

TRASFORMAZIONI METAMORFICHE DEI SILICATI

Nei precedenti lavori [3] e [4] di questa serie ho cercato di mostrare come introducendo tra gli atomi di Si dei silicati magmatici la distinzione fra un silicio anionico (Si_{an}), che lega a sè tetraedricamente tutto (o quasi ⁽¹⁾) l'ossigeno della struttura, e un silicio « legante » (Si), che rappresenta l'Si in eccesso sul Si necessario per dare con l'ossigeno i gruppi $(\text{SiO}_4)^{4-}$, ci si possa render conto sia del carattere degli aggruppamenti Si-O tipici dei diversi gruppi di silicati, sia dei limiti quantitativi di sostituzione silicio: alluminio osservati nelle diverse famiglie di silicati magmatici. Limiti quest'ultimi che coincidono, per ogni tipo di silicato, con la sostituzione totale dell' Al^{IV} al silicio legante (Si).

Nelle pagine che seguono accennerò ad alcune considerazioni a cui si giunge estendendo la distinzione tra Si_{an} e Si al caso dei silicati della zona di alterazione superficiale e delle zone metamorfiche.

Questi silicati si differenziano dai silicati della fase ortomagmatica prevalentemente per un elevato tenore di gruppi OH^- . Ciò dà alle loro strutture ed ai loro processi di formazione e di trasformazione caratteristiche particolari. Così, per esempio, in questi silicati è spesso tipico un reticolo a strato, nel quale a strati silicati si alternano dei puri strati idrossilati (serpentino, caolino, ecc.).

LA TRASFORMAZIONE TERMICA DEI MINERALI IDROSSILATI FERROMAGNESIANI

E' interessante considerare e tentare di interpretare dal punto di vista su delineato le trasformazioni termiche, artificiali, di alcuni minerali femici quali il serpentino, l'autofillite, il talco e le cloriti.

(¹) Nel caso dei silicati basici in cui parte dell'ossigeno è legato direttamente anche ad altri metalli diversi dall'H e dal Si, che in questo caso è tutto Si_{an} .

La trasformazione del serpentino in olivina ed enstatite.

In un suo lavoro sui « progressi nella struttura dei silicati » Gruner (1948) [10] ricorda (l. c. p. 682-83) ⁽¹⁾ con tono di meraviglia come, da esperienze proprie ed altrui, risulti che per riscaldamento a 600° il serpentino si trasforma direttamente in forsterite, senza passare attraverso la fase amorfa (eccetto per l'eccesso di SiO_2 presente rispetto alla trasformazione totale in olivina).

« Questa osservazione, egli dice, è particolarmente degna di nota, perchè uno si aspetterebbe piuttosto il passaggio diretto a enstatite, in quanto la struttura a catena singola dell'enstatite è più strettamente in relazione con il serpentino, che la struttura della forsterite ». Ancora più sorprendente, sempre secondo Gruner, è il fatto, pure osservato dal Gruner stesso a conferma di precedenti risultati di Hargreaves e Taylor (1946) [11] ⁽²⁾, che i cristalli di forsterite appaiono mantenere l'orientamento delle fibre del crisotilo (c della forsterite è parallelo all'asse della fibra originale ⁽³⁾). « Ciò vorrebbe significare, egli nota, che i tetraedri (SiO_4) si separano per riscaldamento mentre gli ottaedri MgO_6 mantengono il loro collegamento » ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ « It is very interesting that serpentine seems to change directly to forsterite without passing through the amorphous phase (except for the excess SiO_2) on heating to about 600° C. This observation, made by Gruner (1939) and Hargreaves and W. H. Taylor (1944), is particularly noteworthy, as the single chain structure of enstatite is more closely related to serpentine than is the structure of forsterite, and one might have expected enstatite for this reason. Even more surprising is the fact, first observed by Hargreaves and Taylor (1944), and confirmed and carried further by Gruner (unpublished experiments) that chrysotile fibres after decomposition above 600° C. give a fairly well defined rotation photograph, which means that forsterite now either exists as a single crystal in the fibre or as many crystals, all possessing identical orientation... »

Inspection of the rotation photograph indicates that the *c* axis of forsterite is parallel to the axis of the original fibre. In terms of structural bonds, this would mean that the SiO_4 tetrahedra separate on heating, but the MgO_6 octahedra retain their linkages ».

⁽²⁾ Non 1944, come nel testo del Gruner.

