

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI

RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXX - ANNO 1973

I N D I C E

MEMORIE

TARDI A., VITTORINI S. - Le acclività delle vulcaniti del Monte Amiata e i loro rapporti con i caratteri geolitologici	Pag. 1
CRESCENTI U., GIANNELLI L., MARTINEZ DIAZ C., SALVATORINI G. - Tentativo di correlazione tra i piani Andalusiano e Messiniano	» 17
CAPORUSSO A. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - (+)(S)-3,4-dimethyl-1-pentyne and (+)(S)-3,4,4-trimethyl-1-pentyne: synthesis and enantiomeric purity	» 40
FERRARI G. A., MALESANI P. - Micromorphology and mineralogy of some acid brown soils (umbrepts) in the meadows of the Central calcareous Apennine (Abruzzo - Italy)	» 59
CAVAZZA S. - Su di una stima preliminare delle portate di magra del torrente Pesa	» 68
BROGINI A. L. - DECANDIA F. A., LAZZAROTTO A. - Studio stratigrafico e micropaleontologico del Cretaceo inferiore della Montagna dei Fiori (Ascoli Piceno - Teramo)	» 79
CREMONESI G., RADMILLI A. M., TOZZI C. - A proposito del Mesolitico in Italia	» 106
TAVANI G. - Ipotesi sulla presenza di grossi frammenti di gneiss e di calcare nella «pietra leccese» della Puglia	» 121
PATACCA E., RAU A., TONGIORGI M. - Il significato geologico della breccia sedimentaria poligenica al tetto della successione metamorfica dei Monti Pisani	» 126
CERRINA FERONI A., PATACCA E., PLESI G. - La zona di Lanciaia fra il Cretaceo inferiore e l'Eocene inferiore	» 162
BESSI C., GRAZZINI M. - Indagine chimica-strutturale di minerali di serpentino: analisi in spettroscopia IR e in microscopia elettronica	» 188
PELOSI P., GALOPPINI C. - Sulla natura dei composti mercurio-organici nelle foglie di tabacco	» 215
CECCONI S., RISTORI G. - Minerali argillosi di suoli derivati da diabase sotto differenti condizioni climatiche	» 221
BIGAZZI G., FORNACA RINALDI G. - Variazioni del contenuto di uranio nei sedimenti carbonatici di precipitazione chimica: possibili implicazioni paleoclimatiche	» 233
GIUSTI M., LEONI L. - X-ray determination of Ab content in K-feldspars	» 244
NOTINI P. - Stazioni preistoriche all'aperto in Garfagnana (Lucca)	» 249
COSPITO M., ZANELLO P., LUCARINI L. - Applicazione dell'elettrodo di mercurio a gorgogliamento alla voltammetria di ridiscioglimento anodico. Determinazione di zinco, cadmio, piombo e rame in acque naturali e di scarico industriale	» 266
CASOLI C. - Studi di idrogeologia carsica - 1° Considerazioni sulle diramazioni fossili presso quota -270 m nell'Antro di Corchia (Alpi Apuane - Lucca)	» 282
<i>Elenco dei soci per l'anno 1973</i>	» 305
<i>Norme per la stampa</i>	» 311

C. BESSI, M. GRAZZINI (*)

INDAGINE CHIMICA-STRUTTURALE DI MINERALI DI
SERPENTINO: ANALISI IN SPETTROSCOPIA IR E IN
MICROSCOPIA ELETTRONICA (**)

Riassunto — Sono stati studiati i minerali di serpentino per mezzo di determinazioni ottiche, spettroscopia infrarossa, microscopia elettronica a trasmissione e a scansione. Abbiamo rilevato, tramite particolari tecniche applicate sui campioni, differenti caratteri chimico-strutturali. I minerali mostrano delle alterazioni nei parametri reticolari e nella distribuzione degli elementi, che appare generalmente discontinua.

Summary — Some serpentine minerals from ophiolitic rocks have been examined. The specimens, through optical analysis, infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and scanning electron microscopy, have been studied; particular chemical-structural characters have been revealed and determined by transformations of minerals. Particular techniques to prepare these crystals have been studied and applied. The cell parameters $a^* b^* c^*$ have been determined by electron diffraction and the distribution of elements was determined by means of two dispersive X-ray spectrometers, applied to the SEM.

Résumé — L'étude s'occupe des observations de certains minéraux de serpents contenus en des graviers ophiolitiques. Les échantillons examinés au moyen de déterminations optiques, au moyen des analyses en spectroscopie IR et en microscopie électronique à transmissions et à balayage ont révélé des caractères chimiques et structurels particuliers qui sont dus à une transformation du mineral. Des techniques particulières ont été étudiées et appliquées. Les paramètres réticulaires $a^* b^* c^*$ ont été déterminés au moyen de diffractions électroniques et la distribution des éléments a été observée au moyen de deux spectromètres dispersifs, liés au MEB.

(*) Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica della Università di Firenze.

(**) Lavoro eseguito con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

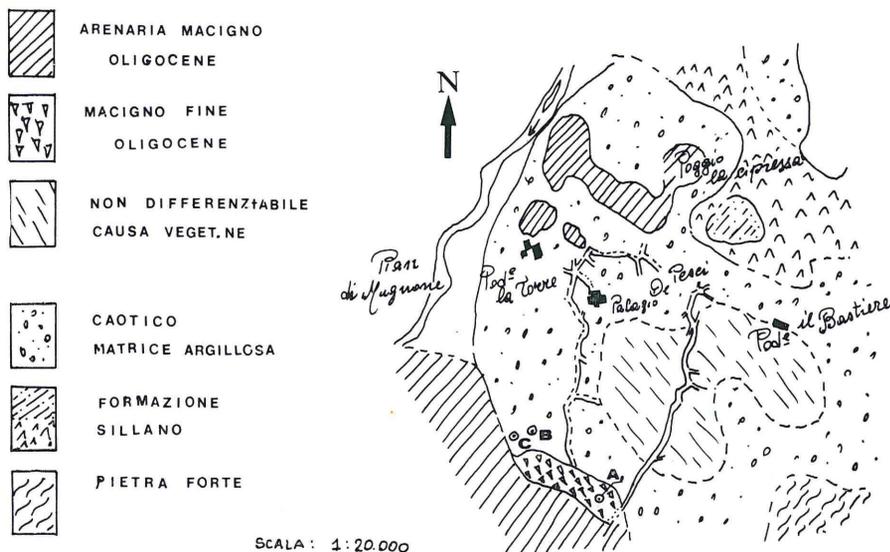
INTRODUZIONE

Lo studio verte sulla osservazione di alcuni minerali di serpentino contenuti in clasti di breccie ofiolitiche. I campioni sono stati esaminati attraverso determinazioni ottiche, con riprese in spettroscopia IR, in microscopia elettronica a trasmissione e a scansione. I dati ottenuti informavano che si trattava di serpentino-cristillo avente particolari caratteri chimico-strutturali, dovuti a trasformazioni del minerale stesso.

Le riprese IR hanno permesso di identificare particolari legami interreticolari e sostituzioni ioniche. Per chiarire l'entità ed il tipo di trasformazioni e alterazioni derivate sono state studiate e applicate particolari tecniche di preparazione dei cristalli. Tali metodi hanno permesso di determinare attraverso diffrazione elettronica i parametri reticolari $a^* b^* c^*$ e di rilevare la presenza e la distribuzione degli elementi nel minerale attraverso due spettrometri X dispersivi, collegati al microscopio elettronico a scansione.

I minerali di serpentino prelevati dagli affioramenti A, B, C nella zona nord di Fiesole - Pian del Mugnone (fig. 1), sono stati isolati e rigorosamente puliti: si sono ottenuti per ogni campione due frazioni di minerali, identificati morfologicamente in fibroso

FIG. 1 RILIEVO GEOLOGICO DELLA ZONA



e lamellare. Sono state pure eseguite determinazioni per via ottica e, data la morfologia del minerale, al microscopio polarizzatore, si sono determinati solo due indici di rifrazione, i quali presentano sia per l'orientazione dei cristalli sia per l'alterazione del minerale, valori variabili. La determinazione è stata fatta col metodo dell'immersione ed è stato usato come liquido l'olio di cannella con $n = 1.534$ per λ Na. I cristalli ad habitus fibroso hanno dei valori medi degli indici compresi fra $\alpha' = 1.530$, $\gamma' = 1.546$ mentre quelli ad habitus lamellare hanno dei valori medi degli indici compresi fra $\alpha' = 1.560$, $\gamma' = 1.568$.

I cristalli risultavano essere generalmente positivi con un angolo degli assi ottici di circa 40° nei cristalli allungati fibrosi, l'estinzione era ondulata e discontinua.

