

GIUSEPPE GIUSEPPE, CARLA TADINI, FERNANDO VENIALE

ULTERIORE RITROVAMENTO DELLA LIZARDITE
IN PRODOTTI DI ALTERAZIONE
DI ROCCE SERPENTINITICHE (Impruneta - Firenze)

Riassunto. -- La varietà lizardite (minerale del gruppo del serpentino) è risultata il componente principale di prodotti di alterazione atmosferica e di trasformazione tettonica di rocce ultrabasiche appartenenti alla formazione ofiolitica appenninica (Impruneta-Firenze). La determinazione è stata fatta sulla base di dati ottici, analisi chimica (formule cristallografiche), A.T.D., esame roentgenografico, spettro infrarosso, microscopia e diffrattometria elettronica. Si suggerisce l'ipotesi che tale lizardite, con morfologia listiforme o in fibre tozze parzialmente srotolate ed appiattite, si sia formata dal crisotilo magnesiano per introduzione nel reticolo di Al e Fe, quando, come in questo caso, il serpentino fibroso costituisce il prodotto iniziale nel processo di serpentinizzazione.

Abstract. -- Lizardite variety (mineral of the serpentine group) is the main component in the products of weathering and tectonic transformation of ultrabasic rocks from the so-called « ophiolitic » formation of Apennines (Impruneta-Florence). The determination is based on optical data, chemical analysis (crystallographic formulas), d. t. a. curves, x-ray diffractogram, infra-red spectrum, electron microscopy and diffraction. It is suggested that such a lizardite was originated from Mg-chrysotile as a consequence of the introduction of Al and Fe into the lattice; the parental fibrous serpentinite is in this case the early mineral formed during the serpentinization process.

Tra il ricco materiale raccolto dal compianto prof. Minguzzi, allora direttore del nostro istituto, dal prof. Mazzi e da uno di noi (G. G.) nel 1952 durante una delle varie escursioni organizzate in occasione del congresso annuale della Soc. Miner. Ital. tenutosi a Firenze, ha destato particolare interesse un campione di roccia serpentinitica situata nei pressi di Villa Gori all'Impruneta (Firenze).

La serpentinite (¹), compatta, di colore verdastro scuro, presenta venette e filoncelli di materiale biancastro a riempimento di fratture

(¹) L' esame microscopico in sezione sottile ha messo in evidenza che gli originali cristalli femici sono per lo più trasformati in serpentino con struttura « a maglie », ma non mancano tuttavia tipiche strutture « bastitiche »; a volte si os-

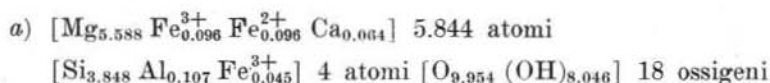
ed uno strato di alterazione superficiale (vedi fig. 1), talora con uno spessore di 5-6 mm., entro il quale si riconoscono zone macroscopicamente diverse: all'immediato contatto con la roccia serpentinitica il colore è verde-grigio molto chiaro, mentre la sottile pellicola esterna è biancastro-lattea; tra di esse si interpongono sottili nidi di ossidi e idrossidi di ferro con aspetto pulverulento, i quali sono magnetici.

Lo studio eseguito riguarda principalmente la patina superficiale di alterazione ed i materiali lungo le fratture, liberati dalle impurità.

Gli *indici di rifrazione*, determinati per la luce del Na, sono risultati: $\beta' = 1,554$; $\gamma = 1,566$; $n_m = 1,558-1,560$.

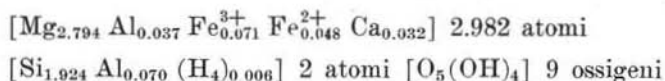
I risultati dell'*analisi chimica* sono riportati nella **tab. I**, unitamente ai dati analitici di altri esempi di minerali del gruppo del serpentino, definiti in letteratura come lizardite.

Sono state calcolate le *formule cristallografiche* secondo vari metodi:



Il completamento dello strato tetraedrico richiede che tutto l'alluminio venga considerato a coordinazione [IV] come pure parte del Fe^{3+} .

b) secondo il metodo di McConnell (1951)



c) secondo Bates (1959), cioè: vengono considerati solo Si, Al, Fe, Mg, Mn, O e H; il silicio viene posto nel pacchetto tetraedrico ed i cationi bivalenti in quello ottaedrico; Al e Fe^{3+} sono distribuiti in parti uguali negli strati tetraedrico ed ottaedrico, indipendentemente dalle quantità di Mg e Si; l'H in eccesso viene posto nel pacchetto

servano ancora relativamente conservate tracce delle originarie sfaldature, geminazioni, ecc. Abbondanti sono gli ossidi di ferro distribuiti in esili striature pulverulente interposte lungo le fibre e le lamelle serpentinosi. Numerose vene di materiale serpentinoso-serpofitico attraversano la massa compatta un po' brecciata, il che fa pensare a mobilizzazioni posttettoniche. Le azioni dinamometamorfiche hanno anche interessato grandi cristalli di magnetite-ematite frantumandoli e discostandone in modo evidente le parti.

tetraedrico; la distribuzione di O ed (OH) nei pacchetti tetraedrico ed ottaedrico viene proporzionata alla distribuzione dei cationi.

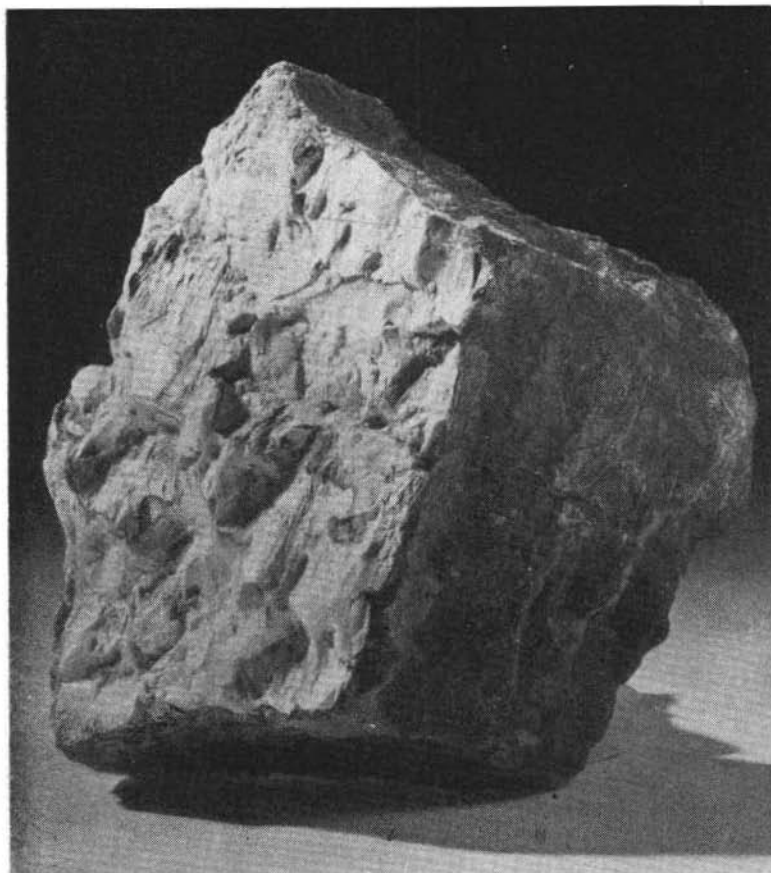
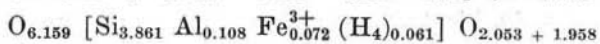


Fig. 1.