⁽³⁾ I cristalli di forsterite possono orientarsi anche con gli assi [010] e [013] paralleli agli assi delle fibre, secondo Hey e Bannister (1948) [12].

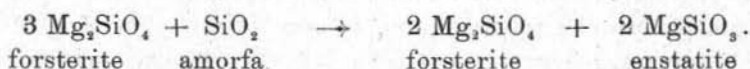
⁽⁴⁾ A me invero non pare esatto questo parlare di ottaedri MgO_6 come di unità indipendenti dai gruppi SiO_4 , quasi che l'ossigeno non fosse nei due gruppi sempre lo stesso!

E' solo successivamente che si forma, intorno ai 1200°, accanto alla forsterite, anche dell'enstatite, grazie all'azione della silice amorfa prodottasi in un primo tempo. Le reazioni, controllate roentgenograficamente, hanno luogo allo stato solido e possono scriversi, secondo Gruner, come segue :

sopra i 550° e sino a 1000° :



sopra i 1100° o 1200° circa, si ha invece :



La formazione di forsterite come primo prodotto di trasformazione del serpentino appare invece naturale dal punto di vista qui espresso, per cui appunto gli aggruppamenti reticolari Si-O non sono che unità di ordine superiore, date dall'associazione dei gruppi (SiO₄) (che sono le vere unità Si-O fondamentali del reticolo e che, probabilmente, preesistono già nel magma) con Si, che per conto suo tende, come vedremo meglio successivamente, ad allontanarsi per quanto possibile, come Si(OH)₄.

E' pertanto affatto plausibile che una prima scissione del serpentino dia luogo a formazione di forsterite, mentre tutto il Si o parte di esso ⁽¹⁾ si separa come silice amorfa (Si(OH)₄) ⁽²⁾.

⁽¹⁾ A seconda che si ammetta (con Epprecht e Brandenberger [8] e con Hey e Bannister [12] che nella fase amorfa possa forse entrare anche del Mg, o che si pensi invece che tutto il Mg (reagendo anche con parte del Si) dia luogo in un primo tempo a forsterite, come, dalle equazioni sopra scritte, sembra considerare il Gruner.

La presenza di Si(OH)₄ nella fase amorfa accanto all'olivina sembra essere confermata dal fatto che, mentre l'olivina appare già a 550-600° ed il reticolo del serpentino (crisotilo) scompare a 650° circa, la disidratazione continua sino a 850° (Epprecht e Brandenberger, l. c., p. 243-44). Nel caso dell'antigorite la comparsa dell'olivina e la scomparsa del serpentino avvengono a temperature alquanto maggiori (rispettivamente 700° e 720-750°).

⁽²⁾ Nel gruppo Si(OH)₄, il silicio diventa tutto «metallico (Si)» (idrossido di silicio; silice gelatinosa) e come tale esso può reagire come «silicizzante» nel processo di arricchimento in silice, durante il quale il Si dà luogo, insieme ai gruppi (SiO₄), isolati, agli aggruppamenti Si—O delle varie famiglie di silicati.

Se a questo punto la silice amorfa in eccesso fosse allontanata (come si può pensare possa avvenire in natura) la reazione sarebbe terminata. Permanendo essa invece in contatto con la forsterite (come avviene nelle esperienze citate) essa, grazie all'aumentare della temperatura, entra di nuovo nel reticolo a dare del pirosseno ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{Si}_6\text{O}_{24}$) ed alla fine il serpentino sarà trasformato in olivina ed in pirosseno come appunto vuole il rapporto $\text{Mg}:\text{Si}_{\text{tot}}$ della sua formula (¹).

La trasformazione dell'antofillite e del talco per riscaldamento.

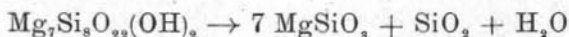
La trasformazione dell'antofillite.

Secondo le esperienze di Thilo e Rogge [17] per riscaldamento a 900° l'antofillite si trasforma direttamente in una delle modificazioni dell'enstatite.

Poichè si tratta del passaggio da un anfibolo ad un pirosseno si ha un processo di desilicizzazione, con corrispondente aumento dei componenti ferromagnesiani a spese di una parte dell'antofillite.

