

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXIII - ANNO 1976

I N D I C E

	Pag.
ANDRI E., DE ASMUNDIS C., FANUCCI F. - Il problema della ricristallizzazione delle facies micritiche	1
MENESINI E. - Studio della variabilità di <i>Balanus perforatus perforatus</i> BRUGUIÈRE (cl. Cirripedia, Ord. Thoracica) in popolazioni fossili e viventi	» 15
LEONI L., PETRACCO C. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. III - Alcuni nesosilicati e sorosilicati	» 53
LEVI-MINZI R., RIFFALDI R. - Ulteriori indagini sulle reazioni Cd-acido umico	» 74
RADI G. - La Tecchia della Gabellaccia (Carrara). Note paleontologiche	» 81
DE POMPEIS C., AGRIPPA C. - Un insediamento dell'età del bronzo lungo il tratturo prospiciente San Clemente a Casauria	» 103
LEONI L., PALASCIANO A., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. III - I granati	» 110
BOSSIO A., EL-BIED RAKICH K., GIANNELLI L., MAZZEI R., RUSSO A., SALVATORINI G. - Corrélation de quelques sections stratigraphiques du miopliocène de la zone atlantique du Maroc avec les stratotypes du bassin Méditerranéen sur la base des Foraminifères planctoniques, Nannoplancton calcaire et ostracodes	» 121
MENICAGLI R., PICCOLO O., LARDICCI L. - New optically active naphthalene derivatives: absolute configurations of 2-methyl-3- and 2,2-dimethyl-3-(α - and β -naphthyl)-butanes	» 138
MONTEFORTI B. - La « zona di Berceto » nell'evoluzione tettonica dell'Appennino settentrionale dal Paleocene al Pliocene	» 142
ORLANDI P. - La datolite del Monte Dragnone e i minerali che la accompagnano	» 165
ORLANDI P. - Il granato di M.te Ferrato e i minerali che lo accompagnano	» 170
PITTI C., SORRENTINO C., TOZZI C. - L'industria di tipo Paleolitico superiore arcaico della grotta La Fabbrica (Grosseto). Nota preliminare	» 174
LEONI L., MELLINI M., SANTACROCE R. - Na-rich alkali-feldspar phenocrysts from metaluminous and peralkaline silicic volcanic rocks	» 202
ORLANDI P., BIANCHI G. - Nota di mineralogia toscana - I minerali delle geodi dei marmi di Carrara	» 220
LANDINI W. - Osservazioni sulle placche faringee di alcuni labridi del Pliocene della Toscana	» 230
MENESINI E. - Studio di una Malacofauna del Pliocene medio del Bacino della Fine (Toscana Marittima): osservazioni paleoambientali	» 251
Conto rendite e spese anno 1975	» 273
Elenco dei Soci per l'anno 1976	» 275

L. LEONI, A. PALASCIANO, M. TROYSI (*)

RICERCHE SULLA MICRODUREZZA DEI SILICATI

III - I GRANATI

Riassunto — Vengono riportati i valori di microdurezza Vickers di 16 campioni appartenenti al gruppo dei granati, in orientazione nota e con carico di 100 g.

Dei campioni esaminati sono stati determinati il parametro a_0 , il peso specifico e la composizione chimica.

I dati ottenuti mettono in evidenza una stretta dipendenza della microdurezza dalla composizione chimica. In particolare i valori di microdurezza risultano più elevati nei termini appartenenti alla serie pyralspite che in quelli appartenenti alla serie ugrandite. Il fattore cristallografico che maggiormente sembra influenzare la microdurezza è il potenziale ionico relativo ai cationi a coordinazione 6 (Y) e 8 (X).

Abstract — The Vickers microhardness values for some members of the garnet group are reported; they have been measured in known crystallographic orientations at 100 gram load.

The cell parameter, specific gravity and chemical composition are also given. The data obtained suggest that there are not variations, at least within the experimental errors, of microhardness with the crystallographic orientation. On the contrary, a strong correlation between this physical property and the chemical composition has been observed; particularly Vickers microhardness results to be greater for the members of the pyralspite series than for those of the ugrandite series. The crystal chemical parameters which more affect this property appear to be those related to the ionic potentials of the (Y) octahedral cations and the (X) 8-coordinated cations.