I fattori che sec. Bates (1959) sono da prendere in considerazione per discutere la cristallochimica dei minerali del gruppo del serpentino in relazione alla loro morfologia sono riassunti nella tab. II.

I valori della lizardite dell' Impruneta si scostano da quelli tipici per le differenti morfologie con tendenza verso i valori del serpentino

TABELLA I.

Analisi chimiche della lizardite dell'Impruneta (Firenze) e di altri minerali del gruppo del serpentino classificati come lizardite.

	Impruneta (Firenze)	Lizardite fibrosa S. Margherita Staffora (Veniale, 1962 b)	Serpentino Lizard (Midgley, 1951)	Lizardite verde Pakistan (Bilgrami-Howie, 1960)	Serpentinite «bastitica» Polmally, Glen Urquhart (Francia, 1956)
SiO ₂	41.34	41.03	44.49	41.42	38.15
TiO ₂	ass.	0.26	0.03	tr.	0.03
Al ₂ O ₃	1.97	3.98	2.26	0.74	1.64
Fe ₂ O ₃	2.04	0.53	0.48	3.62	4.51
FeO	1.22	2.92	—	1.12	2.35
MnO	ass.	0.09	—	0.08	0.08
MgO	40.28	37.67	40.27	40.12	37.25
CaO	0.65	0.01	0.03	tr.	0.65
Na ₂ O	—	tr.	—	ass.	0.07
K ₂ O	—	—	—	ass.	0.40
H ₂ O+	12.96	13.49	12.80	12.74	13.61
H ₂ O-	—	0.13	—	0.32	0.66
	100.46	100.11	100.36	100.16	99.99 *

*) In questo campione sono stati determinati inoltre: P₂O₅ = 0.04, CO₂ = tr., S = 0.18 (meno ossigeno = 0.07), Cr₂O₃ = 0.22, (Co, Ni)O = 0.22; Cr, Co, Ni sono stati determinati per via spettrografica.

TABELLA II

Fattori cristallografico-morfologici sec. Bates (1959)

	crisotilo tubulare	serpentino con morfologia piatta	lizardite (Impruneta)
media raggi cationici (strato tetraedrico)	0.39	—	0.3998
media raggi cationici (strato ottaedrico)	(ideale magnesiano) 0.78	—	0.7756
rapporto $\frac{\text{cationi tetraedrici}}{\text{cationi ottaedrici (= 6)}}$	4.041	4.291	4.122
indice M	71.94 (ideale = 74.23)	67.96 (antigorite = 62.96)	64.23
eccesso di idrogeno	+ 0.821	+ 0.125	+ 0.242

piatto. Anche nelle rappresentazioni diagrammatiche « indice M/eccesso H^+ » e triangolo « $SiO_2/R^{2+}O/H_2O^+$ » (fig. 5, p. 108 e fig. 3, p. 101 — Bates, 1959 — rispettivamente) il punto rappresentativo del minerale studiato cade intermedio fra i tanti riferibili ai termini con morfologia tubulare o piatta.

L'analisi termica differenziale (fig. 2, A) è caratterizzata da due picchi principali ben sviluppati (endotermico a $730^\circ C$ ed esotermico a $840^\circ C$) che, sec. i dati di Kourimski-Satava (1954) sono, il primo intermedio fra intervalli di valori tipici per crisotilo ed antigorite, il secondo invece entro i limiti di variabilità indicativi per l'antigorite. A questo proposito però bisogna ricordare che Kiefer (1957), Martinez (1961) e Veniale (1962 a) hanno messo in dubbio o addirittura negata validità ai criteri distintivi proposti da Kourimski-Satava.

Lo spettro di assorbimento dell'infrarosso ⁽²⁾ (fig. 2, B) si può riferire più al tipo crisotilo-lizardite che al tipo antigorite per la mancanza del flesso a $\sim 8 \mu$, caratteristico per quest'ultimo (vedi Brindley-Zussman, 1959; Tuddenham-Lyon, 1959; Fripiat, 1960; Stubican-Roy, 1961 a, b); però la presenza di una banda a $\sim 9 \mu$ e di un'altra tra $10-11 \mu$ rendono questa zona dello spettro più simile a quelli riportati nella bibliografia per l'antigorite, poichè il crisotilo mostra invece una sola banda.

Più precisa ed indicativa per una distinzione fra i vari termini dei minerali del gruppo del serpentino è l'analisi mediante i raggi X. Whittaker-Zussman (1956) hanno riconsiderato la nomenclatura dei minerali del gruppo del serpentino e la loro classificazione sulla base dell'analisi roentgenografica. Negli studi precedenti questi minerali venivano distinti in crisotilo o antigorite sulla base dei dati di Selfridge (1936) e Gruner (1937); però, sec. Whittaker-Zussman (loco citato), i criteri proposti da Selfridge e Gruner non sono applicabili a causa delle complicazioni introdotte dall'esistenza di altre varietà. Non è il caso, quando non si possono eseguire fotogrammi di cristalli singoli, di addentrarsi in distinzioni fra orto-clino-para-crisotilo ⁽³⁾ o fra le varie possi-

⁽²⁾ Ringraziamo vivamente la Prof. C. Castellani Bisi, dell'Istituto di Chimica Generale ed Inorganica della nostra Università, che gentilmente ha eseguito lo spettro infrarosso.

⁽³⁾ La struttura del crisotilo asbesto è stata studiata da Warren-Bragg (1930), Gruner (1937), Aruja (1943); quantunque le conclusioni strutturali di questi AA. differiscano, essi sono tutti d'accordo sul fatto che la struttura sia basata su una cella monoclina. Padurow (1950) ha sostenuto invece che la struttura sia solo pseudo-

bilità di superstrutture verificate o proposte per l'antigorite. Osanger, 1952; Hess-Smith-Dengo, 1952; Zussman, 1954-1956; Brindley-Comer,