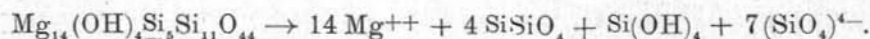
Questa parte è però piuttosto piccola (1/8) ed anche lo scambio interno fra Si e Si_{an} (rispettivamente, per formule ad O_{24} , 2,5 Si e 5,5 Si_{an} nell'antofillite e 2 Si e 6 Si_{an} nell'enstatite) è relativamente piccolo, per cui si può ammettere che esso avvenga con mutamenti reticolari tali da richiedere solo una trasformazione reticolare (scissione della catena doppia in catene semplici (²)) e non una completa rielaborazione della struttura, attraverso una decomposizione totale ed un passaggio iniziale dei costituenti allo stato amorfo.

La reazione che Thilo e Rogge scrivono:



deve avere in realtà un andamento un po' più complesso, che può forse scriversi in due tempi:

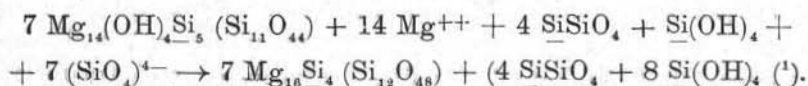
1) Scissione totale di una parte (1/8) dell'antofillite:



(¹) Si può pensare che con il procedere della disidratazione avvenga una trasposizione di parte del Si in Si_{an} , secondo l'equazione $2\text{Si}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{SiSiO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, con successiva reazione, allo stato solido, tra olivina e SiSiO_4 (v. nota p. 67).

(²) Alla fine resterà poi libera la silice corrispondente a quella parte di anfibolo che ha dovuto scindersi completamente per fornire il magnesio necessario per il passaggio da antofillite ad enstatite.

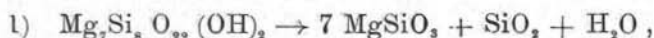
2) Trasformazione dell'anfibolo in pirosseno per trasposizione interna di 1 Si in Si_{an} , a spesa dell'O dei gruppi OH^- , il cui H trasforma in $\text{Si}(\text{OH})_4$ parte degli $(\text{SiO}_4)^{4-}$ di 1):



È da notare che in questa trasformazione dell'antofillite in enstatite la direzione delle catene semplici del pirosseno resta strettamente isoorientata rispetto a quella delle catene doppie dell'anfibolo ⁽²⁾.

La trasformazione termica del talco.

La trasformazione termica del talco è strutturalmente molto più notevole che quella dell'antofillite, in quanto il processo di desilicizzazione ad essa legato ⁽³⁾ ha intensità doppia che nel caso dell'antofillite, come si riconosce già dalle equazioni schematiche di Thilo e Rogge ([17] pag. 349):



Così per riscaldamento il reticolo del talco si scinde completamente in un primo tempo (a circa 900°) nei suoi componenti allo stato amorfo, con un comportamento analogo a quello del serpentino ⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ = $8 \text{SiSiO}_4 + 16 \text{H}_2\text{O}$.

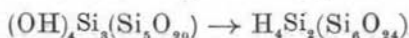
⁽²⁾ Del tutto analoga è la trasformazione della tremolite in diopside (Thilo (1939) [18]). Tale trasformazione si inizia a 1000°, con una disidratazione che è praticamente terminata dopo un riscaldamento di 10 ore a 1100°. Dopo 72 ore di riscaldamento a quest'ultima temperatura un cristallo di tremolite ha dato luogo, secondo Thilo, ad un prodotto di trasformazione costituito da un cristallo di diopside, isoorientato rispetto all'iniziale cristallo di tremolite, e da poca cristobalite non orientata. Risultati simili erano stati precedentemente ottenuti da Posniak e Bowen (Amer. J. Sci. 22 (1931), 203) e da Rodolico (Atti R. Acc. Naz. Lincei, Rend. s. 6, 16 (1932), 645).

⁽³⁾ Passaggio da un reticolo a strato: $\text{Mg}_3(\text{OH})_4 \text{Si}_3(\text{Si}_5\text{O}_{20})_2^2$ a un reticolo a catena semplice: $\text{Mg}_3\text{Si}_2(\text{Si}_6\text{O}_{24})_1^4$.

⁽⁴⁾ Gli AA. interpretano il fenomeno ammettendo che le reti piane del collegamento Si-O-Si del talco si rompano simmetricamente in gruppi $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ che si collegherebbero poi nelle catene ad estensione indefinita $(\text{SiO}_3)_\infty^4$, proprie del reticolato dell'enstatite.