PREMESSA

Proseguendo le nostre ricerche sulla microdurezza dei silicati (L. LEONI, M. TROYSI [1975], [1976]), (L. LEONI, C. PETRACCO [1976]), in questa nota si riportano i risultati relativi al gruppo dei granati.

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

In particolare vengono messe in evidenza, per questo gruppo di minerali, le relazioni esistenti tra microdurezza e proprietà cristallochimiche.

I CAMPIONI STUDIATI

Sono stati studiati sedici campioni, tutti provenienti dal Museo di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa. Le loro caratteristiche morfologiche sono descritte in tabella 1.

TABELLA 1

Campione	Località	Caratteristiche macroscopiche
1	Rothhorn (Vallese)	Andradite- Cristallo di colore verde-giallognolo di circa cm 0.8. È presente la sola forma del rombododecaedro.
2	Willesburg (N.Y.)	Andradite- Cristallo di colore giallo-bruno, resinoso, di circa cm 1.5. È presente la sola forma del rombododecaedro.
3	Vasko Banato (Ungheria)	Andradite- Cristallo di colore grigio-scuro di circa 0.5 cm. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.
4	Filadelfia Pennsylvania	Andradite- Cristallo di colore nero di circa cm 0.8. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.
5	Tirolo	Andradite- Cristallo di colore rosso violaceo di circa cm 1. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.
6	Montecatone (Traversella)	Andradite- Cristallo di colore rossiccio di circa cm 0.4. È presente la sola forma del rombododecaedro.
7	Alpe della Mussa (Val d'Ala Piem.)	Grossularia-Cristallo di colore giallocannella di circa cm. 0.5. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.
8	Alpe della Mussa (Val d'Ala Piem.)	Grossularia- Cristallo di colore rosso-giacinto di circa cm. 0.5. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.

(segue tabella 1)

Campione	Località	Caratteristiche macroscopiche
9	Pitigliano	Grossularia- Cristallo di colore giallo-cannella di circa cm 0.7. È presente la sola forma del rombododecaedro.
10	Ceylon	Grossularia- Cristallo di colore rossiccio di circa cm 1. È presente la sola forma del rombododecaedro.
11	Brasile	Almandino- Cristallo di colore rosso-violaceo di circa cm 0.8. È presente la sola forma dell'icositetraedro.
12	Rombiolo (Calabria)	Almandino- Cristallo di colore giallo-bruno di circa cm.2. È presente la sola forma dell'icositetraedro.
13	Catanzaro	Almandino- Cristallo di colore giallo-bruno di circa cm 1.5. È presente la sola forma dell'icositetraedro.
14	Val di Ziller (Tirolo)	Almandino- Cristallo di colore rosso-violaceo di circa cm 1. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.
15	Kollin (Boemia)	Almandino- Cristallo di colore rosso-violaceo di circa cm 0.8. È costituito dall'associazione del rombododecaedro con l'icositetraedro.
16	S. Piero in Campo (Isola d'Elba)	Spessartina- Cristallo di colore giallo-bruno di circa cm 0.2. È presente la sola forma dell'icositetraedro.

Caratteristiche roentgenografiche

Dei campioni in esame è stato calcolato il parametro a_0 attraverso la misura dei riflessi (400) e (420) in spettro di polvere ai raggi-X, utilizzando come standard esterno il riflesso (110) del quarzo. Questi dati sono riportati in tabella 2.

Caratteristiche chimiche

La composizione chimica dei granati è stata determinata in fluorescenza a raggi-X secondo la metodologia proposta da L. LEONI e M. SAITTA [1973]. In tabella 2 di ogni campione viene riportata