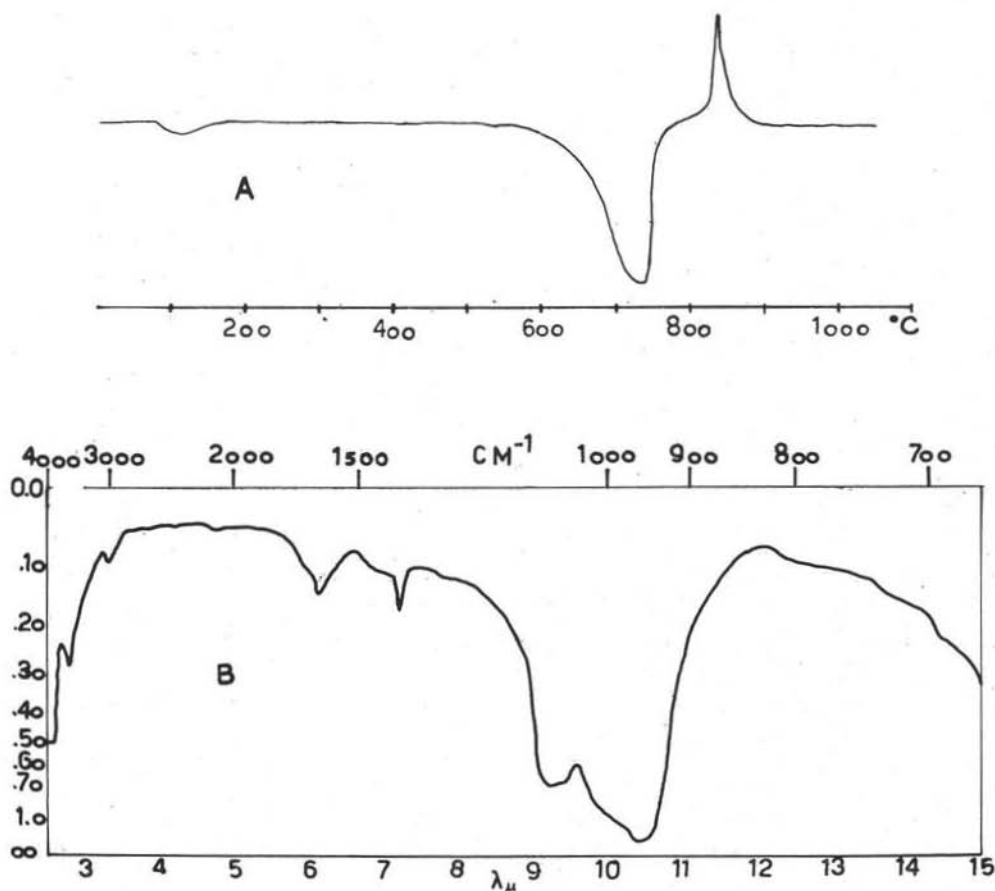


Fig. 2. — Curva di analisi termica differenziale (A) e spettro infrarosso (B).

1958; Kunze 1959-1961. Comunque i diagrammi di polveri permettono di rivelare l'esistenza di una terza varietà di minerali del gruppo del

monoclina ed in realtà triclina. Whittaker (1951) ha individuato anche una varietà rombica, ed infine lo stesso Whittaker (1956) ha definitivamente stabilito che il crisotilo tubulare si può distinguere in tre tipi strutturali: rombico e monoclino con asse delle fibre lungo *a* e para-crisotilo, pure rombico, avente l'asse delle fibre coincidente con *b*.

serpentino, distinta dal crisotilo e dall' antigorite, per la quale è stato proposto da Whittaker-Zussman (1956) il nome di lizardite ⁽⁴⁾.

Per quanto riguarda i criteri di distinzione fra le diverse varietà di minerali del gruppo del serpentino si può riportare quanto scritto da Zussman (1956):

« with well-ordered antigorite the large cell is easily recognizable, and with less-ordered specimen the position of some reflections are characteristic; e. g., 16.0.1 (2.52 Å) as compared with the strong 201 (2.50 Å) or 202 (2.45 Å) of lizardite or clinochrysotile respectively. A further prominent feature of the antigorite pattern is the pair of strong reflections 24.3.0. and 060 (1.563 and 1.541 Å), whereas the strong pair from lizardite in this region are 060 and 204 (1.535 Å and 1.503 Å) ».

L'indicizzazione dei diffrattogrammi della lizardite si può fare sulla base di una cella elementare con: $a = 5,31 \text{ \AA}$; $b = 9,2 \text{ \AA}$; $c = 7,31 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ$. Inoltre le riflessioni *Ok_l* sono molto deboli o assenti e mentre nel crisotilo rombico le riflessioni con $l = 3, 5, 7$ sono più intense di quelle con $l = 4, 6, 8$, nella lizardite invece sono più forti le riflessioni con l pari.

Non ancora ben chiara è la posizione della varietà chiamata « orto-antigorite » (Brindley-Knorrning, 1954; Brindley, 1954), per la quale: « An important feature of the diagram... is a series of closely and regularly spaced lines of weak intensity extending from about 4,6 Å down to about 2,7 Å » (p. 798, Brindley-Knorrning, 1954). Questa serie

(4) Whittaker-Zussman (1958) hanno discusso ulteriormente la necessità di prendere in considerazione anche la varietà lizardite, le cui caratteristiche sono distintive rispetto a quelle del crisotilo e dell' antigorite, in opposizione a Nagy-Faust (1956) e Kalousek-Muttart (1957), i quali classificano e distinguono i minerali componenti il gruppo del serpentino unicamente come crisotilo ed antigorite.

Del resto anche Kunze (1961; cap. II, 4: « Andere » Serpentinvarietäten, pag. 250-252) scrive: « Whittaker und Zussman (1956) reservieren für die Serpentine mit $a = 5,3 \text{ \AA}$ den Namen Lizardit, der unserem Begriff « Gemeiner Serpentin » gleichkäme und der wie dieser zunächst nur als vorläufiger Oberbegriff für die strukturell unbekanntes kurzperiodischen Serpentine annehmbar ist. Der von Roy und Roy synthetisierte Ge Serpentin mit $a = 5,44$; $b = 4,92$; $c = 4,47 \text{ \AA}$ und $\beta = 90^\circ$ fällt unter diese Rubrik; seine sechsfache Schichtperiode $c = 6 \cdot 7,45 \text{ \AA}$ ist als das Resultat intensiver Schichtwechselwirkung anzusehen, ähnlich wie beim « 6-layer ortho-serpentine » von Ust (Zussman-Brindley, 1957) ».

Per un completo quadro delle differenti caratteristiche dei minerali del gruppo del serpentino anche sulla base della diffrattometria elettronica, si rimanda a: Brindley - « Kaolin, serpentine, and kindred minerals » cap. II, pag. 88-98 in Brown (1961).

di deboli riflessioni estendenti dal riflesso 020 verso gli angoli più grandi suggerisce, sec. detti AA., l'esistenza di una superstruttura con parametro 43,8 Å, il significato della quale non è ancora chiaramente interpretato. Whittaker-Zussman (1956) e Zussman-Brindley (1957) hanno in seguito ritenuto che tale minerale può essere meglio descritto come orto-serpentino a 6 unità strutturali nella cella elementare (vedi anche Gillary, 1959; Olsen, 1961).