Un fatto che appare strano ai due AA. è che nella scissione termica del talco non si formi, come prima fase, dell'olivina, che infatti non è mai stata osservata tra i prodotti di questa trasformazione ⁽¹⁾.

La mancata formazione di olivina dai prodotti di scissione amorfi del talco $Mg_6(OH)_4\text{Si}_3(\text{Si}_5\text{O}_{20})$ (a differenza di quanto accade col serpentino) appare invece plausibile dal nostro punto di vista, per l'elevato grado di silicizzazione del talco, che presenta un massimo di silicio « legante » accanto ad un minimo di gruppi OH^- e di Mg (rispetto al serpentino), per cui nel ricomporsi in reticolo dei prodotti di scissione solo 1 dei 3 Si può passare a Si_{an} in corrispondenza alla trasposizione per effetto termico:

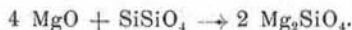


⁽¹⁾ Ciò sarebbe in opposizione alla regola, enunciata dallo Jander e confermata da parecchi risultati sperimentali, secondo la quale per reazione allo stato solido tra MgO e silice libera si forma sempre come prodotto primario dell'olivina.

Thilo e Rogge hanno perciò esaminato, in questa occasione, il campo di validità della « regola di Jander » e sono giunti alla conclusione che nel caso di miscele $\text{MgO}:\text{SiO}_2 = 1:1$ (rapporto dell'enstatite) la regola di Jander vale solo per « miscele grossolane », mentre quando i componenti si presentano allo stato di suddivisione finissima, « molecolare », si forma direttamente il metasilicato.

Se il precipitato finissimo conteneva dell'eccesso di MgO rispetto al rapporto 1:1 con la silice, già dopo mezz'ora e a 1050° gli AA. poterono riconoscere la presenza di forsterite accanto allo MgO in eccesso.

Dal punto di vista qui assunto (che ammette una affinità selettiva dell'ossigeno per il silicio, rispetto a tutti i metalli dei silicati, per cui il silicio tende a trasformarsi in $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a spese dell'ossigeno degli altri ossidi) l'andamento del processo si spiega in questo modo: nei granuli grossolani, dove l' SiSiO_4 reagisce solo parzialmente, si ha dapprima una trasformazione completa dell' Si di parte del quarzo in Si_{an} a spese dell'ossigeno dell'MgO totale, secondo l'equazione:



La trasformazione successiva della forsterite in pirosseno avviene poi assai lentamente, per omogeneizzazione con lenta trasposizione di equilibrio:



Tale omogeneizzazione potrà avvenire rapidamente solo per elevato apporto energetico esterno (notevole aumento di temperatura).

Invece allo stato di suddivisione finissima tutto l' SiSiO_4 reagisce contemporaneamente e, per i rapporti quantitativi di partenza, la metà del suo Si si trasforma in Si_{an} :



raggruppamento Si-O quest'ultimo che è appunto tipico dei pirosseni. Perchè si formasse dell'olivina si dovrebbe avere la presenza di molta acqua e una bassa temperatura, tale da consentire la trasformazione del Si in $\text{Si}(\text{OH})_4$ e il suo susseguente allontanamento. Ci dovremmo cioè trovare nelle note condizioni di alterazione idrotermale (in cui anche l'olivina è del resto instabile), mentre l'alterazione termica corrisponde invece piuttosto alle condizioni di catametamorfismo o di metamorfismo di contatto termico.

Le trasformazioni termiche delle cloriti.

L'argomento è stato trattato particolarmente da Orcel e collaboratori [14], [15], [16] e da Brindley e collaboratori [1], [5], [6]. Un breve riassunto si ha in Brindley ⁽¹⁾ per i lavori sino al 1950. Orcel (1927 [14]) e Orcel e Renaud (1941 [16]) hanno riconosciuto che il processo di disidratazione avviene in due stadi ben definiti, per ciascuno dei quali si hanno delle reazioni endotermiche assai nette, mentre Orcel e Caillère (1938 [15]), in base a fotogrammi delle polveri hanno notato che la struttura delle cloriti rimane praticamente immutata sino a che la disidratazione è completa.