ANALISI IN SPETTROSCOPIA IR

I campioni sono stati esaminati in spettroscopia all'infrarosso, onde definire il tipo di serpentino. Infatti dalla letteratura (G. W. BRINDLEY e Y. ZUSSMAN [1959]), (V. C. FARMER e Y. D. RUSSEL [1964]) risulta che nella regione spettrale $1000-450 \text{ cm}^{-1}$ si hanno differenze fra i tipi di minerali di serpentino. Il crisotilo (clinocrisotilo) mostra uno spettro di assorbimento differente dagli altri minerali di serpentino sia per la posizione sia per la risoluzione delle bande di assorbimento.

Sono stati esaminati i campioni A, B, C, lamellare e fibroso tramite spettrofotometro IR, usando pastiglie con KBr. Gli spettri ottenuti sono stati divisi in due zone: la zona compresa fra 4000 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} e la zona compresa fra $1200-450 \text{ cm}^{-1}$.

Nella prima zona (zona degli OH stretching) gli spettri esaminati presentano due comportamenti differenti.

Nei campioni A, B, C, lamellari la banda vibrazionale intorno a 3500 cm^{-1} è formata da due vibrazioni distinte (3611 cm^{-1} , 3380 cm^{-1}), che in tutti questi campioni rimangono sempre alla stessa frequenza e con la stessa intensità; la presenza costante dei due picchi è da attribuirsi a due tipi di legame degli ossidrili (fig. 2).

Nei campioni A, B, C, fibrosi le bande di assorbimento si presentano ad andamento molto ampio, con scarsa intensità e di tipo simile ed omogeneo, tanto da far pensare ad un unico tipo di legame degli ossidrili, (M. GRAZZINI [1971]) (P. J. LAURER [1952]). (Fig. 3).

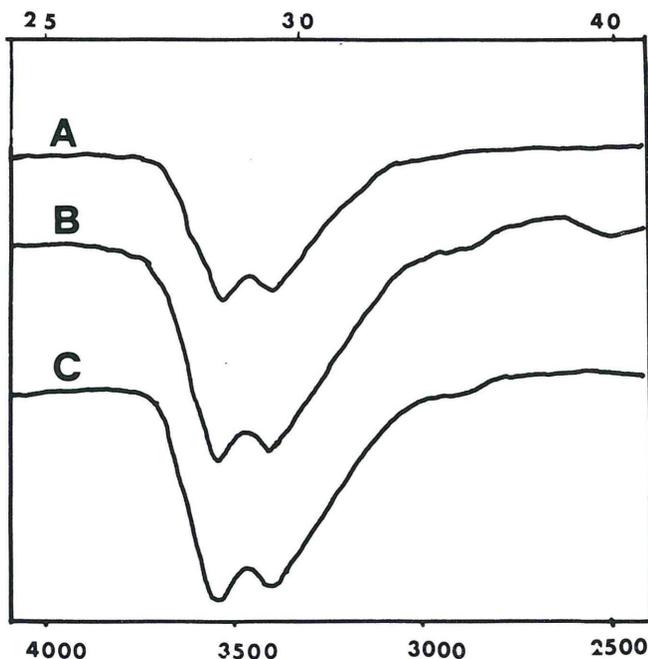


Fig. 2 - Spettro IR dei campioni di crisotilo lamellare. Vibrazioni OH stretching.

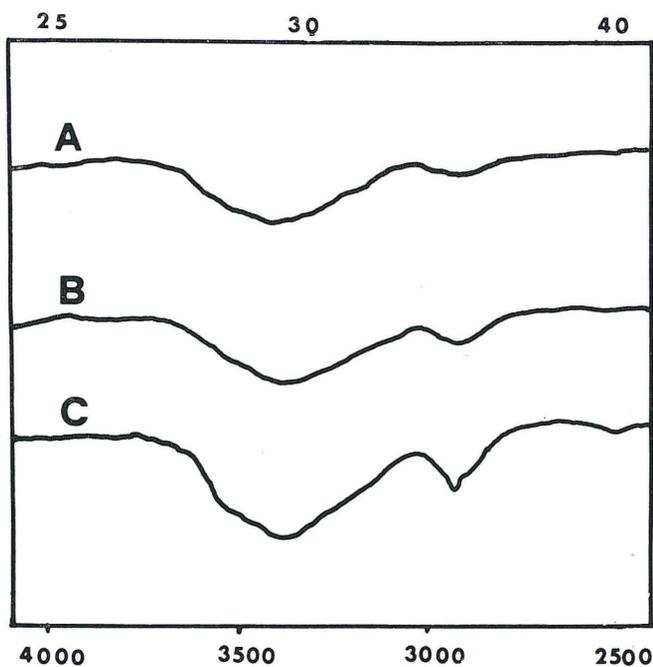


Fig. 3 - Spettro IR dei campioni di crisotilo fibroso. Vibrazioni OH stretching.

Nella frazione lamellare la zona $1200-450\text{ cm}^{-1}$ (fig. 4) può essere così interpretata:

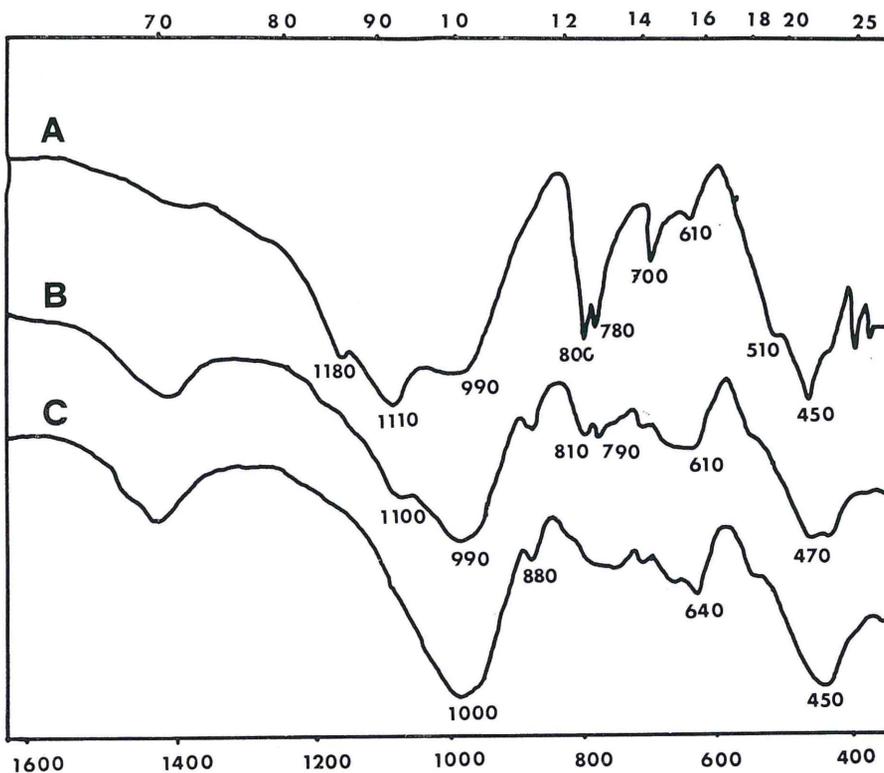


Fig. 4 - Spettri IR - campioni tipo lamellare.

le frazioni B, C, hanno uno spettro simile per bande e intensità; per il campione B sono identificabili i legami Si-O a $1100-990\text{ cm}^{-1}$, per il campione C si ha una sola banda allargata a 1000 cm^{-1} . Appare una piccola banda a 800 cm^{-1} che secondo la letteratura è attribuibile a sostituzioni Si-O-Al (C. JAHANBAGLOO e T. ZOLTAI [1968]) e qualche volta Fe-O e Mg-O (V. STUBICAN e R. ROY [1961]). Nel complesso lo spettro è simile a quello di un crisotilo. Nella frazione A lo spettro risulta diverso sia per lo sdoppiamento della banda ($1180-1110-890\text{ cm}^{-1}$) sia per la scomparsa della vibrazione 880 cm^{-1} e per la presenza di una forte banda divisa in due a 800 cm^{-1} e 780 cm^{-1} . La presenza e la risoluzione di tale banda, oltre all'andamento completo dello spettro fanno pensare ad una

sostanziale trasformazione nei legami del minerale e in particolare ad una trasformazione dei cristalli di crisotilo in minerali di tipo argilloso.

