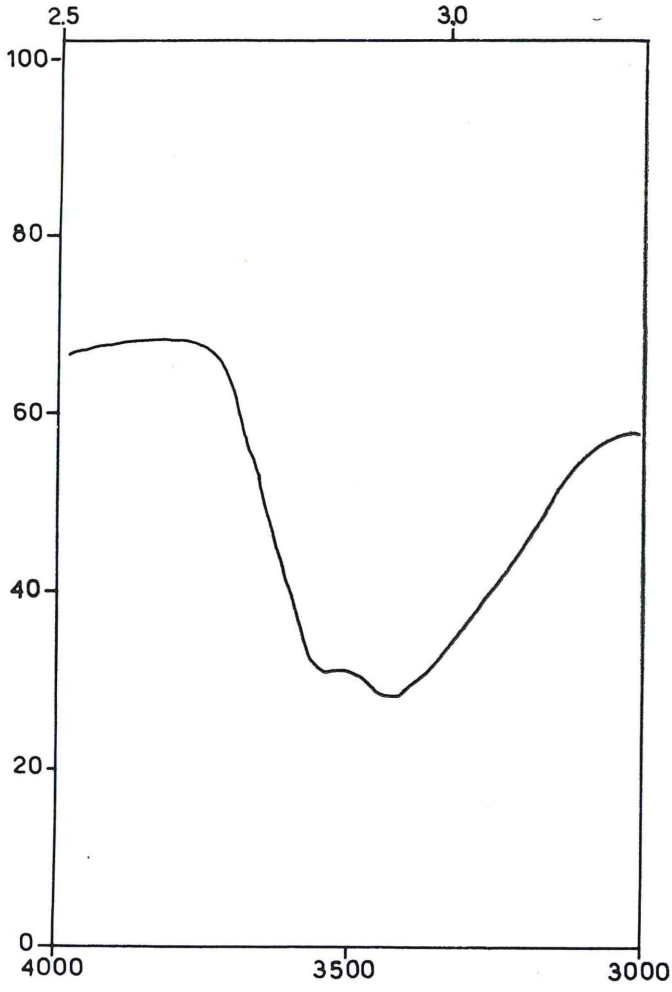

Fig. 7 - Campioni V_3 e V_5 - vibrazioni di stretching dei gruppi O-H.

stati ottenuti con uno spettrofotometro Perkin-Elmer a doppio reticolo mod. 457 (*).

(*) Le riprese I.R. sono state effettuate presso l'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Firenze.

Sono stati registrati spettri infrarossi nell'intervallo 4000-450 cm^{-1}, sia sui campioni di Vincigliata sia sui campioni del Museo di Mineralogia.

