

FERNANDO VENIALE

EFFETTO DELLE DIMENSIONI DELLE FIBRE
SUL COMPORTAMENTO ALL' A. T. D. DI UN MINERALE
DEL GRUPPO SERPENTINO

(varietà lizardite a morfologia fibrosa)

Riassunto. — E' stato studiato l' effetto delle dimensioni (lunghezza) delle fibre sul comportamento all' A. T. D. di un minerale del gruppo del serpentino, varietà lizardite con morfologia fibroso-listiforme. Si sono confermati i risultati di altri AA. per quanto riguarda la reazione di disidratazione strutturale: al diminuire delle dimensioni delle fibre si abbassa la temperatura del picco endotermico e si verificano due minimi quando la lunghezza delle fibre non è omogenea. D' altra parte, la temperatura della reazione esotermica, dovuta alla ricostituzione del reticolo con formazione di forsterite/olivina, risulta pure abbassata in modo sensibile e tale variazione ha andamento continuo in funzione delle dimensioni delle fibre (almeno per gli ordini di grandezza qui studiati); questi fatti non sono in accordo con i risultati di altre recenti ricerche (vedi discussione). Vengono fatte alcune considerazioni preliminari sulle condizioni ed i processi di trasformazione in forsterite (o olivina) dei minerali del gruppo del serpentino dopo la disidratazione dello strato brucitico.

Summary. — The effect of fiber size (length) on the d. t. a. behaviour of a serpentine mineral (lizardite variety with tubular-lath morphology) has been investigated. The results of other authors with regard to the dehydroxilation reaction were confirmed: decreasing the fiber size decreases the temperature of the endothermic peak and there are two minima when the fiber length distribution is not homogeneous. On the other hand, the temperature of the exothermic reaction of reconstitution (formation of forsterite/olivine) is also appreciably decreased and the change is continuous as function of the fiber size (at least as for the dimension range concerned in this study); these facts are not in agreement with the results of recent investigations (see discussion). Some preliminary considerations are deduced about the conditions and processes of transformation into forsterite (or olivine) of the serpentine minerals after the dehydration of the brucite layer.

Introduzione.

Nel corso di ricerche condotte ⁽¹⁾ sui prodotti di trasformazione di rocce serpentinitiche, appartenenti alla formazione ofiolitica dell'Appennino Pavese, si era già notato il comportamento singolare all' A.T.D. di un serpentino, costituito prevalentemente dalla varietà lizardite (Veniale, 1962, b).

Una recente pubblicazione (Martinez, 1961), riguardante l'effetto delle dimensioni delle particelle sulle proprietà termiche di minerali del gruppo del serpentino, ha costituito lo spunto per rendere noti, in modo dettagliato, i risultati ottenuti con il minerale di S. Margherita Staffora. Tali risultati non concordano completamente con i dati riportati nel citato lavoro di Martinez e possono portare un ulteriore contributo alla risoluzione di quelle incertezze che ancora sussistono sul comportamento termico dei minerali del gruppo del serpentino.

Caratteristiche delle curve di A. T. D. del minerale serpentinoso (varietà lizardite) di S. Margherita Staffora, in funzione delle diverse dimensioni delle fibre - I materiali sono stati analizzati con l'apparecchio di De Bruyn (1954) in dotazione presso il Soil Mechanics Laboratory di Delft; le termocoppie sono di Pt-Pt/Rh ed il loro potenziale viene amplificato prima di essere registrato con un recorder Brown. Attraverso il pozzetto viene fatto passare un flusso di azoto alla pressione di 0,01 mm. Hg per evitare che reazioni esotermiche di ossidazione possano mascherare reazioni dovute ai materiali esaminati. Le termocoppie sono disposte fuori dal campione, anzichè nell'interno, secondo il principio di Boersma (1955). Il blocco portacampioni è di nichel; il rapporto di riscaldamento è stato di 10°C per min'. Come inerte termico è stata impiegata allumina cristallina, specialmente preparata per de-

(¹) Le ricerche sono state eseguite in Olanda nell'estate del 1961 durante un soggiorno di circa tre mesi presso l'Institute for Soil Survey di Wageningen, il Soil Mechanics Laboratory di Delft ed il Laboratory for Microscopic Research della Philips in Eindhoven, grazie ad una borsa dell'International Agricultural Centre dell'Università di Wageningen, cui va la mia riconoscenza. Desidero porre in risalto quanto ha fatto per me il Dr. H. W. van der Marel, cui rivolgo il mio più vivo ringraziamento per la collaborazione ed i suggerimenti che mi ha prestato durante la mia permanenza presso i laboratori da lui diretti.

terminazioni di carbonio, libera da alcali superficiali e con dimensioni < 60 mesh.