Nei campioni fibrosi (fig. 5), la zona intorno a 1000 cm^{-1} presenta spettri simili in A, B. Le curve dello spettro sono regolari per le vibrazioni $1170\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ (legami Si-O). Appare la doppia vibrazione $800\text{-}780\text{ cm}^{-1}$ che non è da attribuirsi a minerali di serpentino, ma che è caratteristica di minerali argillosi diottaedrici. Tale banda è caratteristica della kaolinite. Lo spettro del campio-

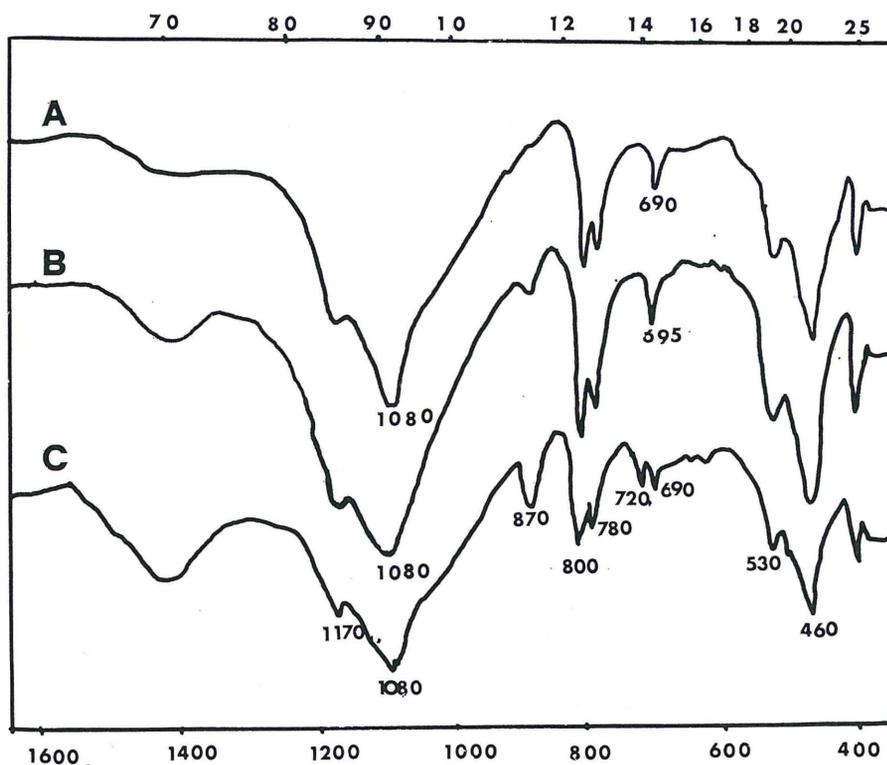


Fig. 5 - Spettri IR - campioni tipo fibroso.

ne C è caratterizzato anche dallo sdoppiamento della banda 690 cm^{-1} in due vibrazioni $720\text{-}690\text{ cm}^{-1}$, tale vibrazione dimostra una trasformazione di legami e di composizione fra questo tipo di crisotilo ed i campioni precedentemente descritti.

Confrontando con quanto sopra esposto con le vibrazioni OH stretching (3700 cm^{-1}) si può osservare che i dati analitici trovati sono notevolmente diversi da quelli previsti per i minerali di serpentino, confermando quanto detto in letteratura che ad un cambiamento da una struttura triottaedrica ad una struttura diottaedrica le bande di assorbimento IR subiscono uno spostamento e un allargamento (J. ZUSSMAN, G. W. BRINDLEY e J. J. CONNER [1957]).

ANALISI IN MICROSCOPIA ELETTRONICA

Risultava essenziale conoscere la composizione chimica e la distribuzione qualitativa degli elementi sui cristalli e determinare i parametri reticolari della cella elementare. Data la forma tubolare dei cristalli e data la microstruttura del minerale è stato necessario fare riprese in microscopia elettronica a trasmissione e a scansione (J. W. S. HEARLE, W. J. T. SCARROW, P. M. CROSS [1972]).

Le analisi in microscopia elettronica a trasmissione giocano un ruolo di esclusività per l'alta risoluzione delle diffrazioni e per lo studio delle microstrutture, in particolare assumono un ruolo importante nel caso di minerali finissimi (P. B. HIRSCH, A. HENWIE, R. B. NICHOLSON, D. W. PASLEY, M. J. WELAN [1971]), che si possono tagliare in ultramicrosezioni (400 \AA). Con questo metodo si ha la possibilità di orientare il minerale ed effettuare le diffrazioni nel punto desiderato per determinare i parametri reticolari; conseguentemente si possono rilevare difetti e trasformazioni reticolari.

La risoluzione dei reticoli con la diffrazione elettronica è resa possibile grazie ad una accelerazione opportunamente studiata degli elettroni, tanto da far loro assumere una lunghezza d'onda minore di quella dei raggi X. Infatti per le nostre riprese è stata usata una differenza di potenziale di 80 KV e una $\lambda = 0.0417\text{ \AA}$.

Si è resa quindi necessaria, prima di passare allo studio con il microscopio elettronico, mettere a punto tecniche particolari di preparazione dei minerali, onde potere esaminare questi composti microcristallini sia al TEM sia al SEM (A. Fukami [1967]).

La determinazione dei parametri reticolari doveva essere fatta secondo l'allungamento del minerale per determinare a^* e b^* e normalmente all'allungamento per determinare b^* e c^* (fig. 6) (G. H. FRANCIS [1956]).

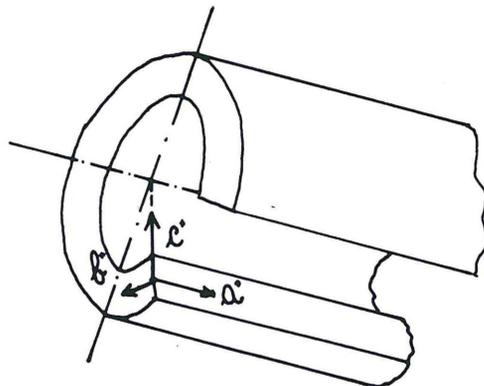


Fig. 6 - Sezione schematica di filamento di crisotilo. Sono riportate le posizioni di orientazione del cristallo: $a \text{ sen } \beta$, b e b , $c \text{ sen } \beta$.

Per ottenere le posizioni sopra descritte i cristalli sono stati trattati diversamente. I cristalli da esaminare secondo l'allungamento sono stati posti in una sospensione di alcool etilico a 99% e acqua bidistillata, quindi adagiati direttamente su griglie di rame per il portacampioni del microscopio. I cristalli che dovevano essere esaminati normalmente all'allungamento sono stati inclusi in resine, usando un miscuglio di resine di metacrilati monomeri o di Epon 812, come viene descritto in APPENDICE.

Le capsule preparate per l'uso sono state portate per il taglio all'ultramicrotomo.

Le microsezioni ottenute, dello spessore di 300-400 Å sono state portate su supporti di griglie di rame per le microdiffrazioni e su supporti di triacetato di cellulosa per la spettrometria X. (figg. Ia, Ib, Ic).

I parametri reticolari sono stati determinati tramite confronto di diffrazioni di oro, applicando l'equazione di Pinsker $rd = L\lambda$, da questa con i valori trovati per l'oro sono stati determinati a^* , b^* , c^* , con l'equazione $r.d. = r'.d'$ del minerale per KV80 $\lambda = 0.0417 \text{ \AA}$.

I risultati ottenuti e riportati nella tab. 1 permettono di fare alcune considerazioni: il valore di $a \text{ sen } \beta$ è relativamente costante, mentre i valori di b e $c \text{ sen } \beta$ variano dai campioni lamellari ai campioni fibrosi. L'attenzione è stata particolarmente posta sul parametro b che risulta nel tipo fibroso nettamente inferiore al

TAB. 1 - PARAMETRI RETICOLARI - CRISOTILO PIAN DEL MUGNONE

campioni	parametri reticolari			r.d oro
	a sen β	b	c sen β	
A				
lamellare	5.24	9.26	14.68	6.55
fibroso	5.14	9.18	14.75	6.49
B				
lamellare	5.22	9.25	14.62	6.50
fibroso	5.17	8.87	14.72	6.48
C				
lamellare	5.20	9.20	14.60	6.37
fibroso	5.17	9.08	14.75	6.49

previsto. L'esame delle microdiffrazioni elettroniche (E. W. WHITTAKER e M. A. ZUSSMAN [1956]) ha permesso di rilevare delle macchie sdoppiate e una loro disposizione irregolare rispetto alla primitiva orientazione dei piani reticolari; si osserva alcune volte una sovrapposizione di più reticoli di diffrazione diversi, come carattere cristallografico, ma sullo stesso cristallo (figg. IIa, IIb, IIc, IID, IIe, IIf, IIg, IIh, Iii). Tali disposizioni sono da attribuirsi in parte alla curvatura del foglietto del crisotilo ma devono anche essere interpretati come una struttura che tende a trasformarsi in altra, con caratteri diversi (N. J. PAGE [1968]) (I. KRSTANOVIC e S. PAULOVIC [1964]) (I. KRSTANOVIC e S. PAULOVIC [1967]).

I cristalli che presentano tali diffrazioni hanno un valore di b più basso di quello previsto e ciò deve essere attribuito ad un fenomeno di trasformazione in atto nel crisotilo in altro minerale. Come è stato esposto nella spettroscopia IR le trasformazioni sono attribuibili a formazioni di minerali di tipo argilloso «kaolinite». In particolare è da ricordare che il parametro b nella kaolinite è di 8.93 Å, invece il crisotilo in qualunque sua forma polimorfa ha un valore di b di 9.20 Å.