Confrontati con i dati citati precedentemente, il diffrattogramma ai raggi X del minerale dell'Impruneta (vedi fig. 3 e tab. III) permette di individuare come costituente predominante la varietà lizardite, unitamente a scarso crisotilo monoclino; la presenza di quest'ultimo è indicata dai riflessi piuttosto deboli $d_{(202)} = 2,452 \text{ \AA}$; $d_{(204)} = 2,102 \text{ \AA}$; $d_{(206)} = 1,743 \text{ \AA}$ (essi sono segnati tra parentesi anche nella tab. III, perchè non sono stati considerati nel calcolo dei parametri della cella elementare della lizardite).

Specie nella zona degli angoli θ più grandi, dove la possibilità di distinzione fra le diverse varietà di minerali del gruppo del serpentino è migliore, i riflessi che compaiono nel diffrattogramma del minerale dell'Impruneta sono tipici della varietà lizardite e mancano invece quelli riferibili al crisotilo; pure il riflesso $d_{020} = 4,63 \text{ \AA}$ indica una distanza tra piani reticolari più simile alla lizardite che non al crisotilo (4,56 - 4,58 Å).

Non si riscontra d'altra parte nemmeno la serie di riflessi che, nell'intervallo fra 4,6 Å e 2,7 Å, starebbero ad indicare la presenza di una superstruttura; si aggiunga anche nella cosiddetta orto-antigorite i riflessi a 4,6 Å e 1,74 Å sono diffusi a banda, mentre nel minerale qui esaminato si presentano ben definiti.

La lizardite dell'Impruneta può quindi essere indicizzata sulla base di una cella elementare con: $a = 5,31_3$; $b = 9,24_0$; $c = 7,31_3$; $\beta = 90^\circ$.

L'esame morfologico al microscopio elettronico ⁽⁵⁾, tipo RCA, mette in evidenza forme diverse delle particelle. Le forme prevalenti sono

⁽⁵⁾ Le microscopie e le diffrattometrie elettroniche sono state eseguite da uno di noi (F. V.), durante uno «stage di due mesi a Parigi nella primavera del 1962, presso alcuni laboratori francesi, usufruendo di una borsa viaggio OECE, tramite il CNR, cui va la riconoscenza dell'interessato; un sentito ringraziamento anche a Mr Mering dell'Institut de Recherche Chimique Appliquée, Mme Oberlin del Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie alla Sorbonne e Mr Tchoubar del Laboratoire de Synthèse Atomique per la collaborazione cordiale.

tubi piuttosto spessi, tozzi, parzialmente srotolati e liste non molto allungate a contorni irregolari (Tav. I, A, C, D, E); molto rare sono fibre con piccolo diametro e molto allungate, di aspetto aghiforme (indicata con freccia nella Tav. I, A). Pure abbondanti sono invece forme appiattite, molto sottili ed irregolari, che talvolta presentano bordi incurvati (vedi Tav. I, B).

Assai interessante è risultato lo studio mediante *diffrattometria elettronica* delle particelle con differente morfologia.

Si è usata la tecnica della membrana supporto di carbonio (per particolari vedi Magnan 1961, p. 429-433) ed un microscopio elettronico OPL adattato per la diffrattometria elettronica, ossia con possibilità di messa a fuoco diretta del preparato sul piano del microdiaframma ($\varnothing = 0,7 \mu$), vale a dire mettendo a fuoco la lente intermedia sul piano focale dell'obiettivo. Come standard di taratura si sono usati diagrammi di polvere di oro e di cristalli singoli di ematite. Tempo di posa 30^s, alla fine della posa si è tolto per 1^s lo specchio schermante il fascio diretto di elettroni per poter ottenere anche la macchia centrale del diffrattogramma.

Le misure sono state fatte utilizzando un densitometro tipo Nonius, il cui meccanismo di spostamento orizzontale-verticale del film permette una precisione dell'ordine di 1/100 mm; ciò permette una maggiore precisione in confronto del metodo abitualmente usato finora e consistente nell'ingrandire 5-10 volte il diffrattogramma, eseguendo poi con carta millimetrata le misure.

Fig. 3. — *Diffrattogrammi ai raggi X.* →

- A) Lizardite di Kennack Sands (Midgley, 1951), impura per talco (diffrattogramma eseguito da Veniale presso il Soil Survey Institute di Wageningen, Olanda, su di un campione gentilmente fornito da H. W. van der Marel).
- B) Lizardite di S. Margherita Staffora, Appennino Pavese (Veniale, 1962 b).
- C) Lizardite dell'Impruneta, Firenze.
- D) Lizardite (Yang, 1961).
- E₁ - E₂) « Bastite » e massa di fondo con struttura a maglie della serpentina « bastitica », rispettivamente; Polmailly, Glen Urquhart (Francis, 1956). Questa « bastite » è stata classificata come lizardite da Whittaker-Zussman (1956).