TABELLA 2

	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	33.34	32.62	34.49	32.72	33.67	34.35	38.07	38.27
TiO ₂	0.04	0.19	0.00	0.07	3.19	0.01	0.55	0.48
Al ₂ O ₃	0.11	2.98	0.50	1.64	5.47	1.61	16.92	16.39
Fe ₂ O ₃	31.52	30.49	30.75	31.55	23.74	31.21	8.14	7.68
MnO	0.05	0.09	2.44	0.29	0.27	0.60	0.46	0.27
MgO	1.73	0.95	0.67	0.49	0.74	0.62	2.29	1.21
CaO	33.21	32.68	31.14	33.24	32.92	31.60	33.57	35.69
$a_{calc}(\text{Å})$	12.04	12.04	12.03	12.06	12.01	12.04	11.87	11.88
$a_{mis}(\text{Å})$	12.08	12.04	12.05	12.07	12.03	12.06	11.89	11.89
D_{calc}	3.86	3.88	3.88	3.86	3.76	3.85	3.66	3.67
D_{mis}	3.83	3.79	3.86	3.85	3.70	—	3.56	3.60
Si	5.684	5.523	5.868	5.58	5.563	5.794	5.861	5.917
Al	0.022	0.477	0.132	0.33	0.437	0.206	0.077	—
Al	—	0.118	0.018	—	0.628	0.114	2.997	2.987
Fe ³⁺	4.040	3.885	3.938	4.05	2.952	3.884	0.943	0.894
Ti	0.05	0.024	—	0.018	0.397	0.002	0.064	0.056
Mg	—	0.240	0.17	0.124	0.182	0.166	0.562	0.279
Fe ²⁺	—	—	—	—	—	0.130	—	—
Mn	0.007	0.0124	0.351	0.042	0.038	0.086	0.060	0.035
Ca	6.066	5.930	5.681	6.00	5.836	5.732	5.545	5.921

l'analisi chimica ed il numero dei cationi calcolato sulla base di 24 ossigeni. Poiché il contenuto in ferro è stato determinato come Fe₂O₃ totale, nel calcolo della formula chimica il ferro a disposizione è stato dato come Fe³⁺, la quantità necessaria a saturare con l'Alluminio ed il Titanio le posizioni a coordinazione 6, e come Fe²⁺ la rimanente parte.

In tabella 2 sono riportati anche i valori, calcolati partendo dalla composizione chimica, del parametro a_0 e della densità. Nel calcolo del parametro a_0 è stata applicata la relazione proposta da G. A. NOVAK, V. GIBBS [1971].

Peso specifico

Il peso specifico è stato misurato utilizzando il metodo del picnometro ed i valori sono riportati in tabella 2.

Misure di microdurezza

Le misure sono state eseguite utilizzando l'apparecchio « Durimet Leitz » con punta Vickers, caricata con un peso costante di 100 grammi al fine di garantire la sistematicità dell'errore; inoltre tale carico non solo risulta idoneo ad ovviare a fratture e deformazioni elastiche ma riesce anche ad attenuare gli effetti del ritiro elastico.

Quasi sempre le prove di microdurezza sono state eseguite su facce naturali dei cristalli; se ciò non è stato possibile si è proceduto ad una lucidatura superficiale con abrasivi finissimi.

E' da rilevare che quando i cristalli si sono presentati in forma irregolare, per ottenere un perfetto parallelismo tra la faccia del campione in esame ed il piano dell'apparecchio, si è reso necessario inglobare il cristallo stesso in una matrice gessosa e pressarlo utilizzando la pressa Leitz.

Per ogni forma sono state effettuate due serie di misure di cui la prima (a) con una diagonale dell'impronta parallela ad uno spigolo reale o possibile del cristallo e la seconda (b) a 45° rispetto alla precedente. Ogni valore di microdurezza, riportato in tabella 3, rappresenta la media di cinque determinazioni ottenute da impronte nitide. I campioni studiati presentano la forma del rombododecaedro e/o quella dell'icositetraedro; le misure di microdurezza relative a queste due forme coesistenti nello stesso cristallo mostrano variazioni comparabili con la deviazione standard di una singola misura (± 50 unità di HV_{100} di una singola misura contro ± 55 unità di HV_{100} riferita alle due forme coesistenti nello stesso cristallo).

DISCUSSIONE DEI DATI

Un'analisi delle relazioni intercorrenti tra microdurezza e proprietà cristallochimiche dei campioni studiati mette in evidenza quanto segue:

1) La microdurezza dei granati presenta variazioni sensibili nei diversi termini. In particolare si osserva che, nell'ambito dei termini della serie ugrandite (grossularia ed andradite) la microdurezza è mediamente più bassa nelle andraditi (valori compresi tra 1177 e 1472 HV₁₀₀) che nelle grossularie (valori compresi tra 1390 e 1448 HV₁₀₀).