La curva n. 1 (fig. 1) si riferisce alla roccia serpentinitica naturale, costituita prevalentemente dalla varietà lizardite, macinata in modo non intenso, da cui sono state separate fibre di lunghezza $> 10 \mu$ (vedi microfoto al microscopio elettronico n. 1, Tav. I); essa è caratteristica

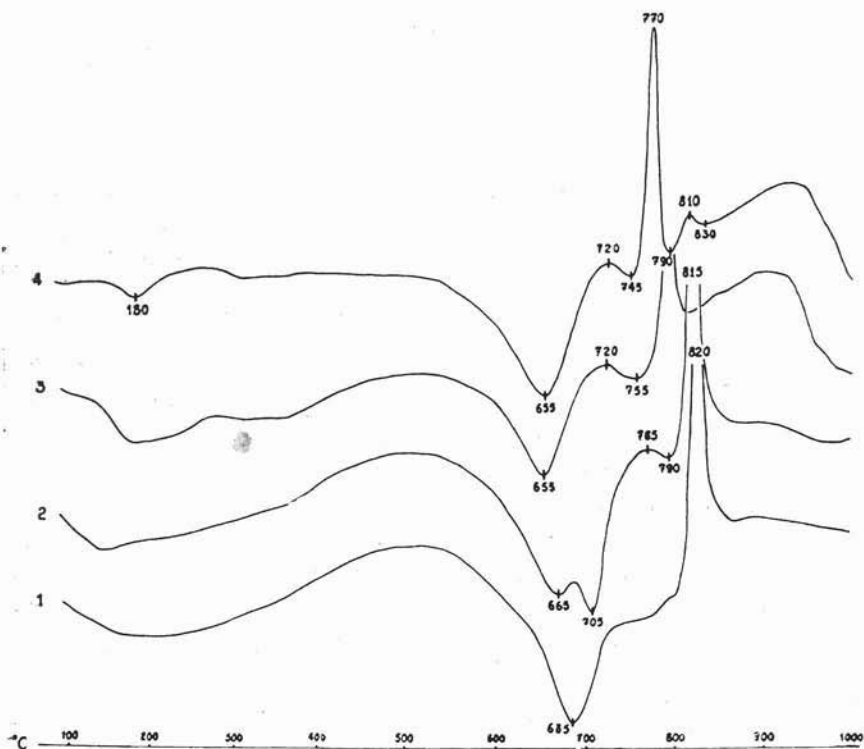


Fig. 1. — Curve di ATD della lizardite di S. Margherita Staffora con fibre di diverse dimensioni.

Curva n.	Dimensioni (lunghezza) in μ	Caratteristiche del materiale
1	> 10	Serpentinite massiva macinata
2	2 — 3 e 1 — $\frac{1}{2}$ o inferiori	Fibre separate da strati del suolo derivato dall'alterazione della roccia serpentinitica
3	1 — $\frac{1}{2}$	idem
4	$< \frac{1}{2}$	idem

di un minerale tipo crisotilo ⁽²⁾ ricco di magnesio, presentando un ampio ma non ben definito picco endotermico a bassa temperatura ⁽³⁾ ed un altro marcato picco endotermico (principale) con un minimo a 685°C, cui segue una reazione esotermica con massimo a 820°C, la quale nel termogramma risulta ad andamento molto intenso ed acuminato.

La curva n. 2 (fig. 1) è invece relativa, come del resto le curve n. 3 e n. 4 della stessa figura, a fibre isolate dai vari livelli del suolo derivati dalla trasformazione della massa serpentinitica (vedi Veniale, 1962, a); come si vede anche dalle microfoto n. 2, a - 2, b eseguite al microscopio elettronico (Tav. I) il materiale della curva n. 2 è costituito da fibre che, per quanto riguarda le dimensioni (lunghezza), sono in linea di massima riferibili a due gruppi: 2-3 μ e 1-1/2 μ o inferiori. L'andamento della curva termodifferenziale presenta ancora un ampio e non ben definito picco endotermico a bassa temperatura; il fatto più rimarchevole è lo sdoppiamento del picco endotermico principale con due minimi a 665°C e 705°C, rispettivamente. Si nota inoltre, appena accennato, un picco endotermico a 790°C, precedente l'intenso ed acuto picco esotermico, il cui massimo si ha ad una temperatura di 815°C, vale a dire un valore lievemente più basso rispetto a quello verificato per fibre con lunghezza > 10 μ .

Le curve n. 3 e n. 4 (fig. 1) si riferiscono a materiali in cui le fibre sono molto piccole, 1-1/2 μ e < 1/2 μ rispettivamente. Il loro andamento è piuttosto analogo: le reazioni endotermiche principali hanno il minimo spostato a 655°C, mentre il picco esotermico si verifica a 790°C e 770°C, rispettivamente. In ambedue le curve si possono notare deboli reazioni endotermiche, che precedono l'intenso ed acuto picco esotermico, con minimi a 755°C per la curva n. 3 e 745°C per la curva n. 4. Di non chiara interpretazione è l'andamento di queste curve dopo gli 850°C.