Sono state effettuate riprese al microscopio elettronico a scan-

sione (E. VICARIO, V. PITAVAL, G. FONTAINE [1971]), per vedere la struttura morfologica del minerale e, attraverso l'uso di due spettrometri X dispersivi collegati al SEM, rilevare la presenza e la disposizione degli elementi.

La morfologia dei cristalli è stata confermata in due habitus lamellare e fibroso e non si sono riscontrati particolari variazioni oltre ai consueti rigonfiamenti e rotture dei filamenti (figg. IIIa, IIIb) (M. GRAZZINI [1971]).

Le riprese in spettrometria X sui due tipi di cristalli hanno dato invece risultati diversi. Sono stati rilevati Si, Al, Mg, O, e in minore quantità, Ti, Fe, Cr.

In ambedue i tipi si trova una sostituzione Mg-Al, ma evidenziata in maniera diversa. Nel tipo lamellare la distribuzione Si, Al, Mg è pressoché omogenea (figg. IVa, IVb, IVc, IVd, IVe, IVf). Nel tipo fibroso la distribuzione Si, Al, Mg è irregolare sia per la posizione degli addensamenti dell'elemento sia per la scomparsa di alcuni elementi (figg. Va, Vb, Vc, Vd) (figg. VIa, VIb, VIc, VIId) (figg. VIIa, VIIb, VIIc, VIIId).

Sono stati pure esaminati filamenti di crisotilo tagliati trasversalmente all'allungamento e riprese con microanalizzatore X sono state fatte sia su cristalli diversi sia su uno stesso cristallo sezionato a livelli diversi.

Le sezioni su cristalli diversi (figg. VIIIa, VIIIb, VIIC, VIId) (figg. IXa, IXb, IXc, IXd), hanno mostrato una distribuzione degli elementi finora mai osservata, che rivelava come il tipo di miscuglio di resina usata per l'inclusione sia risultata idonea e non abbia interferito sulle analisi.

Nelle micrografie (figg. Xa, Xb, Xc, Xd) (figg. XIa, XIb, XIc, XIId) considerate le più significative, si notano le sezioni di un cristallo tagliate a due livelli diversi. Sono ben visibili nella distribuzione topografica degli elementi delle eterogeneità di addensamento che non sono seguite nei livelli successivi, ma si trovano spostate di posizione e di intensità. Ciò rivela per ogni elemento una alterazione a noduli nella composizione chimica del cristallo.

Da quanto sopra esposto, correlando le osservazioni ripetutamente fatte sulla morfologia del cristallo, è evidente che esiste una connessione fra i rigonfiamenti e i noduli di addensamento degli elementi.

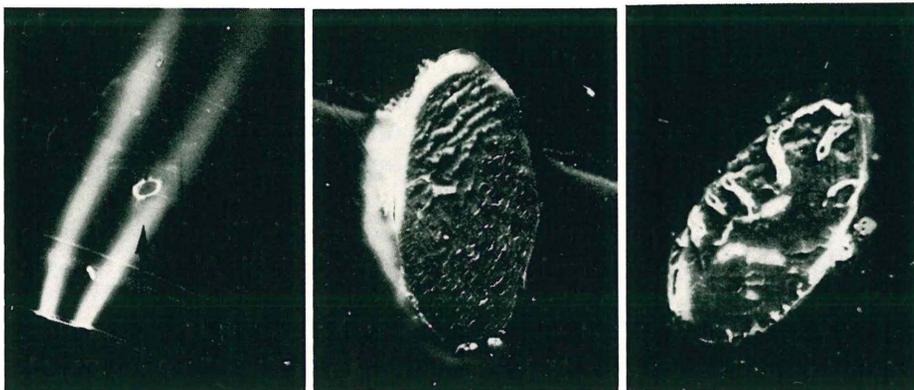


Fig. Ia - Micrografia con microsezione su supporto. (x 300).

Fig. Ib - Micrografia di microsezione. (x 1700).

Fig. Ic - Micrografia di microsezione. (x 1700).

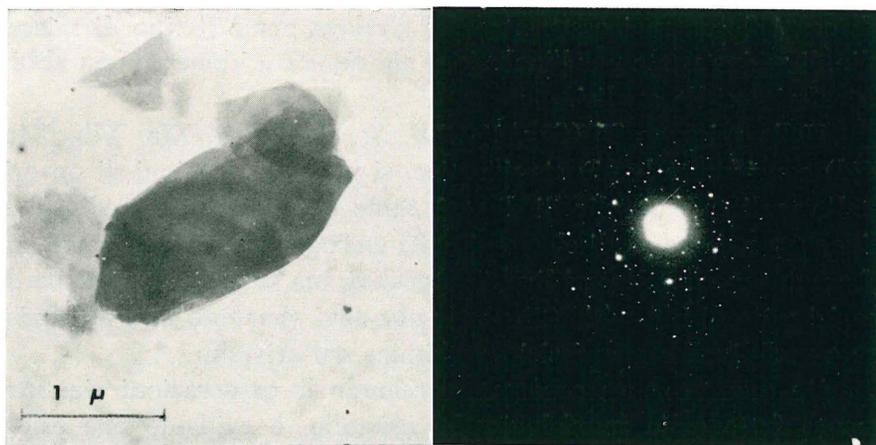


Fig. IIa - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo

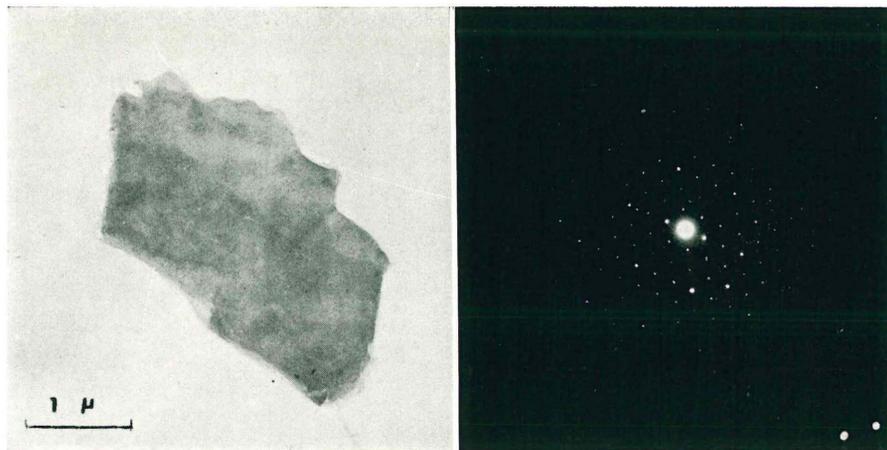


Fig. IIb - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo.

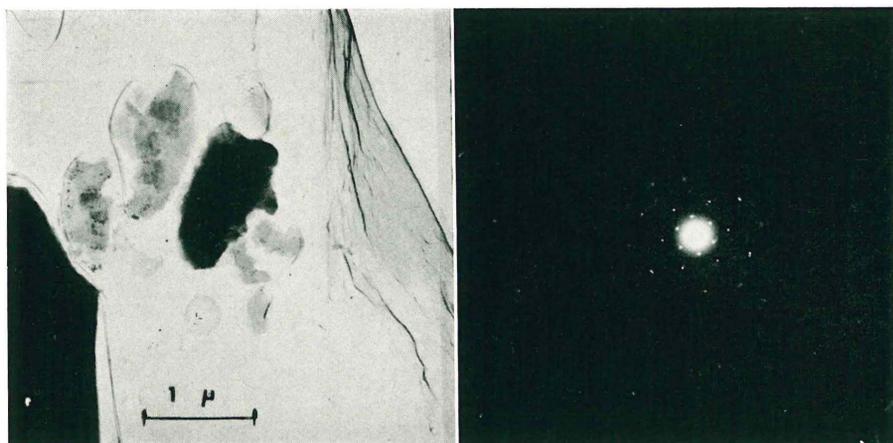


Fig. IIc - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo.

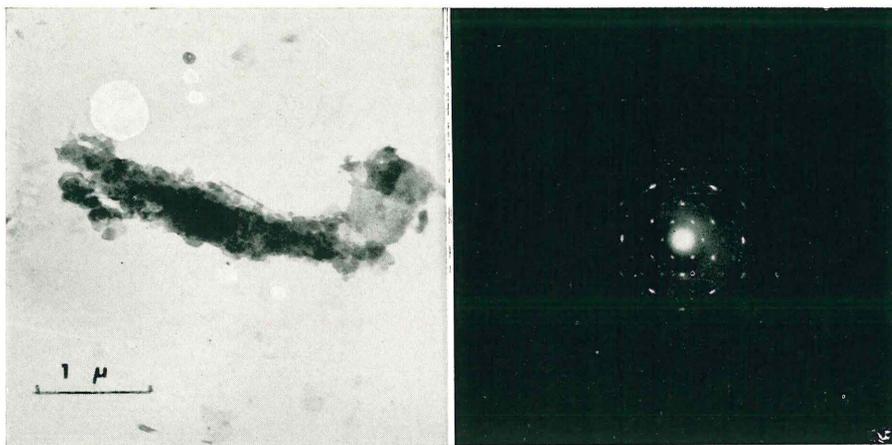


Fig. II d - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo.