TABELLA 3

Camp.	Faccia	Orient.	HV ₁₀₀	Camp.	Faccia	Orient.	HV ₁₀₀
1	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1236 b=1207	9	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1426 b=1415
	(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1177 b=1196				
2	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1320 b=1333	10	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1415 b=1404
3	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1334 b=1315	11	(211)	[1 $\bar{3}$ 1]	a=1584 b=1604
	(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1338 b=1343				
4	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1332 b=1343	12	(211)	[1 $\bar{3}$ 1]	a=1722 b=1698
	(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1336 b=1347				
5	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1471 b=1426	13	(211)	[1 $\bar{3}$ 1]	a=1538 b=1571
	(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1472 b=1422				
6	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1437 b=1457	14	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1575 b=1560
					(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1619 b=1640
7	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1408 b=1390	15	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1560 b=1553
	(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1420 b=1414		(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1575 b=1604
8	(110)	[1 $\bar{1}\bar{1}$]	a=1448 b=1437	16	(211)	[1 $\bar{3}$ 1]	a=1655 b=1670
	(211)	[$\bar{1}$ 11]	a=1446 b=1435				

(segue tabella 3)

	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	38.86	39.25	36.31	34.90	34.91	34.75	35.43	33.91
TiO ₂	0.68	0.08	0.03	0.04	0.10	0.67	0.04	0.40
Al ₂ O ₃	15.65	18.82	17.61	18.03	17.36	17.36	17.41	18.32
Fe ₂ O ₃	7.79	4.70	39.88	32.00	42.51	34.79	40.30	5.08
MnO	0.27	0.09	1.57	13.46	1.40	1.22	2.86	41.79
MgO	1.08	0.38	3.25	0.98	0.38	2.87	2.91	0.13
CaO	35.67	36.68	1.35	0.59	3.34	8.34	1.06	0.37
a _{calc} (Å)	11.88	11.87	11.58	11.57	11.61	11.65	11.58	11.57
a _{mis} (Å)	11.91	11.87	11.55	11.55	11.56	11.60	11.55	11.60
D _{calc}	3.68	3.65	4.38	4.41	4.45	4.31	4.42	4.29
D _{mis}	3.58	3.58	4.31	4.31	4.30	4.36	4.34	4.26
Si	6.00	5.992	5.570	5.534	5.445	5.389	5.483	5.71
Al	—	0.08	0.43	0.466	0.555	0.611	0.517	0.29
Al	2.849	3.386	2.754	2.903	2.636	2.562	2.658	3.345
Fe ³⁺	0.906	0.540	1.239	1.092	1.364	1.282	1.337	0.604
Ti	0.158	0.018	0.007	0.005	0.0115	0.156	0.005	0.051
Mg	0.251	0.086	0.743	0.032	0.088	0.664	0.521	0.033
Fe ²⁺	—	—	5.049	4.090	5.437	4.169	5.036	0.066
Mn	0.035	0.011	0.204	1.807	0.185	0.160	0.375	5.96
Ca	6.913	6.00	0.22	0.10	0.539	1.388	0.176	0.067

Nei termini della serie pyralspite (piropo, almandino, spessartina) la mancanza di campioni di piropo e la presenza di un solo campione di spessartina non permettono un'analisi completa delle relazioni esistenti tra microdurezza e chimismo. Si può tuttavia osservare che la spessartina esaminata presenta valori di microdurezza comparabili a quelli relativi ai campioni di almandino.

2) I termini della serie ugrandite hanno una microdurezza inferiore ai termini della serie pyralspite.

3) I valori di microdurezza dei granati sono correlati inversamente con le dimensioni del parametro a_0 della cella elementare. Tale relazione è illustrata nel diagramma di fig. 1. Dal diagramma si osserva tuttavia una certa dispersione dei punti.