A dire il vero la curva n. 4 è un po' più complicata: il picco endotermico a bassa temperatura, quantunque di lieve entità, lascia ben

⁽²⁾ Sulla base delle curve di ATD non è possibile una esatta distinzione fra i minerali del gruppo del serpentino, se non unicamente fra crisotilo ed antigorite (Kourimsky-Satava, 1954; Nagy-Faust, 1956; Kalousek-Muttart, 1957), poichè le proprietà termiche delle altre varietà (Whittaker-Zussman, 1956) sembrano essere intermedie fra quelle di questi due minerali.

⁽³⁾ Imputabile verosimilmente anche alla presenza di serpofite amorfo-eripato-cristallina, riconosciuta microscopicamente (Veniale, 1962, b).

definire un minimo a 180°C, seguito da un lieve flesso tra 320-360°C imputabile molto verosimilmente ad ossidi idrati di ferro. Interessante è l'andamento della curva dopo il picco endotermico principale a 655°C; si individuano picchi con la sequenza: Ex 720°C - End 745°C - Ex 770°C - End 790°C - Ex 810°C - End 830°C. L'interpretazione più verosimile è che si tratti della sovrapposizione dell'intenso picco esotermico della lizardite, spostato a questo valore più basso per le diminuite dimensioni dei tubuli, ad un picco endotermico pertinente al componente cloritico del minerale a strati misti «swelling» clorite-saponite (Veniale, 1962, a), con inizio della reazione a 720°C e fine ad 810°C; la presenza del minerale interstratificato, per altro molto subordinata, si presume già anche dalla forma del picco endotermico a 180°C, imputabile al componente saponite, come anche l'altra debole reazione endotermica con minimo a 830°C. Del resto anche nella microfoto n. 4 (Tav. I) eseguita al microscopio elettronico si riconosce la presenza del minerale a strati misti con morfologia lamellare piatta.

Discussione.

Per quanto riguarda le cloriti una prima ricerca sistematica sulle modificazioni di forma e posizione dei picchi in curve di A. T. D. causate dal variare delle dimensioni delle particelle si deve a Sabatier (1950); tali risultati sono stati in parte avvalorati da Martin (1955), sebbene egli attribuisca maggior importanza alla composizione, particolarmente al contenuto di Fe^{3+} , che non alle dimensioni dei cristalli.

Nel capitolo della monografia sull'A. T. D. di Mackenzie (1957) relativo ai minerali del gruppo del serpentino Caillère-Henin fanno analoghe considerazioni; in un lavoro successivo gli stessi AA. (Caillère-Henin, 1960), considerando l'influenza preponderante dei cationi ottaedrici (4) e basandosi sui dati sperimentali relativi ad alcune varietà di cloriti fra le più tipiche, hanno anche fornito un metodo di calcolo che permette di stabilire la natura e la distribuzione relativa di tali ioni sulla base del valore della temperatura del picco endotermico.

(4) Nei foglietti ad organizzazione ottaedrica, il tipo triottaedrico con $6Mg^{2+}$ è più stabile del tipo diottaedrico con $4Al^{3+}$, quindi la temperatura di disidratazione si abbassa meno.

Kiefer (1957), mettendo l'accento sulle condizioni di struttura-tesitura, ha confermato l'influenza del grado di freschezza o di alterazione sulla presenza, posizione ed intensità del picco esotermico in curve di A. T. D. di antigoriti; materiali in cristalli apparentemente con dimensioni ben sviluppate, ma che all'esame microscopico sono risultati aggregati microcristallini, hanno un comportamento del tutto simile a materiali più alterati o con dimensioni più piccole delle particelle, presentando un picco esotermico anche intenso, che in certe antigoriti fresche può invece essere assente.

A questo proposito sono indicative due curve di A. T. D. dell'antigorite della Val Antigorio riportate in letteratura e riprodotte nella fig. 2 unitamente ad un altro termogramma di antigorite della tipica località ⁽⁵⁾ eseguito da chi scrive. La curva da me ottenuta è molto simile a quella di Caillère-Henin, di significativo avendosi solo una lieve differenza nel valore della temperatura corrispondente al massimo del picco esotermico, variabilità che, come si vedrà oltre, rientra però nel rango ammesso da alcuni AA. (Kourimsky-Satava, 1954) per le antigoriti. La curva riportata da Nagy-Faust è nettamente diversa, con uno spostamento del minimo della reazione endotermica a 802°C ed assenza della reazione esotermica.