Ali e Brindley (1948) [1] a proposito della penninite ⁽²⁾ hanno mostrato che durante il primo stadio di disidratazione ⁽³⁾, corrispondente alla perdita del 50 % dell'acqua contenuta inizialmente nel reticolo, si hanno delle notevoli variazioni di intensità nei fotogrammi, specialmente per le linee corrispondenti alle riflessioni basali. Così per es. la linea (001) diventa parecchie volte più intensa, mentre la (002) e la (003) diventano notevolmente più deboli. Però la distribuzione complessiva delle linee nel fotogramma delle polveri è fondamentalmente la stessa e perciò la struttura è ancora quella di una clorite: di una forma « modificata » di clorite, come la chiamano Brindley e Ali (1950 [5]). Forma invero abbastanza stabile in quanto anche per immersione in acqua per molte settimane non si ha una riidratazione.

⁽¹⁾ Brindley G. W., X-ray identification and crystal structures of clay minerals, London, Mineral. Soc., 1951, pag. 192-198.

⁽²⁾ Poichè sembra che la presenza di ferro abbia un importante effetto sull'andamento del processo le ricerche di Ali e Brindley sono state condotte su campioni quasi esenti da ferro.

⁽³⁾ A circa 600° C.

Per ulteriore riscaldamento sino a 700° non si osservano altre variazioni; però a 760° quasi tutte le linee della penninite scompaiono ad eccezione delle linee basali più forti, che diventano deboli e diffuse, per scomparire esse pure completamente ad 800°. A questa temperatura appaiono invece le linee dell'olivina, dapprima deboli ⁽¹⁾ e poi sempre più nette col procedere del trattamento termico.

Secondo Brindley e Ali l'acqua perduta durante la prima fase di disidratazione (il 50 % del totale) proviene probabilmente tutta dallo strato brucitico della struttura, che ne contiene i 3/4.

I risultati dell'analisi Fourier eseguita su questi prodotti parzialmente disidratati, porta gli AA. ad ammettere che la « perdita di circa la metà dell'acqua eliminabile sia accompagnata da una migrazione degli atomi di magnesio liberati entro o per lo meno verso gli strati idrossilici dello strato brucitico ».

Quanto al secondo stadio di disidratazione ed alla trasformazione della penninite in olivina Brindley ed Ali osservano come la disidratazione degli strati ottaedrici della porzione talcosa richieda l'espulsione di atomi di silicio accanto a quella di atomi di ossigeno e di idrogeno.

« Poichè i tetraedri nella struttura della clorite sono collegati insieme in reti piane, mentre sono separati nell'olivina, si ha un eccesso di silicio rispetto all'ossigeno, eccesso che deve essere espulso durante la transizione. Un quarto degli atomi di Si, e anche ogni atomo di Al a coordinazione 4, che agisce come un atomo di Si, è espulso. Gli atomi espulsi comprendono, presupponibilmente, tutti gli atomi di Al « tetraedrici » ⁽²⁾. Ammesso che la sostituzione Al:Si non ecceda 1/4, ciò che avviene press' a poco nella penninite, ci saranno sufficienti atomi di Si per formare, strato a strato,

⁽¹⁾ Nel caso in cui invece della polvere si riscaldino delle laminette sottili di penninite le temperature di formazione della « struttura modificata » prima e dell'olivina poi, sono un po' più alte ed anche la durata del riscaldamento deve essere prolungata. Le due fasi (clorite ed olivina) possono coesistere e si può osservare un loro orientamento reciproco: le direzioni [013] e [011] dell'olivina sono rispettivamente parallele agli assi *a* e *b* della penninite o a direzioni a 120° da essi; l'asse *a* dell'olivina è invece parallelo all'asse *c* della penninite (Ali e Brindley, [1], 1948) (confr. l'orientamento olivina-serpentino (pag. 63)).

⁽²⁾ Il corsivo è mio (M. B.).

dell'olivina dalla clorite. Ma con altre cloriti che contengono più Al possono aversi maggiori difficoltà nella trasformazione » ⁽¹⁾.

Confronto tra il comportamento al trattamento termico della penninite, del clinocloro e della sheridanite. Si tratta di tre minerali di cui, mancando un'analisi chimica precisa, si può affermare con sicurezza solo che il tenore di Al_2O_3 cresce nettamente passando dalla penninite al clinocloro e alla sheridanite. Brindley e Ali hanno confrontato l'andamento del processo di trasformazione termica dei tre minerali ottenendo i risultati indicati nella tabella riportata ⁽²⁾:

Confronto dei mutamenti termici in 3 cloriti sec. Brindley e Ali.