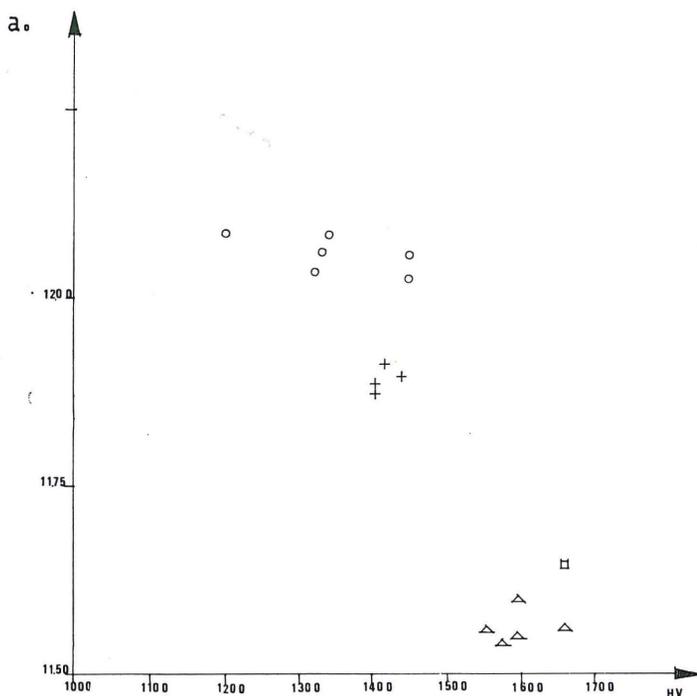


Fig. 1 - Relazione tra parametro della cella elementare e microdurezza. + Grossularie; o Andraditi; Δ Almardini; □ Spessartina.

In particolare i campioni 1, 5, 6 si discostano sensibilmente dagli altri; mentre per il campione 5 è possibile dare una spiegazione sulla base della sua composizione chimica (questo campione contiene quantità non trascurabili di Ti e Al), per i campioni 1 e 6 i valori di microdurezza leggermente anomali non si spiegano sulla base del chimismo. Per quanto concerne il campione 1, ad esempio, l'analisi diffrattometrica ai raggi-X ha rivelato la presenza di piccole quantità di clorite che possono avere alterato l'effettivo valore di microdurezza di questo campione.

Come è noto i fattori cristallografici che maggiormente influenzano la microdurezza delle sostanze cristalline sono il potenziale ionico e la percentuale di covalenza dei legami anione-catione.

La formula base dei granati è $X_3Y_2Z_3O_{12}$; mentre le posizioni X (Mg, Fe^{+2} , Mn, Ca) e le posizioni Y (Al, Fe^{+3} , Cr) sono occupate da cationi di varia natura, le posizioni Z sono occupate prevalentemente da Silicio.

Nel calcolo dei valori del potenziale ionico e della percentuale di covalenza dei legami catione-ossigeno sono stati considerati pertanto solamente i cationi X e Y.

Nel diagramma di fig. 2 viene illustrata la relazione esistente tra microdurezza e potenziale ionico; i valori di potenziale ionico riportati nel diagramma di fig. 2 sono stati calcolati come somma dei potenziali ionici (carica/raggio) di tutti i cationi in posizione X e Y. I valori dei raggi ionici usati nel calcolo sono quelli proposti da G. A. NOVAK, V. GIBBS [1971].