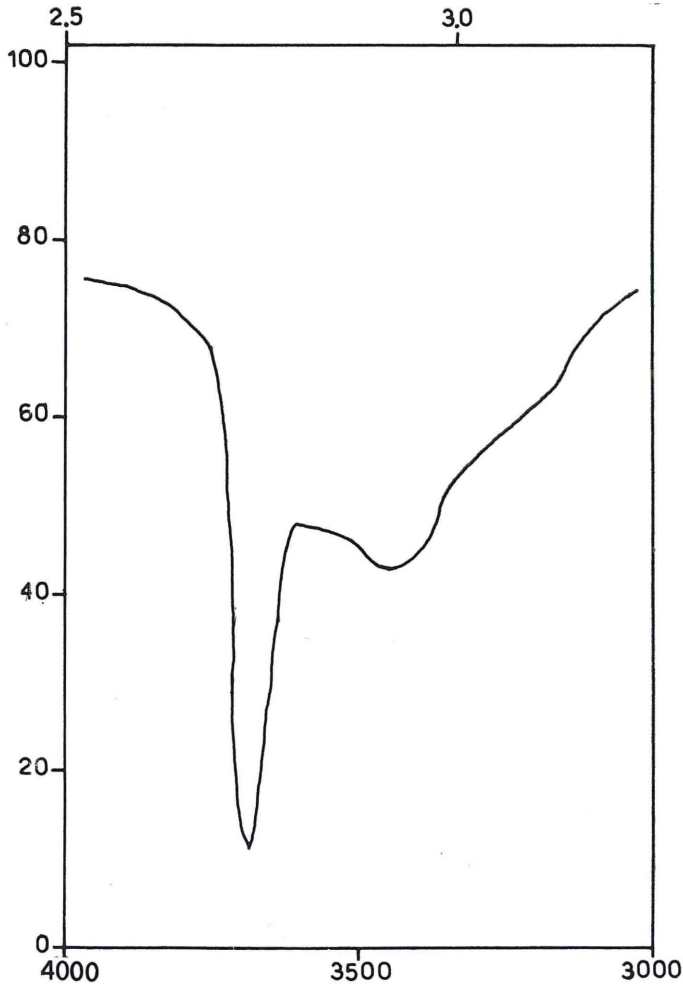

Fig. 8 - Campioni V_1, V_4, V_6 - vibrazioni di stretching dei gruppi O-H.

Gli spettri eseguiti sui campioni di crisotilo sono in completo accordo con i dati riportati in letteratura (STUBICAN e ROY [1961]), infatti presentano bande nette intorno a 3700 cm^{-1}, indicative della presenza di ossidrili liberi ed una banda larga con massimo intorno a 3440 cm^{-1} indicativa della presenza di OH associati. Inoltre sono

ben individuabili le vibrazioni caratteristiche del gruppo Si-O tra 1200-950 cm^{-1}.

Gli spettri dei campioni V_3 e V_5 mostrano un andamento notevolmente diverso in tutta la zona spettrale esaminata: in particolare l'effetto più evidente si riscontra nella zona degli OH stretching dove

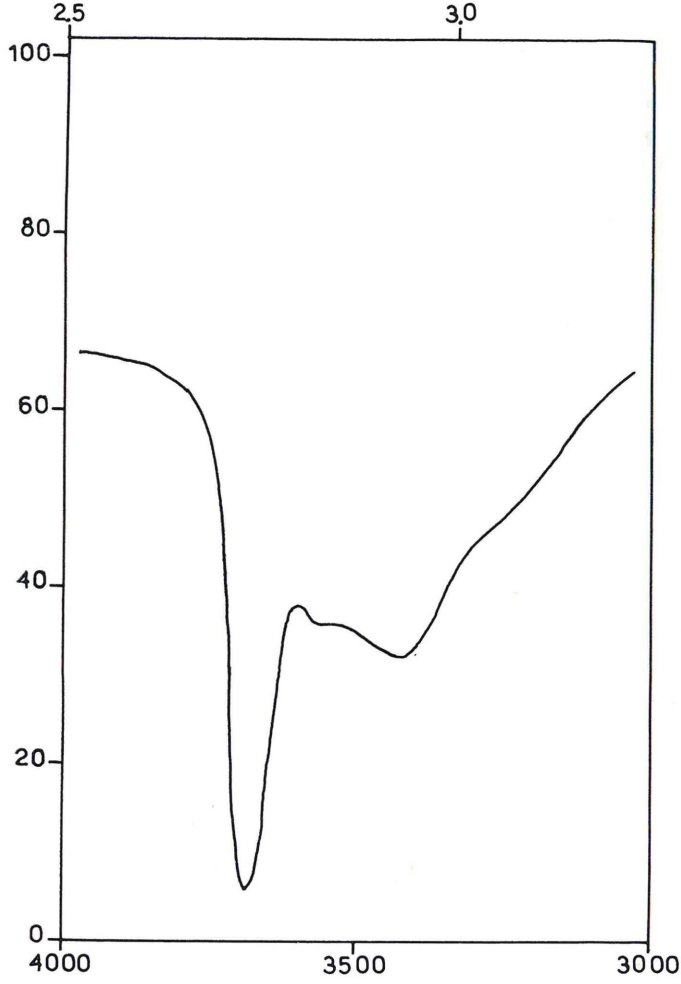

Fig. 9 - Campioni V_2 e V_7 - vibrazioni di stretching dei gruppi O-H.

si ha la totale scomparsa delle bande dovute alle vibrazioni degli OH liberi (Figg. 7, 8, 9, 10).