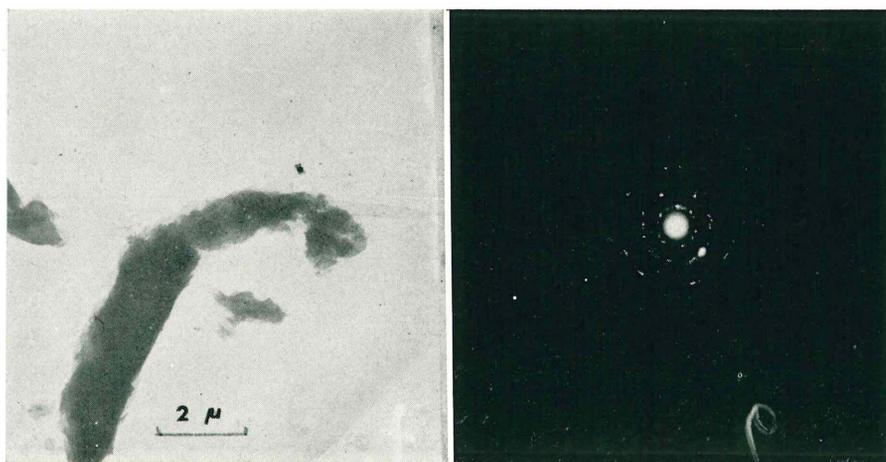


Fig. II e - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo.

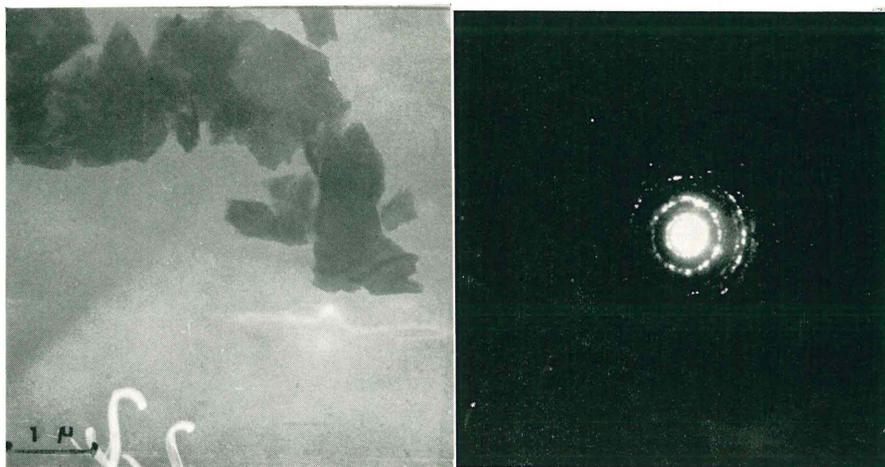


Fig. IIf - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo.

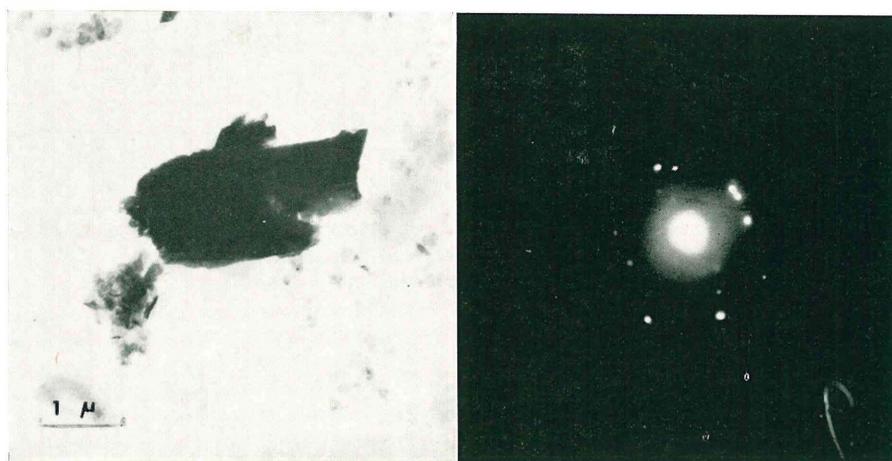


Fig. IIg - Micrografia e diffrazione elettronica secondo l'allungamento del cristallo.

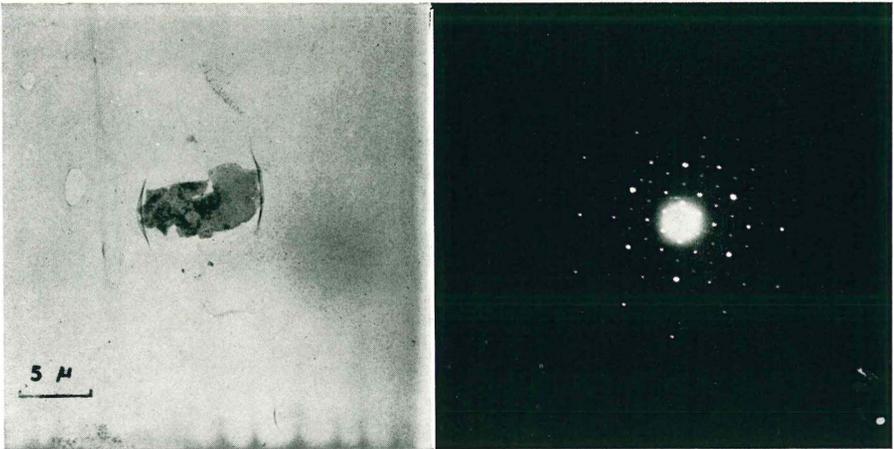


Fig. IIh - Micrografia e diffrazione elettronica normale all'allungamento del cristallo.

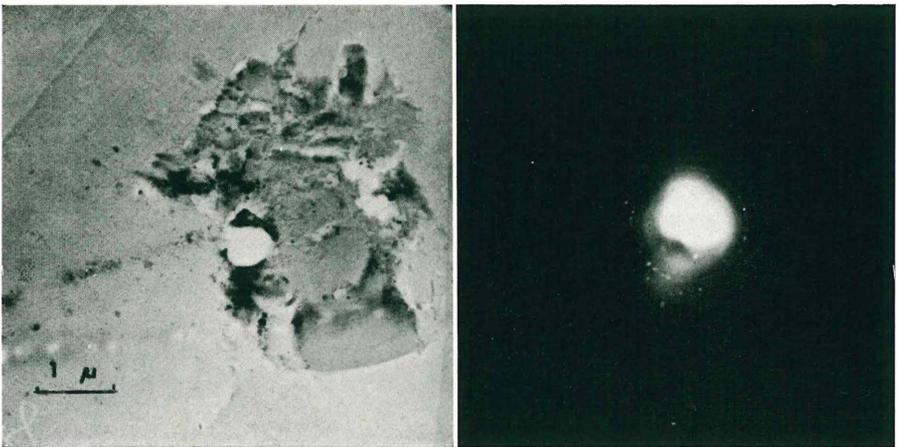


Fig. IIIi - Micrografia e diffrazione elettronica normale all'allungamento del cristallo.



Fig. IIIa - Sbollature e rotture su filamento di cristallo (SEM).

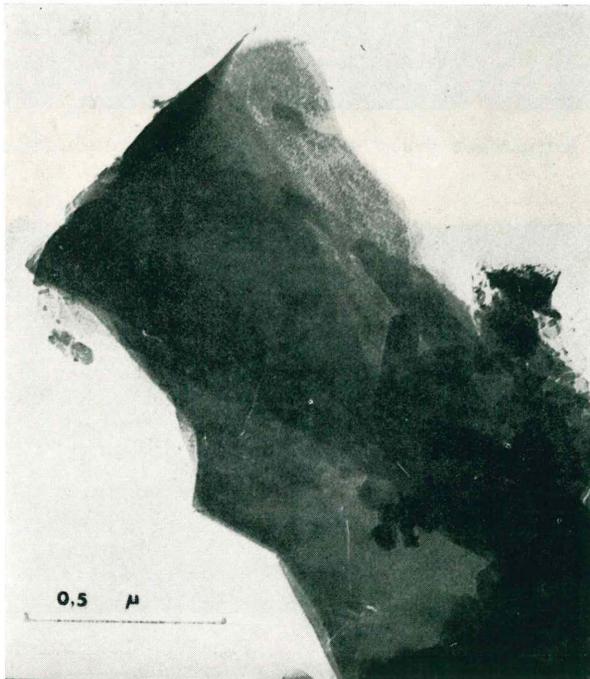


Fig. IIIb - Sbollature e rotture su filamento di cristallo (SEM).