Non sembra quindi possibile una distinzione fra termini a morfologia piatta (antigorite) e termini con forma fibroso-tubulare (erisotilo) basata unicamente sulla presenza o meno del picco corrispondente alla reazione esotermica, come proposto da Nagy-Faust (1956). La presenza e l'intensità di tale picco sono influenzate da altri fattori, come dimensioni delle particelle, grado di freschezza o alterazione, composizione chimica (sostituzioni isomorfe), più che dalla relativa distribuzione delle due varietà con morfologia diversa nella composizione mineralogica di miscele di esse.

Già Nagy-Bates (1952) avevano notato che i termini con morfologia diversa presentano un differente comportamento ai trattamenti termici e chimici; il crisotilo fibroso è meno stabile dell'antigorite a causa della tensione che esiste nella struttura tubulare.

⁽⁵⁾ Ringrazio il Prof. Roggiani di Domodossola che mi ha gentilmente fatto omaggio del campione di antigorite della Val Antigorio, appartenente alla sua collezione personale, da me utilizzato.

Al diminuire delle dimensioni dei cristalli si nota una tendenza, per reazioni ad andamento progressivo entro un certo intervallo di temperatura, a divenire più veloci ed intense, quasi brutali, come se le modificazioni provocate dalla degradazione naturale o meccanica (dislocazioni interne, fessurazioni, sfaldature, rottura di legami tra i vari

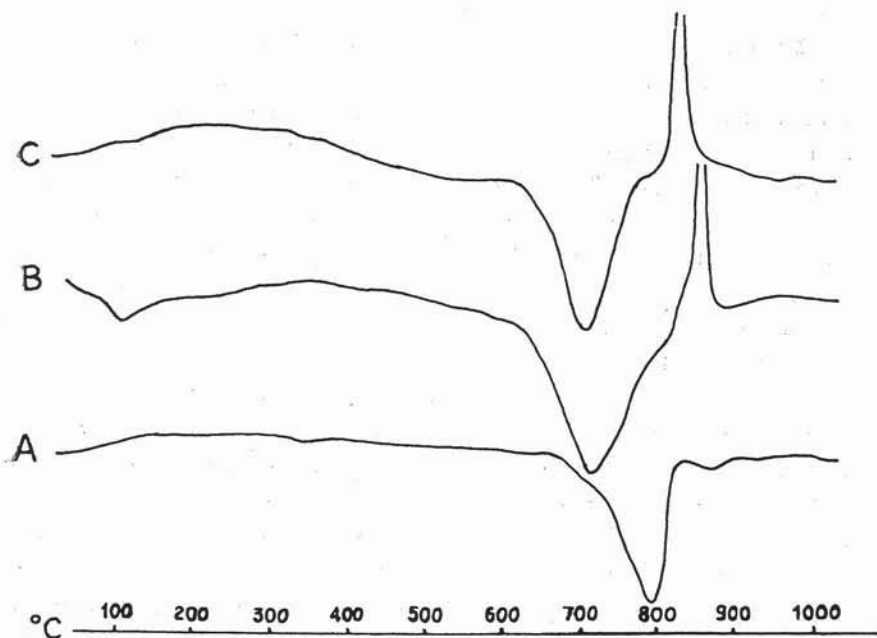


Fig. 2. — Curve di A. T. D. dell' antigorite di Antigorio.

A) da Nagy-Faust (1956).

B) da Caillère-Henin (in Mackenzie, 1957: fig. VIII, 5, A - pag. 222).

C) Veniale.

strati, ecc.) mettersero i costituenti del reticolo in uno stato metastabile più reattivo.

Un tentativo di stabilire la possibilità di individuare i due termini antigorite e crisotilo o loro miscele, unicamente sulla base dei dati di A. T. D., era già stato compiuto da Kourimsky-Satava (1954); essi avevano ammesso variazioni solo entro certi ranghi del minimo della reazione di disidratazione (endotermica) e del massimo della reazione di formazione della forsterite (esotermica), restando però sempre distinti i campi di variabilità per il crisotilo e l' antigorite, come si può vedere

dallo schema qui sotto riportato, dedotto dai valori determinati dai citati AA.:

picco endotermico: crisotilo 680-700°C; antigorite 780-800°C;
» esotermico : » 800-810°C; » 820-840°C.

Ma già Kiefer (1957), lavorando su particelle con dimensioni variabili tra 0,1-20 μ , aveva potuto stabilire per l'antigorite che la reazione endotermica può assumere valori della temperatura corrispondente al minimo del picco variabili tra 665-770°C e che la reazione esotermica può avere il suo massimo spostato anche fino a 790°C; sono questi risultati che dimostrano come i campi di variabilità corrispondenti ad antigorite e crisotilo possono venire a sovrapporsi, togliendo quindi ogni valore diagnostico ai dati di Kourimsky-Satava sopra riportati.