Anche nella zona al disotto di 1600 cm^{-1} si riscontrano sostanziali differenze e si ha la comparsa di bande di media intensità a

1420 cm^{-1}, 890 cm^{-1}, 790 cm^{-1}, 730 cm^{-1}, mentre scompare la banda 620 cm^{-1} di forte intensità che si ritrovava anche negli spettri V_1, V_2, V_4, V_6, V_7.

D'altra parte anche la caolinite presenta bande di assorbimento infrarosso caratteristiche e diverse dal crisotilo.

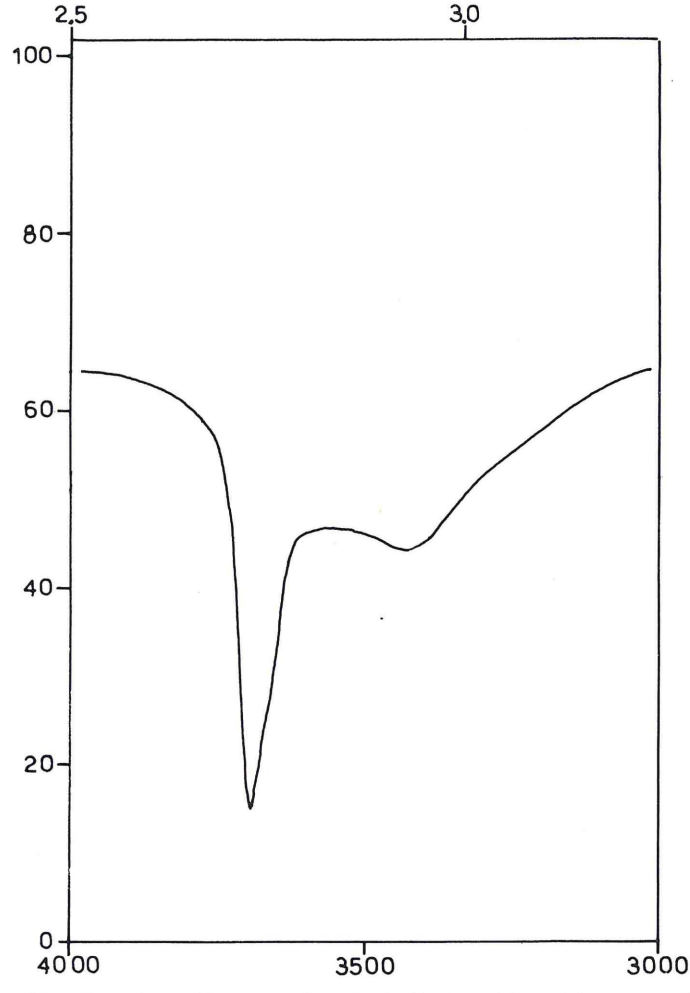

Fig. 10 - Campione Museo - vibrazioni di stretching dei gruppi O-H.

Nella Fig. 11 sono riportati spettri di assorbimento di clinocrisotilo di Vincigliata di tipo A (normale) e di tipo B (alterato) e di caolinite.

Il dato più rilevante, dall'esame degli spettri I.R. è rappresentato da un andamento molto simile degli spettri della caolinite e del crisotilo di tipo B, mentre lo spettro del crisotilo di tipo A presenta notevoli differenze.

In particolare l'assenza di ossidrili liberi nei primi due composti sembra confermare che i legami dei gruppi idrogeno provocherebbero disordini interreticolari nella struttura a cilindro del