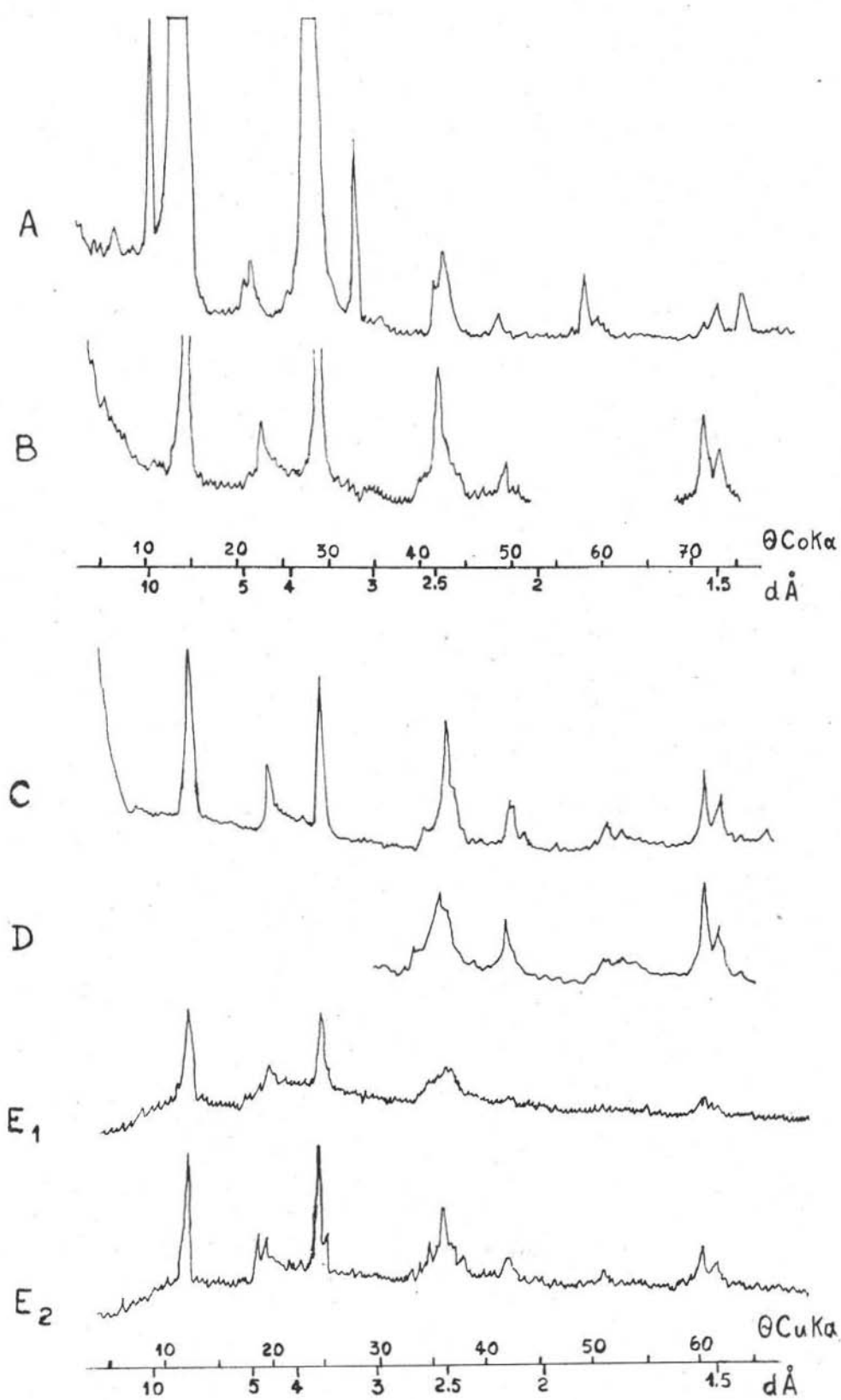


Fig. 3.

TABELLA III

Dati del diffrattogramma di polveri della lizardite dell' Impruneta

hkl	d_{hkl}	Minerali corrispondenti
002	7.35	lizardite, orto-clinocrisotilo
020	4.63	valore più tipico della lizardite (crisotilo 4.56-4.58 Å)
022	3.92	lizardite + (clinocrisotilo)
004	3.65	lizardite, orto-clinocrisotilo
130	2.662	lizardite, clino-ortocrisotilo
202 ⁺	2.500	lizardite, ortocrisotilo
(202)*	2.452	clinocrisotilo
204 ⁺	2.150	lizardite
(204)*	2.102	clinocrisotilo
205 ⁺	1.960	lizardite ortocrisotilo
206 ⁺	1.797	lizardite
(206)*	1.743	clinocrisotilo
060	1.537	lizardite
208 ⁺	1.505	lizardite
0010	1.463	lizardite, orto-clinocrisotilo
064	1.414	lizardite
400	1.328	lizardite
402 ⁺	1.310	lizardite-clinocrisotilo

⁺) $\beta = 90^\circ$ (dove non è indicato significa che le posizioni delle riflessioni

*) $\beta \sim 93^\circ$ non sono influenzate dal valore di β).

Per facilitare il confronto con i dati riportati in bibliografia gli indici dei riflessi sono riferiti ad una cella con c raddoppiato, cosicchè le riflessioni con l dispari non compaiono.

Per le intensità relative si rimanda al diffrattogramma tracciato in fig. 3.

Le diffrattometrie eseguite sono riportate nelle Tav. II e III, dove a sinistra si hanno i diffrattogrammi originali ed a destra gli stessi diagrammi schematizzati unicamente per quanto riguarda numero e posizione delle riflessioni osservate, senza tener alcun conto delle intensità relative; nel piccolo cerchio, che rappresenta in scala naturale l'area isolata col microdiaframma (a 36.000 ingr.), si ha la parte dei cristalli singoli corrispondente al diffrattogramma elettronico. Per le particelle piatte di lizardite non si è riportato il diagramma schematizzato in quanto quello reale ottenuto è molto chiaro (Tav. III, B).

L'interpretazione dei diffrattogrammi elettronici ottenuti è stata fatta sulla base del lavoro fondamentale di Zussman-Brindley-Comer (1957).

I diffrattogrammi di diffrazione elettronica delle particelle tubulari assomigliano a quello di tipo cristallo rotante ottenuti ai raggi X quando il fascio incidente è normale all'asse delle fibre con le riflessioni distribuite su stratolinee.

Il diffrattogramma delle fibre sottili aghiformi (Tav. II, A_{1-2}) è da riferire a crisotilo monoclinico, poichè le macchie hOl nelle stratolinee di ordine 2 (in generi pari) sono raggruppate in paia intorno alle intersezioni del reticolato ortogonale; le fibre più grosse (Tav. II, B_{1-2}) danno invece un diffrattogramma riferibile al crisotilo rombico; in quanto le macchie di ogni stratolinea giacciono sulle intersezioni di un reticolato rombico.

Si è parlato di fibre in ambedue i casi perchè le caratteristiche dei diffrattogrammi indicano che si è in presenza di un reticolato cilindrico ⁽⁶⁾. Infatti mancano riflessioni di tipo hkl e Okh e nella stratolinea equatoriale sono presenti tanto le macchie $00l$ che $Ok0$, cosa che implica un disordine di orientazione intorno all'asse secondo il quale sono allungate le fibre; ciò è dovuto appunto allo spostamento reciproco degli strati strutturali silice-brucite lungo l'asse b del reticolo cilindrico.

Per inciso si può anticipare qui che le distanze tra le stratolinee hanno permesso di calcolare un parametro reticolare di 5,23₆ e 5,24₃ Å, rispettivamente per l'asse delle fibre monocline e rombliche, il che significa che esse sono allungate secondo a .

⁽⁶⁾ Per un'analisi dettagliata, sia teorica che sperimentale, degli effetti di diffrazione dovuti a reticoli con forma cilindrica e per i dati sulla struttura delle varie forme di crisotilo si rimanda alle pubblicazioni di Jagodzinski-Kunze (1954) Kunze (1956) e Whittaker (1954, 1955, 1956, 1957).

Nelle stratolinee di ordine dispari i riflessi hkO non possono essere definiti con precisione, dato che si hanno solo delle strie e non delle macchie puntiformi; questo fatto sta ad indicare che esiste un completo disordine nella traslazione secondo b .

Non molto preciso ed indicativo è lo studio delle intensità relative delle macchie, perchè la distribuzione dell'intensità di alcune riflessioni, specie di quelle diffuse, è influenzata dal diametro delle fibre, come conseguenza di « orientazioni anormali » dovute a disposizione spirale, elicoidale degli strati strutturali oppure anche a cilindri incompleti.

Un po' più singolare è l'aspetto dei diffrattogrammi di particelle ad abito listiforme o di tubi srotolati e sfrangiati (Tav. III, A_{1-2}) dove predomina una disposizione delle macchie secondo un reticolato ortogonale, anche se, come nel caso della stratolinea di ordine $\bar{4}$, si notano appaiamenti. Ma la caratteristica più saliente è che nelle stratolinee di ordine dispari le riflessioni sono puntiformi ben definite, seppure raggruppate, e non più come bande striate. La presenza quindi di riflessi hkl indica un reticolo non più cilindrico, bensì listiforme appiattito. Tuttavia la presenza di macchie OkO e OOl nella stratolinea di ordine zero mette in evidenza anche l'esistenza di unità strutturali più piccole con diversa orientazione intorno all'asse delle fibre.