Pure i risultati da me ottenuti (fig. 1) per la varietà lizardite di S. Margherita Staffora, dove la distribuzione delle dimensioni delle fibre è paragonabile a quella dei materiali studiati da Kiefer, mettono in evidenza una variazione del massimo del picco esotermico da 820° a 770°C; ciò non concorda con i risultati di Martinez (1961), il quale ammette solo un aumento dell'intensità di tale picco come conseguenza del diminuire delle dimensioni delle fibre, ma non ha riscontrato spostamenti significativi dei valori della temperatura corrispondente al massimo del picco. Forse ciò può dipendere anche dal fatto che Martinez (vedi tab. II, pag. 904; loco citato) ha impiegato fibre che, in media, non raggiungono mai le minime dimensioni ⁽⁶⁾ dei materiali da me utilizzati in questo studio.

Resta inoltre da notare come nel minerale di S. Margherita Staffora (vedi fig. 1) i valori delle temperature corrispondenti al massimo dei picchi esotermici diminuiscono con andamento continuo relativamente alla variabilità (diminuzione) della lunghezza delle fibre, almeno nel rango impiegato in queste ricerche (da $> 10 \mu$ a $< \frac{1}{2} \mu$).

Questo fatto non concorda con le conclusioni di Kiefer (1957) per le antigoriti; egli sostiene esservi praticamente due zone di stabilità (reazione) distinte, l'una caratteristica dei minerali in grossi cristalli

⁽⁶⁾ A dire il vero nella tab. citata non viene riportata l'unità di misura in cui sono espresse le dimensioni delle fibre, però dagli ordini di grandezza definiti, si può verosimilmente dedurre che si tratti di valori in μ .

e l'altra per i minerali a dimensioni minute o in aggregati microcristallini, quantunque la degradazione sia progressiva.

In merito allo sdoppiamento della reazione endotermica, pure da me verificato, si vengono a confermare le conclusioni di Martinez (1961), che lo attribuisce ad una inomogeneità di distribuzione delle dimensioni delle fibre. Sec. Kiefer (1957) i foglietti di tipo brucitico e micaceo (flogopite) potrebbero disidratarsi separatamente, come del resto lascerebbe prevedere la loro struttura, anche se l'esperienza mostra che essi paiono perdere la loro acqua in un solo processo.

Come già detto, la presenza di un picco endotermico ben sviluppato è più tipica dei cristalli a grandi dimensioni, dove le reazioni sono progressive e quindi potrebbero venire a sovrapporsi dando un solo flesso nel termogramma; nel caso di particelle molto minute l'andamento delle reazioni di disidratazione viene accentuato anche in conseguenza dell'aumento dell'area specifica e dell'alterazione nella distribuzione delle energie di legame. Si renderebbe così facile l'allontanamento dei gruppi (OH) ed alcuni legami, solitamente rotti ad alte temperature in particelle con dimensioni maggiori, per materiali molto fini potrebbero venire rotti a temperature più basse, sicché i picchi delle reazioni corrispondenti risultano sdoppiati.

Non è da escludere l'influenza del grado di sostituzione, specie di Al e Fe^{3+} , nei vari foglietti strutturali sullo sdoppiamento delle reazioni di disidratazione dello strato ottaedrico e tetraedrico.

Numerosi sono i contributi ⁽⁷⁾ dati all'interpretazione dei processi che si verificano nei minerali del gruppo del serpentino per trattamento termico. Non sempre i dati concordano, però in linea schematica tali processi si possono riassumere in due fondamentali: un primo, espresso nel termogramma di A. T. D. dal picco endotermico, che provoca l'eliminazione dell'acqua di cristallizzazione e, poi un'altra reazione di natura esotermica, attribuita alla ricristallizzazione dei prodotti formati dopo il processo di disidratazione; quest'ultima dà luogo alla formazione di forsterite, o più in generale di olivina a seconda della composizione del materiale di partenza, e di altri minerali, come enstatite, clinoenstatite, ecc..

⁽⁷⁾ Per una completa bibliografia sull'argomento vedi letteratura citata da Caillère-Foex (1957), Brindley-Zussman (1957) e Martinez (1961).

Uno dei punti di maggior controversia è se la disidratazione degli strati con ossidrili provochi una distruzione completa del reticolo cristallino, con formazione di un materiale amorfo costituito da un insieme caotico di Mg, Fe, Si e O (Caillère-Foex, 1957; Brindley-Zussman, 1957; Martinez, 1961), oppure se la formazione di forsterite (olivina) inizi prima della fine dei processi di disidratazione e quindi sia più da riferire ad una trasformazione del reticolo (transizione) con ricostituzione di esso senza che se ne sia verificata prima una completa distruzione (Epprecht-Brandenberger, 1946; Mchedlov-Petrosyan, 1955; Caillère-Henin in Mackenzie, 1957).