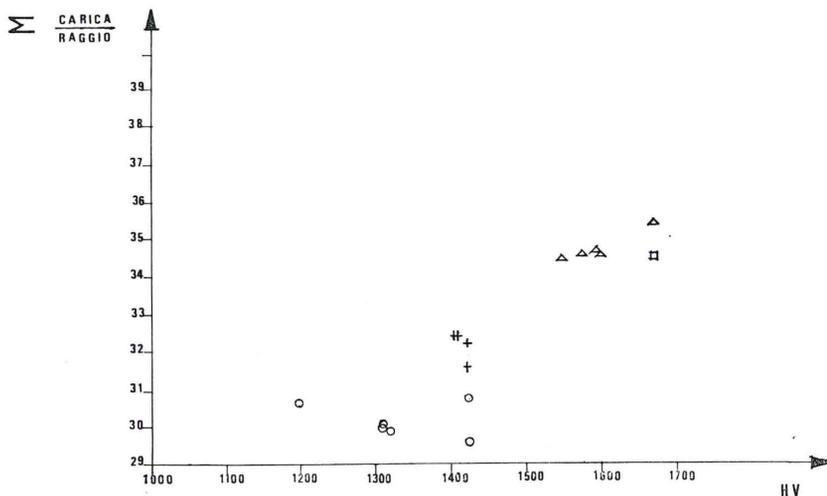
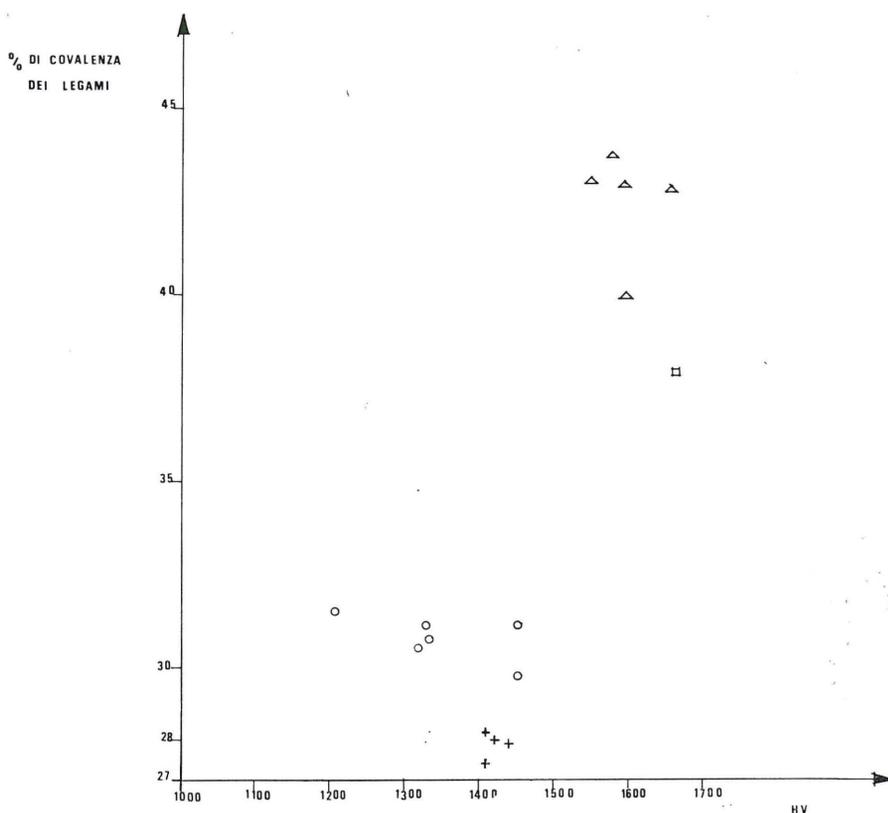


Fig. 2 - Relazione tra potenziale ionico e microdurezza.

I dati riportati in fig. 2 mostrano in modo evidente, entro gli errori sperimentali, che la microdurezza cresce con l'aumentare del potenziale ionico dei cationi X e Y.

In fig. 3 è riportato il diagramma che illustra la relazione tra microdurezza e percentuale di covalenza dei legami catione-ossigeno; quest'ultimo valore è stato ottenuto da una media ponderata della differenza di elettronegatività tra i cationi X e Y e l'ossigeno.

Nel diagramma di fig. 3 si osserva una netta separazione tra gli almandini da una parte e le andraditi e le grossularie dall'altra. Infatti gli almandini presentano una percentuale di covalenza dei legami catione-ossigeno molto alta e ciò potrebbe in qualche modo ricollegarsi ai più alti valori di microdurezza di questi termini.



sularie) corrispondono valori di covalenza dei legami catione-ossigeno più bassi, viceversa si osserva per quanto riguarda le andraditi.

Ciò suggerisce che nei granati, la percentuale di legame covalente è scarsamente correlabile alla microdurezza.

Per concludere si può assumere, limitatamente ai campioni studiati, che la microdurezza dei granati dipende sostanzialmente dal potenziale ionico relativo ai cationi (X) e (Y).

BIBLIOGRAFIA

- DEER W.A., HOWIE R.A. and ZUSSMAN J. (1963) - Rock-forming minerals. William Clowes and Sons, London.
- LEONI L., SAITTA M. (1973) - X-ray fluorescence analysis of powder pellets utilizing a small quantity of material. *X-ray Spectrometry*, **3**, 74-77.
- LEONI L., TROYSI M. (1975) - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. I - Gli epidoti. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Ser. A, **81**, 397-403.
- LEONI L., TROYSI M. (1976) - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. II - Le Tormaline. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Ser. A, **82**, 177-184.
- LEONI L., PETRACCO C. (1976) - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. III - Alcuni nesosilicati e Sorosilicati. In corso di stampa.
- NOVAK G.A and GIBBS G.V. (1971) - The Crystal Chemistry of the silicate garnets. *The Am. Min.*, **56**, 791-823.

(ms. pres. il 21 luglio 1976; ult. bozze il 20 ottobre 1976).