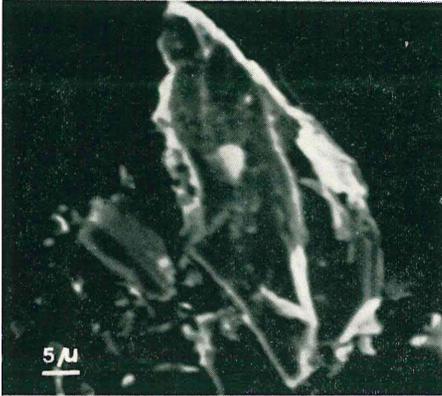


Fig. IVa - Micrografia di cristallo tabulare.

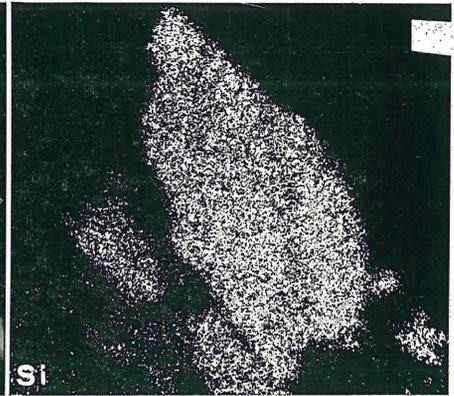


Fig. IVb - Distribuzione del Si sul cristallo.

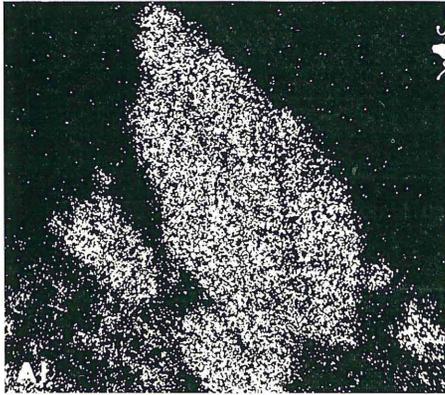


Fig. IVc - Distribuzione dell'Al sul cristallo.

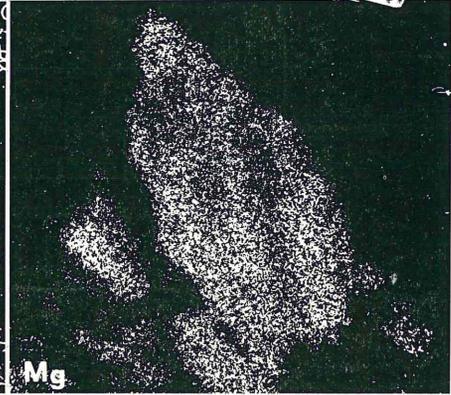


Fig. IVd - Distribuzione del Mg sul cristallo.



Fig. IVe - Distribuzione del Fe sul cristallo.

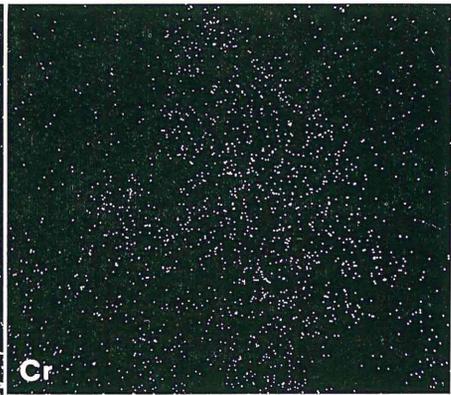


Fig. IVf - Distribuzione del Cr sul cristallo.



Fig. Va - Micrografia di cristallo fibroso.

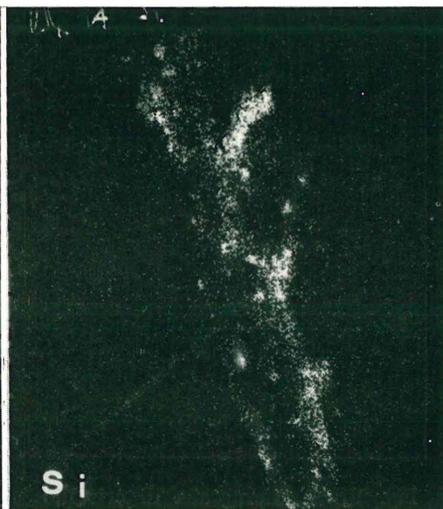


Fig. Vb - Distribuzione del Si sul cristallo.



Fig. Vc - Distribuzione dell'Al sul cristallo

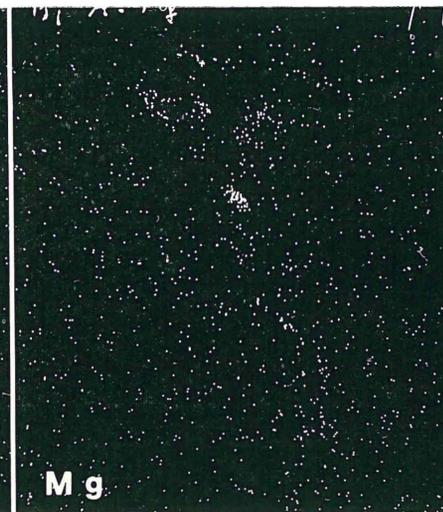


Fig. Vd - Distribuzione del Mg sul cristallo.



Fig. VIa - Micrografia di cristallo fibroso.

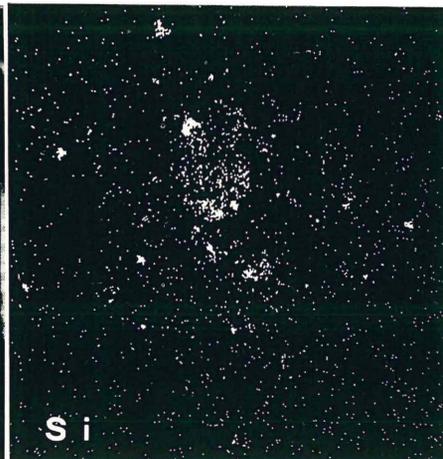


Fig. VIb - Distribuzione del Si sul cristallo.



Fig. VIc - Distribuzione dell'Al sul cristallo.

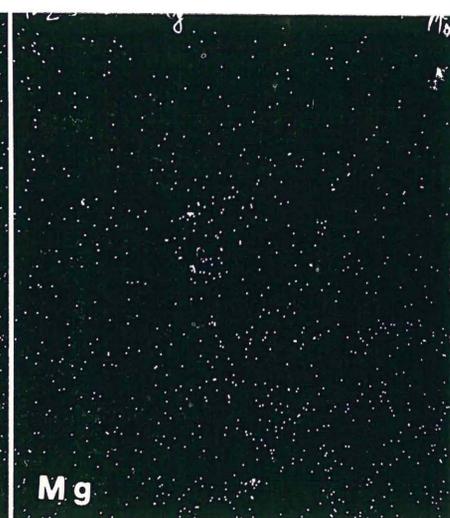


Fig. VI d - Distribuzione del Mg sul cristallo.

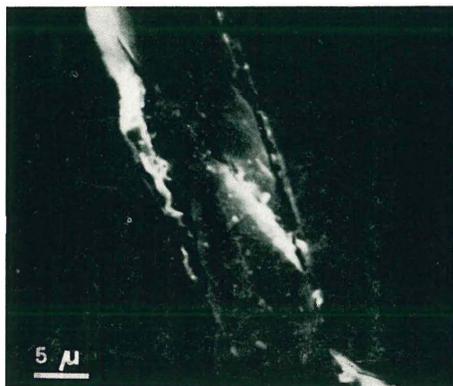


Fig. VIIa - Micrografia di cristallo fibroso.

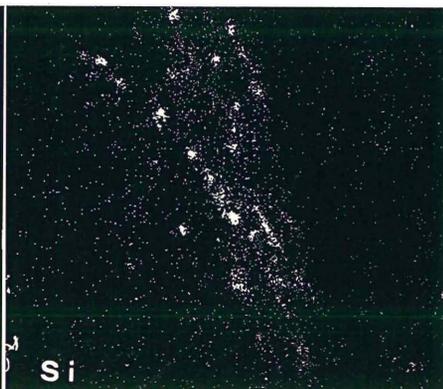


Fig. VIIb - Distribuzione del Si sul cristallo.



Fig. VIIc - Distribuzione dell'Al sul cristallo.



Fig. VIId - Distribuzione del Mg sul cristallo.