La letteratura riporta dati molto variabili circa le temperature delle reazioni e trasformazioni che avvengono nei minerali di questo gruppo al trattamento termico; alcuni tra i più significativi sono riassunti nella tab. I.

Anche Pundsack (1955) aveva già notato la formazione di forsterite al di sotto di 800°C. A questa temperatura si è riscontrata (Woodroffe, 1956), mediante determinazioni termogravimetriche, una piccola perdita di peso al riscaldamento, che si verifica ancora in materiali macinati in modo molto spinto (Martinez, 1961); questa cosiddetta « acqua di alta temperatura » non è ancora stata chiaramente interpretata e secondo Kalousek-Muttart (1957) potrebbe essere quella in posizione tetraedrica [$(H^+)_4$ al posto di Si^{4+}], che le formule strutturali calcolate dai dati delle analisi chimiche indicano come l'unico sostituito nello strato siliceo dei termini con morfologia tubulare (Bates, 1959). Non è da sottovalutare, a questo proposito, l'importanza che potrebbe assumere l'acqua che tappa le terminazioni dei tubi di crisotilo (Young-Healey, 1954) o il materiale amorfo che circonda alcune fibre come messo in evidenza dagli studi morfologici al microscopio elettronico di Bates (1958) e Comer (1959).

Sempre a proposito della questione del perchè certi minerali del gruppo del serpentino mostrano un picco esotermico ed altri no, Caillère-Henin (in Mackenzie, 1957) hanno pensato che tale comportamento dipenda dall'intervallo di temperatura tra disidratazione e ricristallizzazione; in campioni che non danno picco esotermico, come la bowenite, si è trovato che si forma forsterite ad una temperatura leggermente inferiore alla fine del picco endotermico, mentre quelli che presentano un picco esotermico sono amorfi ai raggi X per i materiali

formatisi nell' intervallo di temperatura tra il picco endotermico e quello esotermico.

Forma, dimensione e posizione del picco esotermico possono essere pure modificate dalla presenza di certe impurità, come sostanza organica ed ossidi di ferro, che possono ritardare o addirittura inibire la ricristallizzazione.

Quando la forsterite si forma prima che il processo di disidratazione sia stato completato, potrebbe essersi originata dallo strato brucitico, disidratatosi per primo, mentre il processo di disidratazione dello strato micaceo è ancora in corso e non completato.

Un indizio che l'acqua strutturale non è stata ancora totalmente rimossa, quando MgO e SiO₂ cominciano a reagire per dare luogo alla formazione di forsterite, può essere costituito dalla presenza nella curva di A.T.D. del piccolo picco endotermico immediatamente precedente l'intenso ed acuto picco esotermico corrispondente appunto alla reazione di ricostituzione del reticolo cristallino; ciò si verifica costantemente nelle curve termodifferenziali del minerale di S. Margherita Staffora, la cui formula cristallografica (Veniale, 1962, b) mette in evidenza un eccesso di H₂O⁺, situata come sostituyente nei pacchetti tetraedrici e quindi da considerarsi analoga alla cosiddetta «acqua di alta temperatura» (vedi anche ricerche sulla deweylite, Konta, 1951).

I fotogrammi ottenuti da Brindley-Zussman (1957) con cristalli singoli hanno messo in evidenza relazioni di orientazione relativa fra i prodotti degli stadi iniziali e finali di trasformazione, da connettere con le relazioni che intercorrono tra le strutture del serpentino e della forsterite. Bisogna qui ricordare i risultati cui sono pervenuti Ball-Taylor (1961) studiando il processo di disidratazione della brucite; essi hanno confermato come la trasformazione brucite → periclasio sia orientata secondo definite direzioni cristallografico-strutturali. Si è riscontrato inoltre, in atmosfere diverse (aria, azoto), la presenza di uno stadio intermedio con formazione di un minerale tipo spinello^(*). Gli AA. hanno proposto una nuova ipotesi per il meccanismo di disidratazione,

(*) Ringwood (1959) ha potuto stabilire che fra 500-600°C avviene una inversione fayalite → spinello (pseudomorfo della fayalite) in funzione della pressione; nelle condizioni sperimentali la fayalite risulta stabile al disotto di 30.000 bars, mentre lo spinello lo è per pressioni > 40.000 bars.

ritenendo tale processo essenzialmente come una migrazione di ioni, che lascia quasi invariato il numero di ossigeni per cella elementare.