Tipico della lizardite è invece il diffrattogramma delle singole lamelle appiattite molto sottili (Tav. III, B), con disposizione esagonale delle macchie.

Dai diagrammi di diffrazione elettronica sono state calcolate le dimensioni reticolari, che sono risultate (in Å):

erisotilo monoclino: $a = 5,23_6$; $b = 9,12_9$; $c = 14,44_9$; $\beta = 93^\circ 04'$ (⁷)

» rombico : $5,24_8$ $9,12_9$ $14,52_8$

lizardite : $5,23_6$ $9,16_8$

Esse sono leggermente inferiori a quelle determinate sulla base del diffrattogramma ai raggi X, ma comunque in buon accordo con esse.

Considerazioni conclusive

Non è qui il caso di riprendere la discussione sulle relazioni cristallografico-morfologiche già ampiamente riportata in una precedente

(⁷) Poichè le riflessioni nelle stratolinee di ordine pari includono quelle di tipo hOl con l dispari, la cella elementare risulta raddoppiata secondo c .

pubblicazione su di un minerale lizarditico della formazione ofiolitica dell'appennino pavese (Veniale, 1962 b), alla quale si rimanda anche per la bibliografia riportata.

Giova però mettere in risalto alcune considerazioni, specie per quanto riguarda la possibile genesi del minerale dell'Impruneta.

Le particelle che presentano una sicura morfologia tubulare e che danno diffrattogrammi elettronici chiaramente interpretabili sono risultate essere crisotilo monoclinico, le più fini aghiformi, e rombico le più grosse tozze, con asse delle fibre concidente con a . E' da segnalare però a questo proposito che durante lo studio sistematico dei numerosi diffrattogrammi eseguiti, in alcuni di essi lungo l'asse delle fibre le distanze fra stratolinee sono tali per cui risulta un periodo reticolare di $\sim 16,8 \text{ \AA}$ ⁽⁸⁾; un parametro simile è stato determinato da Chapman-Zussman (1959) per certi campioni di pierolite. Tale varietà fibrosa dell'antigorite avrebbe quindi un superperiodo lungo l'asse b che coincide in questo caso con l'allungamento dei tubuli.

Le particelle con morfologia piatta danno invece dei diffrattogrammi con disposizione esagonale ben definita delle macchie, tipici della varietà lizardite con una sola unità strutturale nella cella elementare; non sono stati ottenuti in nessun caso diffrattogrammi con macchie riunite in gruppi disposti intorno ai punti del reticolo reciproco di un reticolato rettangolare non multiplo, come si ha invece per l'antigorite ad indicare la sovrapposizione di una periodicità superstrutturale lungo a^* .

Risulta evidente che le forme srotolate derivano da quelle cilindriche più perfette ed anche la lizardite piatta, che presenta talora bordi ancora parzialmente arrotolati, può essere supposta come lo stadio ultimo di disfacimento delle fibre di crisotilo.

Sulle condizioni che possono avere causato tali variazioni morfologico-strutturali, il ruolo più importante è giocato da fattori chimico-fisici come variazioni di composizione (introduzione di Al e Fe^{3+} nel reticolo) e tipo di pressioni subite dalla roccia. Bisogna ricordare che Hess-Smith-Dengo (1952) hanno formulato l'ipotesi di una possibile

⁽⁸⁾ Uno studio dettagliato di tali diffrattogrammi è in corso da parte di Veniale in collaborazione con Mme Oberlin e Mr Tchoubar (Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie alla Sorbonne e Laboratoire de Synthèse Atomique, Ivry Seine - Francia e con il Prof. Brindley (Department of Ceramic Technology, Penn, State University - U.S.A.).

trasformazione del crisotilo tubulare in antigorite piatta sotto condizioni dinamotermiche di « stress », Riordon (1955) ha potuto stabilire che durante lo stadio iniziale dei processi di serpentizzazione di rocce ultrabasiche si ha una fase pseudomorfa (serpofite?) e che il primo minerale a struttura cristallina è rappresentato da picrolite, la quale successivamente si trasforma in asbesto.

Interessante è pure la constatazione confermate le conclusioni di Whittaker-Zussman (1956) e Zussman-Brindley-Comer (1957), che il serpentino con forma piatta non è da attribuirsi sempre ed unicamente ad antigorite, poichè la lizardite ha pure tale morfologia; l'antigorite è il termine con superstruttura e la lizardite quello con una sola unità strutturale della cella elementare.

Solo un accurato esame mediante microdiffrattometria elettronica di particelle singole può permettere una esatta definizione delle specie (varietà) mineralogiche presenti nella matrice e tra le fibre di miscele di minerali del gruppo del serpentino, specialmente nelle cosiddette strutture « bastitiche » riferite di solito ad una composizione prevalentemente antirogitica.

Un sentito e cordiale ringraziamento al Prof. Mazzi per la discussione e revisione dei risultati e per le delucidazioni avute nell'interpretazione dei diffrattogrammi elettronici.

*Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica Università di Pavia,
Settembre 1962.*

BIBLIOGRAFIA

- ARUJA E. (1945) *Miner. Mag.* 27, 65.
BATES T. F. (1959) *Amer. Miner.* 44, 78.
BRINDLEY G. W. (1954) 2^a Conf. Clays, 354.
BRINDLEY G. W., COMER J. J. (1958) *Acta Cryst.* 11, 99.
BRINDLEY G. W., KNORRING O. (1954) *Amer. Miner.* 39, 794.
BRINDLEY G. W., ZUSSMAN J. (1959) *Amer. Miner.* 44, 185.
BROWN G. (1961) *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals.* Miner. Soc. London.
CHAPMAN J. A., ZUSSMAN J. (1959) *Acta Cryst.* 12, 550.
FRANCIS G. H. (1956) *Amer. J. Sci.* 254, 201.
FRIPIAT J. J. (1960) *Bull. Groupe Franç. Argiles*, 12, 25.
GILLERY F. H. (1959) *Amer. Miner.* 44, 143.
GRUNER J. W. (1937) *Amer. Miner.* 22, 97.