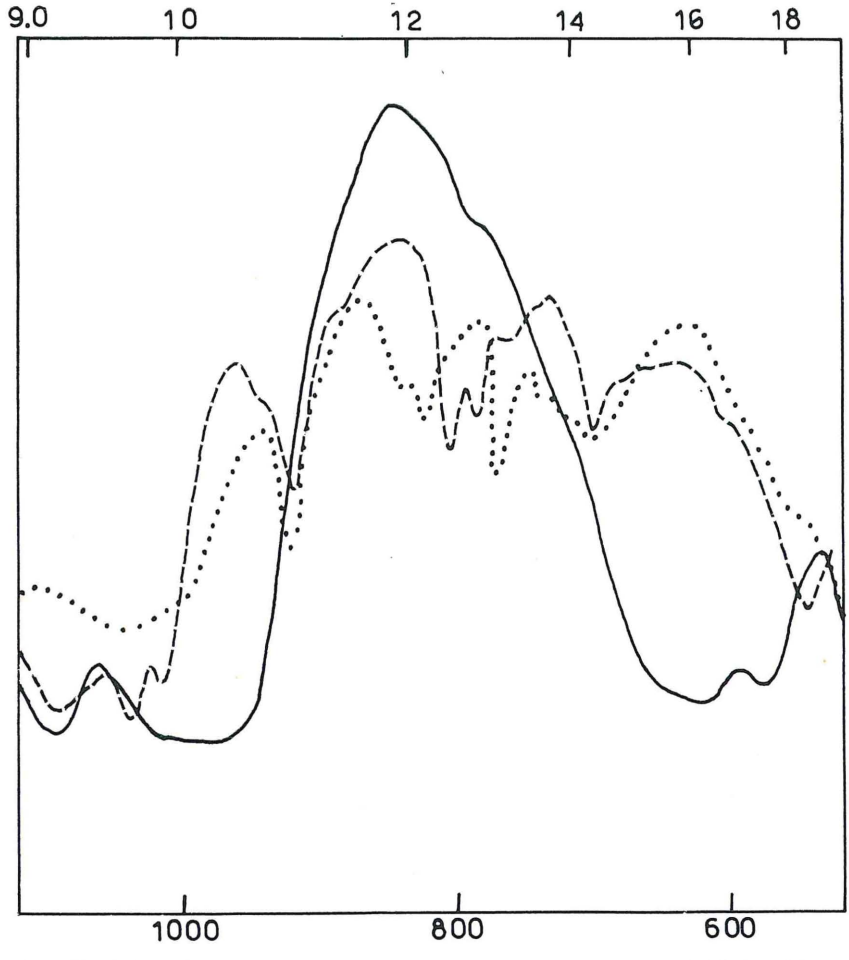

Fig. 11 - Vibrazioni di stretching e di deformazione dei legami Si-O e Al-O.
——— clinocrisotilo tipo A
..... clinocrisotilo tipo B
— — — — caolinite.

crisotilo e conseguente passaggio alla struttura reticolare tipo caolinite.

Dobbiamo quindi ammettere, dalla osservazione degli spettri, che nei campioni V_3 e V_5 sia avvenuta una parziale trasformazione reticolare e conseguente cambiamento delle forze dei legami interreticolari.

Conclusioni

Attraverso determinazioni per via ottica, strutturistica e spettroscopia infrarossa è stato possibile identificare nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata due tipi di clinocrisotilo: un tipo A, con tutti i caratteri normali e caratteristici del minerale, e un tipo B con caratteri sostanzialmente diversi, cioè con un minerale, nel quale è in atto una trasformazione e una parziale alterazione. I valori parametrali della cella elementare per i campioni V_1, V_2, V_4, V_6, V_7 corrispondono a quelli previsti per il clinocrisotilo, mentre nei campioni V_3 e V_5 i valori si avvicinano a quelli dei minerali tipo caolinite. D'altra parte la comparsa in questi due campioni di bande di frequenza I.R. diverse del clinocrisotilo e in parte caratteristiche della caolinite convalida tale ipotesi.

Tutti i campioni di clinocrisotilo esaminati nel presente lavoro, sono stati sottoposti ad una analisi col microscopio elettronico a scansione. Questo studio, in corso di stampa, conferma ulteriormente la trasformazione che hanno subito alcuni campioni di clinocrisotilo di Vincigliata.

BIBLIOGRAFIA

ARUJA E. (1945) - An X-ray study of the crystal structure of antigorite. *Mineral Mag.*, **27**, 65-74.

AUMENTO J. (1967) - A - serpentine - mineral showing diverse strainrelief mechanisms. *Am. Min.*, **52**, 1401-1413.