Come si è visto le reazioni termiche dei minerali del gruppo del serpentino sono piuttosto complicate e non ancora chiaramente interpretate; le profonde modificazioni provocate dai fattori considerati possono mascherare le proprietà abituali e far ragionare su basi erronee o addirittura far pensare a minerali di altra natura. Bisogna tenere in considerazione che, in effetti, i fenomeni di alterazione meccanica sono in relazione diretta con i fenomeni naturali dell'erosione, dell'alterazione e del rimaneggiamento di rocce e minerali. D'altra parte i trattamenti di preparazione, come frantumazione, macinazione, ecc., producono delle alterazioni meccaniche analoghe; inoltre la preparazione di campioni con caratteristiche simili per quanto riguarda dimensioni delle particelle, superficie specifica, ecc. presenta difficoltà non indifferenti.

Data la particolare morfologia ⁽⁹⁾ del minerale di S. Margherita Staffora ed il suo singolare comportamento all'A.T.D. in funzione del variare delle dimensioni delle fibre, sono in corso analisi chimiche dettagliate ed uno studio roentgenografico sistematico sui prodotti ottenuti dopo trattamento termico a diverse temperature (con particolare riguardo al campo tra 500-1000°C) allo scopo di stabilire l'andamento dei processi e delle trasformazioni, cui sono connessi gli effetti termici descritti.

*Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Pavia;
settembre 1961.*

⁽⁹⁾ Abito fibroso-tubiforme, seppure con caratteristiche dei diffrattogrammi ai raggi X riferibili alla varietà lizardite, la quale però è stata fin'ora segnalata in natura in cristalli di forma appiattita oppure in aggregati compatti.

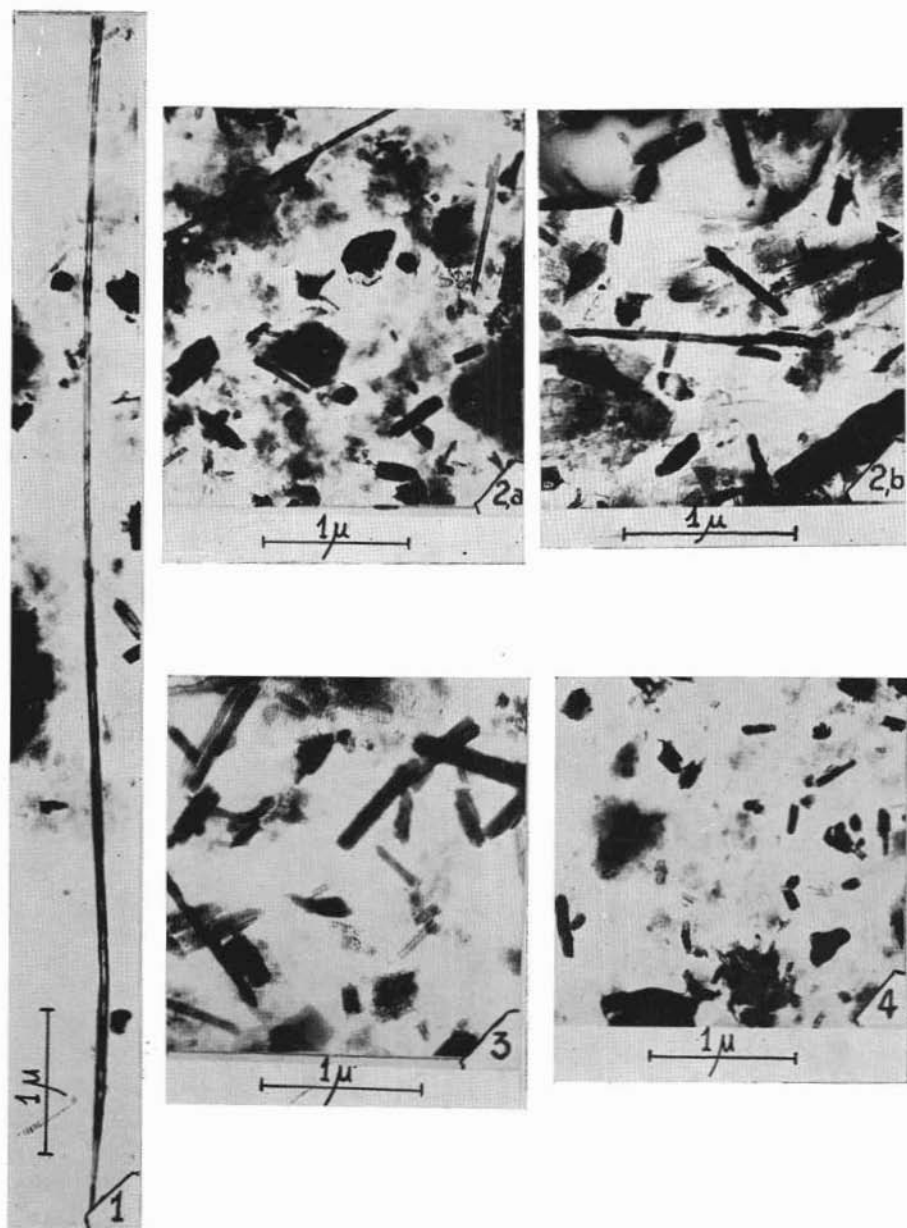
TAB. I - Temperature di reazione-trasformazione di minerali del gruppo del serpentino.