- HESS H. H., SMITH R. J., DENGU G. (1952) *Amer. Miner.* 37, 68.
JAGODZINSKI H., KUNZE G. (1954) *N. Jb. Miner. Mh.* 95, 113, 137.
KALOUSEK G. L., MUTTART L. E. (1957) *Amer. Miner.* 42, 1.
KIEFER C. (1957) *Bull. Soc. Franç. Ceram.* 37, 73.
KOURIMSKY J., SATAVA J. (1954) *Sbornik Narodniho Musea Praze*, 10 B, no. 4.
KUNZE G. (1956) *Acta Cryst.* 9, 841, 847.
— (1959) *Zeitschr. Krist.* 111, 190.
— (1961) *Fortschr. Miner.* 39, 206.
MAGNAN C. (1961) *Traité de microscopie électronique*. Hermann, Paris.
MARTINEZ E. (1961) *Amer. Miner.* 46, 901.
MACCONNELL D. (1951) *Clay Miner. Bull.* 1, 178.
MIDGLEY H. G. (1951) *Miner. Mag.* 29, 526.
NAGY B., FAUST G. T. (1956) *Amer. Miner.* 41, 817.
OLSEN E. J. (1961) *Amer. Miner.* 46, 434.
ONSAGER L. (1952) p. 281-282 in ROBINSON K., SHAW E. R. S. (1952) *Brit. Jour. App. Phys.* 3, 277.
PADUROW N. N. (1950) *Acta Cryst.* 3, 204.
RIORDON P. H. (1955) *Econ. Geol.* 50, 67.
SELFRIDGE G. C. (1946) *Amer. Miner.* 31, 463.
STUBICAN V., ROY R. (1961 a) *Zeitschr. Krist.* 115, 200.
— (1961 b) *Amer. Miner.* 46, 32.
TUDDENHAM W. M., LYON R. J. P. (1959) *Anal. Chem.* 31, 377.
VENIALE F. (1962 a) *Rend. S. M. I.* 18, 277.
— (1962 b) *Per Miner.* 31, in stampa.
WARREN B. E., BRAGG W. L. (1930) *Zeitschr. Krist.* 76, 201.
WHITTAKER E. J. W. (1951) *Acta Cryst.* 4, 187.
— (1952) *idem*, 5, 143.
— (1953) *idem*, 6, 747.
— (1954) *idem*, 7, 827.
— (1955) *idem*, 8, 261, 265, 571, 726.
— (1956) *idem*, 9, 855, 862, 865.
— (1957) *idem*, 11, 149.
WHITTAKER E. J. W., ZUSSMAN J. (1956) *Miner. Mag.* 31, 107.
— (1958) *Amer. Miner.* 43, 917.
YANG J. C. (1961) *Amer. Miner.* 46, 748.
ZUSSMAN J. (1954) *Miner. Mag.* 30, 498.
— (1956 a) *Amer. Miner.* 41, 148.
— (1956 b) 4^a Conf. Clays, 80.
ZUSSMAN J., BRINDLEY G. W. (1957) *Amer. Miner.* 42, 666.
ZUSSMAN J., BRINDLEY G. W., COMER J. J. (1957) *Amer. Miner.* 42, 133.

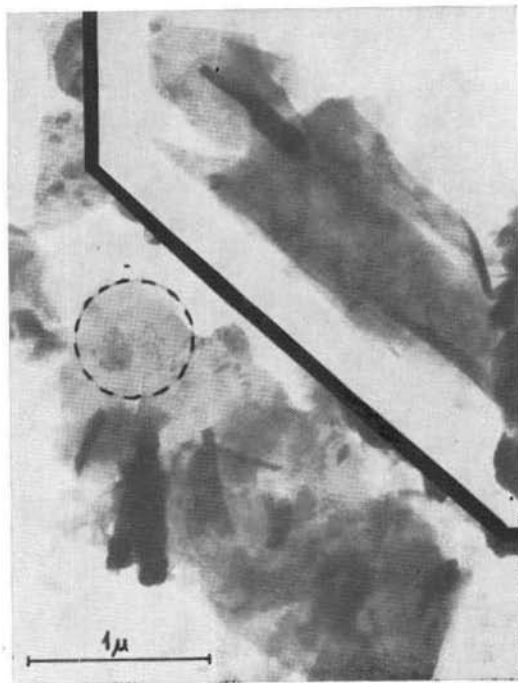
SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

TAVOLA I. — *Microfoto al microscopio elettronico.*

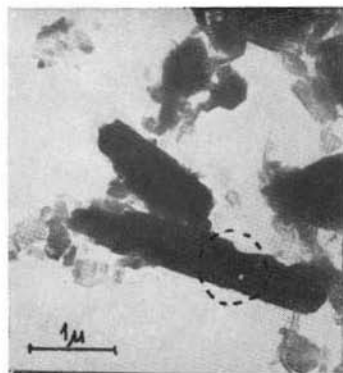
Vedi descrizione nel testo. Sono state tutte seguite a 11.350 ingr;
alcuni ingrandimenti maggiori sono stati ottenuti mediante la stampa.
I cerchi tratteggiati indicano le aree isolate per le diffrattometrie.



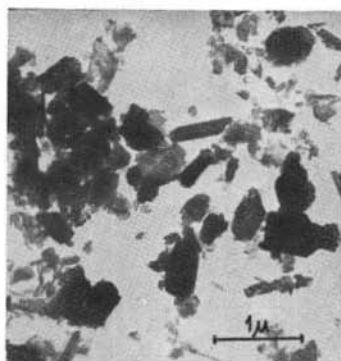
A



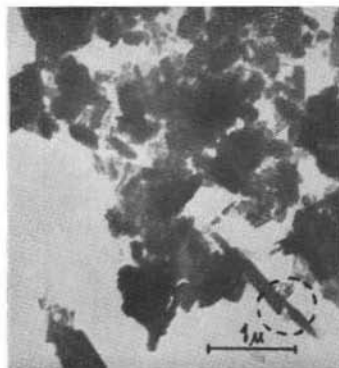
B



C



D



E

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA II

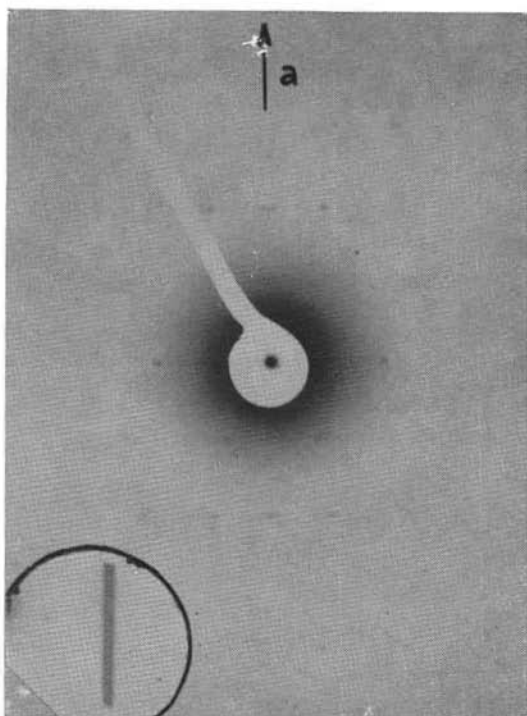
TAVOLA II. — *Diffraattometrie elettroniche.*

A₁ - Diffraattogramma di una fibra molto sottile ed allungata, sghiforme.