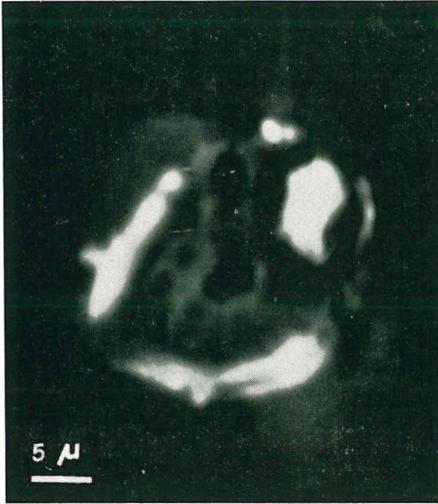


Fig. VIIIa

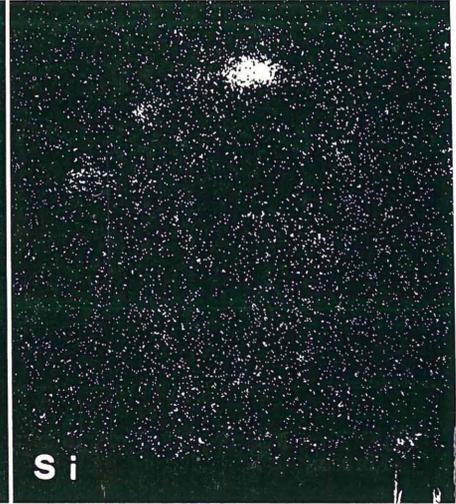


Fig. VIIIb

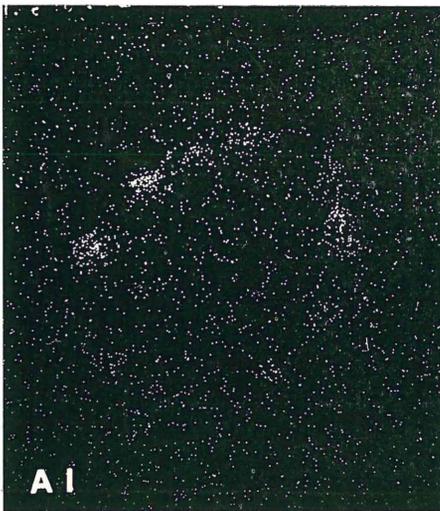


Fig. VIIIc

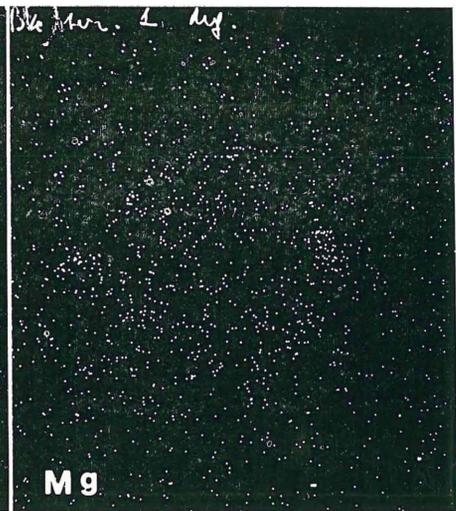


Fig. VIIId

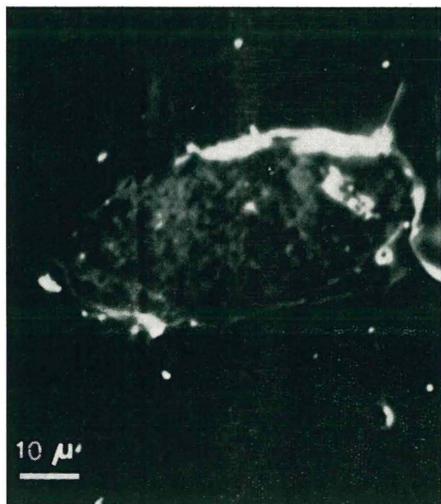


Fig. IXa

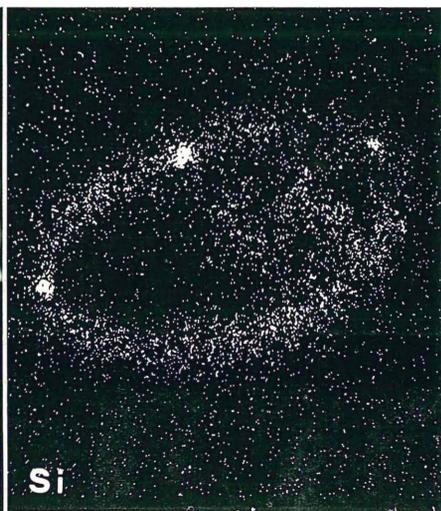


Fig. IXb

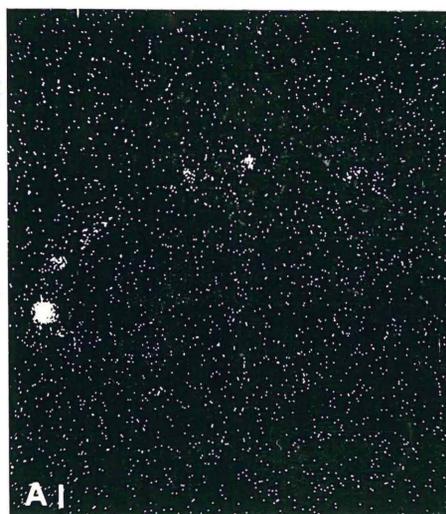


Fig. IXc

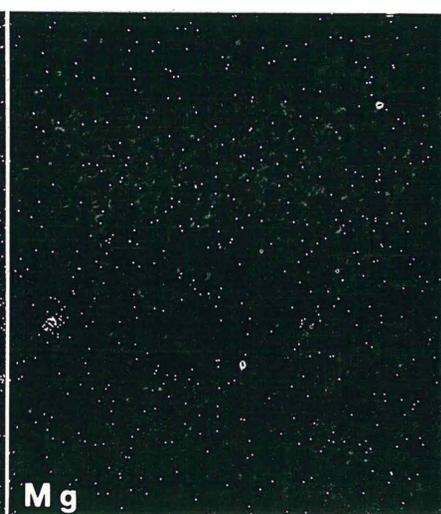


Fig. IXd

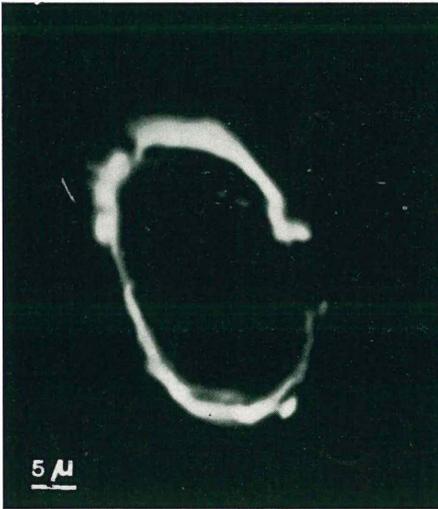


Fig. Xa

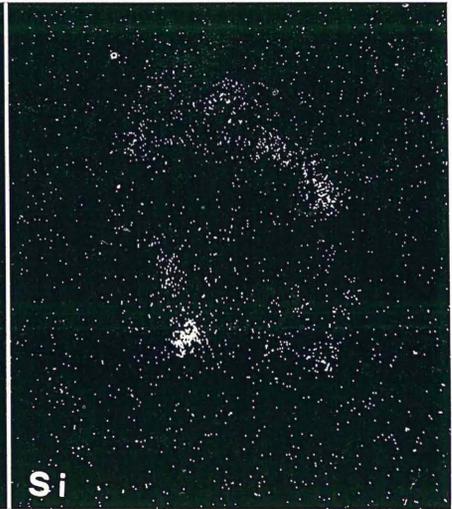


Fig. Xb

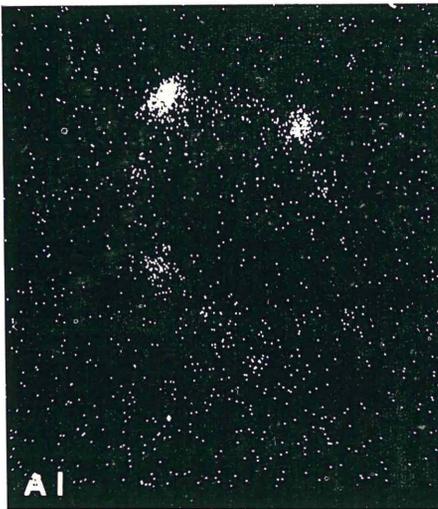


Fig. Xc

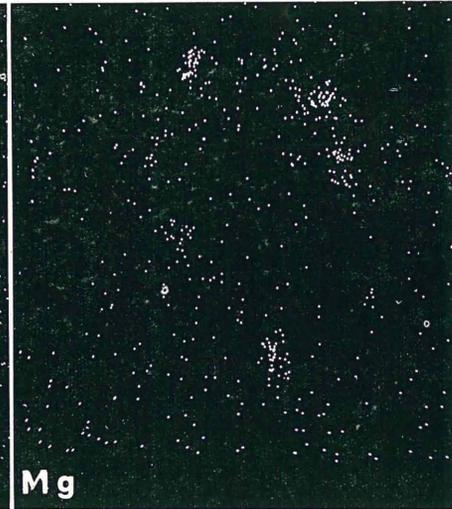


Fig. Xd

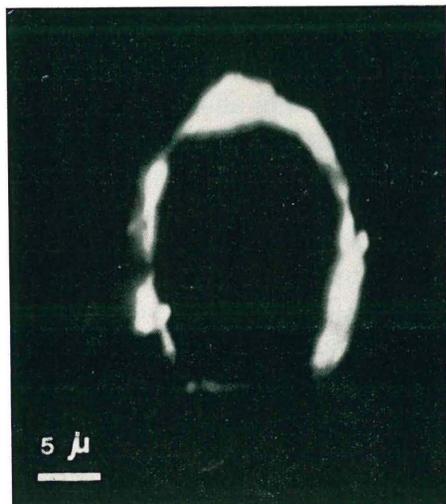


Fig. XIa

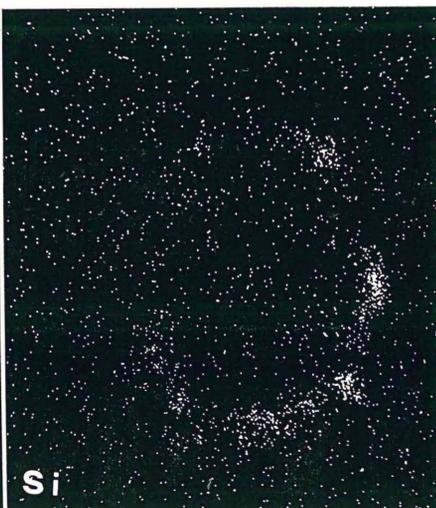


Fig. XIb



Fig. XIc



Fig. XI d

CONCLUSIONI

I cristalli di serpentino analizzati con l'IR e con la microdifrazione elettronica hanno dimostrato di essere in fase di alterazione, acquistando nella loro molecola gruppi ionici affini ad una struttura diottaedrica. La conseguente trasformazione reticolare, evidenziata sul parametro reticolare b , dimostra un intimo legame fra il crisotilo studiato e i minerali argillosi di tipo kaolinite.

Le analisi con il SEM e la spettrometria X hanno evidenziato la morfologia del minerale e la distribuzione degli elementi concentrati a noduli. La sostituzione di Mg, Al, Fe, ecc., non è una semplice sostituzione isomorfogena, ma, presumibilmente, si tratta di una sostituzione ben più profonda, infatti gli elementi sostituiti tendono a coordinarsi con una nuova struttura.

Lo studio dimostra che l'applicazione della spettroscopia IR e della microscopia elettronica, coadiuvate da particolari tecniche, permette una indagine chimica-strutturale su microminerali in fase di alterazione e di evidenziare e chiarire fenomeni di trasformazione e sostituzioni ioniche nei cristalli.

APPENDICE

Il miscuglio di resine Epon 812 è stato così preparato. La miscela A, plastificante, è formata da 62 cc. di Epon 812 + 100 cc. di DDSA (DDSA anidridedodecenil-succinica), la miscela B, indurente, è formata da 100 cc. di Epon 812 + 89 cc. di MNA (MNA- anidridedodecenil metil-nadica). Ciascuna miscela è stata preparata separatamente in piccole capsule di plastica, mescolando i due componenti per circa 15 minuti, indi venivano portate alla temperatura di 4°-5° fino al momento dell'uso, infatti una volta mescolate devono essere usate entro le 24 h.

Preparate le due miscele si passa a preparare i composti voluti per le inclusioni, tenendo conto della durezza, della elasticità del minerale per potere raggiungere la densità voluta nel miscuglio della resina finale.

E' di particolare importanza determinare la durezza idonea della miscela finale, perché il minerale non deve subire né stiramenti né distorsioni durante le analisi per la microscopia elettronica.

In questo caso è stata preparata una miscela finale adatta per il minerale crisotilo. Sono state usate le due miscele A e B precedentemente preparate e sono state così dosate:

I° caso - 2 cc. di miscela A + 8 cc. di miscela B + 2% sul totale di DMP30 (DMP30-trimetilamino-metilfenolo);

II° caso - 3 cc. di miscela A + 7 cc. di miscela B + 2% sul totale di DMP30 (DMP30-trimetilamino-metilfenolo).

Nel I° caso si ha una miscela più dura ed è stata usata per il crisotilo tipo lamellare, nel II° caso si ha una miscela più morbida ed è stata usata per il crisotilo fibroso.