BRAGG W. (1937) - The atomic structure of minerals. *Cornell University Press*, Ithaca, N. Y.

BRINDLEY G. W., ZUSSMAN J. (1959) - Infrared absorption data for serpentine minerals. *Am. Min.*, **44**, 185-188.

CERNY P. (1968) - Comments on serpentinization and related metasomatism. *Am. Min.*, **53**, 1377-1385.

DAL PIAZ G. V. (1969) - Filoni rodingitici e zone di reazione a bassa temperatura al

contatto tettonico tra serpentine e rocce incassanti nelle Alpi occidentali italiane. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **25**, 263-315.

DER MAREL H. W. (1969) - O-H streching vibrations in Kaolinite and related minerals. *Contr. Min. Petr.*, **22**, 73-82.

FARMER V. C., RUSSEL J. D. (1964) - The infra-red spectra of layer silicates. *Spect. Acta*, **20**, 1149-1173.

FRANCIS G. H. (1956) - The serpentinite mass in glen urquhart inverness-shire, Scotland. *Am. J. of Sc.*, 254, 201-226.

GRAZZINI M. (1970) - Méthode de l'inclusion de minéraux par l'orientation morphologique et par la détermination a la difraction électronique. Grenoble, **1**, 307-308.

KRSTANOVIC I., PAULOVIC S. (1964) - X-ray study of chrysotile. *Am. Min.*, **39**, 1769-1771.

KRSTANOVIC I., PAULOVIC S. (1964) - X-ray study of six-layer ortho-serpentine. *Am. Min.*, **52**, 871-876.

LAURER P. J. (1952) - Regularities in the infrared absorption spectra of silicate minerals. *Am. Min.*, **37**, 764-783.

LYON R. J. P., TUDDENHAM W. M. (1960) - Infra-red determination of the Kaolin group minerals. *Nature*, **19**, 835-836.

PAGE N. J. (1967) - Serpentinization considered as a constant volume metasomatic process: a discussion. *Am. Min.*, **52**, 545-549.

PAGE N. J. (1968) - Chemical differences among the serpentine polimorph. *Am. Min.*, **53**, 201-215.

PAULING L. (1930) - The structure of the chlorites. *Pro. Nat. Acad. Sci.*, **16**, 578-582.

STUBICAN V., ROY R. (1961) - Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *Am. Min.*, 46, 32-51.

THAYER T. P. (1966) - Serpentinization considered as a constant volume metasomatic process. *Am. Min.*, **51**, 706-710.

WARREN B. E., HERING K. W. (1941) - The random structure of chrysotile asbestos. *Phis. Rev.*, **59**, 924-925.

WHITTAKER E. J. W. (1953) - The structure of chrysotile. *Acta Cryst.*, **6**, 747.

WHITTAKER E. J. W. (1955) - A classification of cylindrical lattices. *Acta Cryst.*, **8**, 571-574.

WHITTAKER E. J. W. (1956a) - The structure of chrysotile II. Clinochrysotile. *Acta Cryst.*, **9**, 855-861.

WHITTAKER E. J. W. (1956b) - The structure of chrysotile III. Orthochrysotile. *Acta Cryst.*, **9**, 862-864.

WHITTAKER E. J. W. (1956c) - The structure of chrysotile. IV. Parachrysotile. *Acta Cryst.*, **9**, 865-866.

WHITTAKER E. J. W. (1957) - The structure of chrysotile. Diffuse reflections and fibre texture. *Acta Cryst.*, **10**, 149.

WHITTAKER E. J. W., ZUSSMAN J. (1956) - The characterization of serpentine minerals by X-ray difraction. *Min. Mag.*, **31**, 107-126.

JAHANBAGLOO I. C., ZOLTAI T. (1968) - The cristal structure of a hexagonal Al-serpentine. *Am. Min.*, **53**, 14-17.

ZUSSMAN J., BRINDLEY G. W., COMMER J. J. (1957) - Electron diffraction studies of serpentine minerals. *Am. Min.*, **42**, 133-153.

(*ms. pres. il 10 gennaio 1971; ult. bozze il 3 marzo 1971*).