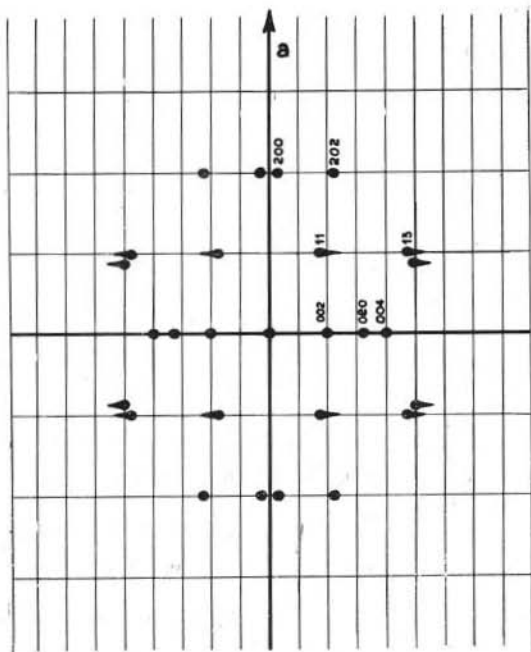
A₂ - Schema dello stesso.

B₁ - Diffraattogramma di una fibra grossolana, ancora ben definita.

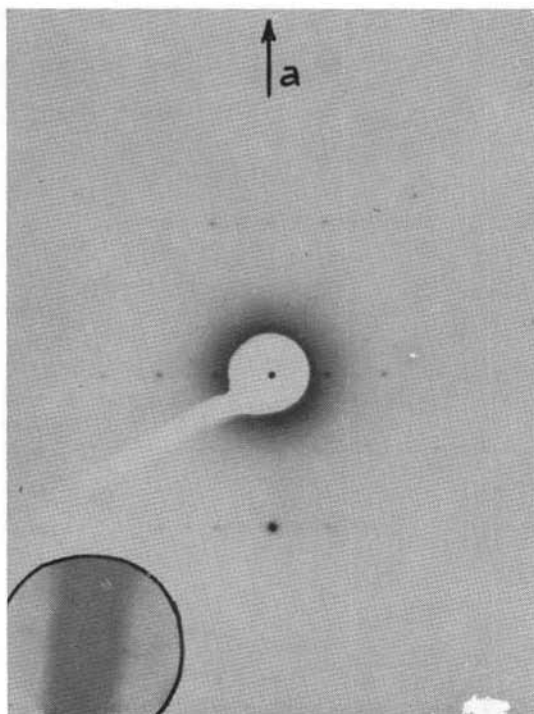
B₂ - Schema dello stesso.



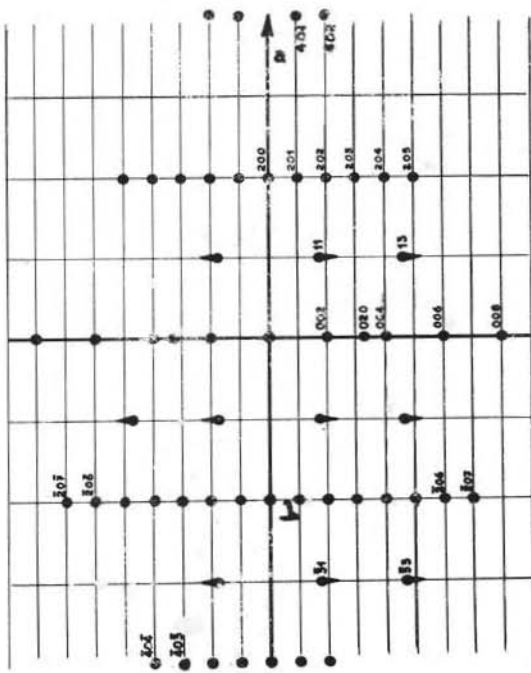
A₁



A₂



B₁



B₂

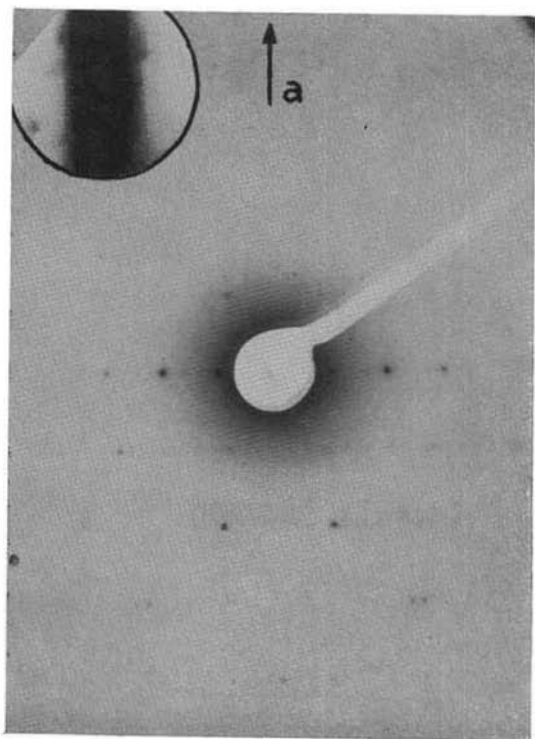
SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA III

TAVOLA III. — *Diffractions électroniques.*

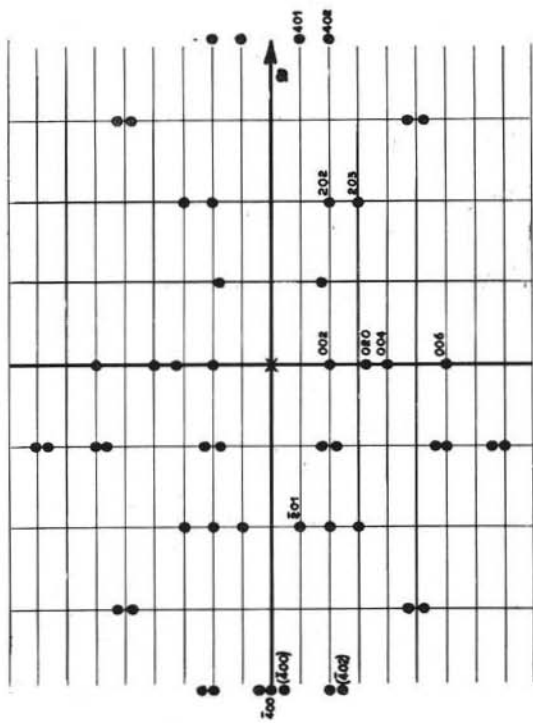
A₁ - Diffractionogramma di una particella listiforme, tozza e sfrangiata.

A₂ - Schema dello stesso.

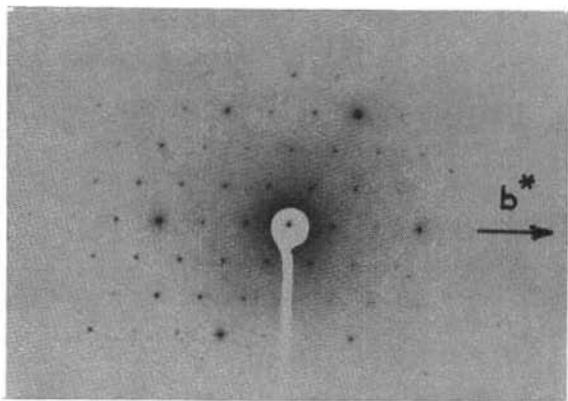
B - Diffractionogramma di una lamella piatta e sottile di lizardite.



A₁



A₂



B