Si mescola la miscela per 15 minuti, poi si lascia riposare per 2 h. e si versa negli stampini idonei per il consumo. Gli stampini si pongono in termostato a 60°-65° C. per due o tre giorni. La preparazione della resina che serve per l'inclusione dei minerali può essere fatta sia in stampini di vetro sia in capsule di gelatina. Il crisotilo è stato incluso in capsule di gelatina. La resina finale ottenuta è stata colata in una piccola capsula di gelatina lunga 2 cm e del diametro di 5 mm. La capsula viene riempita per circa la metà poi si lascia polimerizzare per 8 h a 30° C, poi viene tolta dal termostato e si adagiano i cristalli, quindi goccia a goccia si riempie tutta la capsula in modo che il cristallo non subisca spostamenti. Si riporta tutto in termostato a circa 30° C per 48 h.

Ringraziamo il Prof. F. Mazzi dell'Università di Pavia per la lettura del manoscritto. Ringraziamo i Dott.ri Longo e Brighigna del Centro di microscopia elettronica di Firenze per le riprese al microscopio elettronico a trasmissione e per la collaborazione nella preparazione dei campioni. Ringraziamo il Dott. Aita del Centro Jeol - Milano per le riprese in microanalisi X.

BIBLIOGRAFIA

- BRINDLEY G. W., ZUSSMAN Y. (1959) - Infra-red absorption data for serpentine minerals. *Am. Min.*, **44**, 185-188.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D. (1964) - The infra-red spectra of layer silicates. *Spect. Acta*, **20**, 1149-1173.
- FRANCIS G. H. (1956) - The serpentine mass in glen urquhart, Inverness-Shire, Scotland. *Am. Journ. of Sc.*, **254**, 201-226.
- FUKAMI A. (1967) - Specimen preparation techniques for electron microscopy. Nihon University Tokyo - Japan.
- GRAZZINI M. (1971) - Identificazione di minerali di serpentino nelle brecce di Vincigliata. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Mem. Serie A, **77**, 1-18.
- GRAZZINI M. (1971) - Applicazione del microscopio elettronico a scansione su superfici di minerali. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Mem. Serie A, **77**, 19-24.
- HEARLE J. W. S., SCARROW W. J. T., CROSS P. M. (1972) - The use of the scanning electron microscope. Pergamon Press. London.
- HIRSCH P. B., HENWIE A., NICHOLSON R. B., PASLEY D. W., WELAN M. J. (1971) - Electron microscopy of thin crystals. Butter Worths. London.
- KRSTANOVIC I., PAULOVIC S. (1964) - X-ray study of chrysotile. *Am. Min.*, **49**, 1769-1771.
- KRSTANOVIC I., PAULOVIC S. (1967) - X-ray study of six-layer ortho-serpentine. *Am. Min.*, **52**, 871-876.
- JAHANBANGLOO C., ZOLTAI T. (1968) - The crystal structure of a hexagonal Al-serpentine. *Am. Min.*, **53**, 14-17.

- LAUNER P. J. (1952) - Regularities in the infra-red absorption spectra of silicate minerals. *Am. Min.*, **37**, 764-784.
- PAGE N. J. (1968) - Chemical differences among the serpentine «polimorphs». *Am. Min.*, **53**, 201-215.
- STUBICAN V., ROY R. (1961) - Isomorphous substitution and infra-red spectra of the layer lattice silicates. *Am. Min.*, **46**, 32-51.
- VICARIO E., PITAVAL M., FONTAINE G. (1971) - Microscopie électronique à balayage. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, **94**, 195-203.
- WITTAKER E. W., ZUSSMAN M. A. (1956) - The characterization of serpentine minerals by X-ray diffraction. *Min. Mag.*, **31**, 106-126.
- ZUSSMAN J., BRINDLEY G. W., COMER J. J. (1957) - Electron diffraction studies of serpentine minerals. *Am. Min.*, **42**, 133-153.

(ms. pres. il 7 settembre 1973; ult. bozze il 20 novembre 1973)