minerale	disidratazione	stadio intermedio	forsterite	enstatite (*)
antigorite (Mchedlov-Petrosyan, 1955)			840°C	
antigorite (Caillère-Foex, 1957)	~ 600°C		700°C	700°C (a 1560°C si dissocia in forsterite ed una fase liquida)
antigorite Hofer, 1959)			1050°C	1050°C (elino-) (per tempera)
serpentino alluminifero (Shirozu, 1958)	650-750°C		700°C	800°C
lizardite (lamellare) (Brindley-Zussman, 1957)		fase amorfa nei prodotti finali; la scomparsa dei riflessi del serpentino si verifica sia prima che dopo la formazione della forsterite	575-600°C (deboli riflessi)	
antigorite erisotilo (Epprecht-Branderberger, 1946)	{ 720°C 650°C	fase intermedia amorfa 530-650°C	580-1100°C olivina + fase amorfa	1100°C olivina + enstatite
erisotilo fibroso (Martinez, 1961)	> 500°C 665-710°C	600-775°C fase amorfa	740°C olivina	

(*) La formazione di enstatite era già stata segnalata da Caillère (1936), sebbene Gruner (1948) la ritenesse presente solo alle più alte temperature.

BIBLIOGRAFIA

- BALL M. C., TAYLOR H. F. W. (1961) *Miner. Mag.* 32, 754
BATES Th. F. (1958) *Circ. No. 51*, Col. Min. Ind., Penn. State Univ., 21.
BATES Th. F. (1959) *Amer. Miner.* 44, 78.
BOERSMA S. L. (1955) *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 38, 281.
BRINDLEY G. W., ZUSSMAN J. (1957) *Amer. Miner.* 42, 461.
CAILLÈRE S. (1936) *Bull. Soc. Franç. Miner.* 59, 163.
CAILLÈRE S., FOEX M. (1957) *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* 80, 133.
CAILLÈRE S., HENIN St. (1960) *C. R. Acad. Sci. Paris*, 250, 2032.
COMER J. J. (1959) *T. P.* 257, ASTM, 105.
DE BRUYN C. M. A., van der MAREL H. W. (1954) *Geol. Mijnbouw*, 16, 69 e 407.
EPPRECHT W., BRANDERBERGER E. (1946) *Schw. Miner. Petr. Mitt.* 26, 229.
GRUNER J. W. (1948) *Amer. Miner.* 33, 679.
HOFER F. (1959) *Tscher. Miner. Petr. Mitt.* 7, 115.
KALOUSEK G. L., MUTTART L. E. (1957) *Amer. Miner.* 42, 1.
KIEFER Ch. (1957) *Bull. Soc. Franç. Ceram.* 37, 73.
KONTA J. (1951) *Rozpravy II. tridy České akademie*, 52.
KOURIMSKY J., SATAVA J. (1954) *Sbornik Narodniho Musea Praze*, 10 B, no. 4.
MACKENZIE R. C. (1957) *D.t.a. Monograph*, *Miner. Soc. London*.
MARTIN R. T. (1955) 3^a *Conf. Clays*, 117.
MARTINEZ E. (1961) *Amer. Miner.* 46, 901.
MCHEDLOV-PETROSYAN O. P. (1955) *Acad. Sci. USSR*, 272 (*Trans. 1^o Congr. Thermography-Kazan*, 1953).
NAGY B., BATES Th. F. (1952) *Amer. Miner.* 37, 1055.
NAGY B., FAUST G. T. (1956) *Amer. Miner.* 41, 817.
PUNDSACK F. L. (1955) *Jour. Phys. Chem.* 59, 892.
RINGWOOD A. E. (1959) *Amer. Miner.* 44, 659.
SABATIER G. (1950) *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* 73, 43.
SHIROZU H. (1958) *Miner. Jour. (Japan)* 2, 298.
VENIALE F. (1962, a) *Rend. SMI*, 18, 259.
VENIALE F. (1962, b) *Per. Miner.* (in stampa).
WOODROOFFE H. M. (1956) *Trans. Can. Inst. Min. Met.* 59, 363.
YOUNG G. J., HEALEY F. H. (1954) *Jour. Phys. Chem.* 58, 881.



Microfoto al microscopio elettronico dei materiali analizzati per via termodifferenziale (i numeri si riferiscono agli stessi materiali della tabella in calce alla fig. 1).