	<i>Penninite</i>	<i>Clinocloro</i>	<i>Sheridanite</i>
Ambito di temperatura nel quale si presenta la struttura « modificata » delle cloriti	600-700°C	600-760°C	600-800°C
Temperatura alla quale scompare la struttura della clorite quando si riscaldano i minerali polverizzati	760°	800°	850-900°
Temperatura alla quale per a prima volta l'olivina è nettamente visibile nei fotogrammi	800°	850°	950°

Osservazioni a temperatura più elevata:

Pennina: a 950° C: olivina + 3 linee addizionali, probabilmente spinello,

a 1180° C: olivina + spinello + probabilmente enstatite.

Clinocloro: a 850° C: olivina + spinello, tutt'e due chiaramente visibili.

Sheridanite: a 1000° C: olivina + spinello + probabilmente enstatite.

⁽¹⁾ « Since the tetrahedra in the chlorite structure are linked together in continuous sheets, but are separated in olivine, there is an excess of Si relative to oxygen which must be expelled during the transition. One-quarter of the Si atoms (and also any Al atoms acting as Si atoms in tetrahedral co-ordination) are expelled, and these are marked X in Fig. 3 (v. testo pag. 28). The expelled atoms will presumably include all the « tetrahedral » Al atoms. Provided the number of replacements of Si by Al does not exceed 1 in 4, which is roughly what occurs in penninite, then there will be sufficient Si atoms to build up layer by layer the olivine structure from the chlorite. But with other chlorites which contain more Al greater difficulties may arise in the transition » ([5], (1950), p. 29).

⁽²⁾ [5] Pag. 29, tab. 2.

La tabella mostra come la struttura « modificata » della clorite appaia a temperatura uguale (600°C) per tutti e tre i minerali, ma scompare a temperatura tanto maggiore quanto più alluminifero è il minerale. Con l'aumentare del tenore di allumina resta facilitata la formazione dello spinello il quale si forma, nel caso del clinocloro e della sheridanite, alla stessa temperatura a cui si forma l'olivina, mentre nel caso della penninite esso compare solo a temperature superiori di 100°-200° a quella dell'olivina. Invece la formazione di enstatite sembra osservarsi solo a temperature più elevate (oltre i 1000°).

Se si considerano le trasformazioni termiche delle cloriti dal punto di vista della distinzione tra Si e Si_{an} si riconosce ed è facilmente spiegabile il parallelismo di comportamento tra il serpentino e le cloriti, quando si tenga conto del contenuto in Al delle cloriti e dell'effetto che la presenza dell'Al produce sull'andamento del processo.

Anche qui al momento della disintegrazione completa della clorite il Mg dello strato talcoso della molecola cloritica e parte del Mg dello strato brucitico tendono a ricombinarsi con i gruppi (SiO_4) a dare della forsterite. È naturale che la presenza di Al nello strato talcoso (secondo la sostituzione $MgSi \rightarrow Al^{VI} Al^{IV}$) legando più fortemente a sé i gruppi (SiO_4) ritardi la disgregazione totale della molecola e che quindi la temperatura di scomparsa totale del reticolo cloritico cresca con l'aumentare del tenore in Al della clorite.

D'altro canto la presenza dell'Al modifica anche la natura dei prodotti della disgregazione termica. Come sappiamo l'Al non può dare dei puri ortosilicati ⁽¹⁾ ed esso tende a dar luogo, a temperature tra gli 800° e i 950°C, insieme all'MgO ⁽²⁾, (probabilmente a spese dell'ossigeno che si libera nella trasformazione in H_2O dei gruppi OH^-) allo spinello $MgAl_2O_4$, spinello che sappiamo essere un tipico minerale di contatto.

Anche per le cloriti la formazione di enstatite sembra avve-

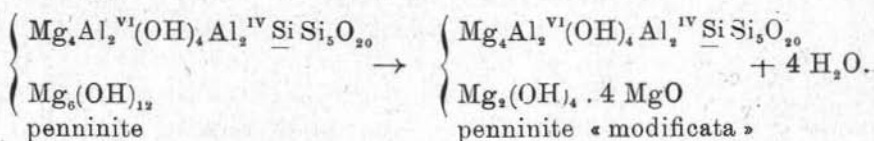
⁽¹⁾ La cianite e polimorfi debbono considerarsi degli ortosilicati basici $Al_2O_3 \cdot SiO_2$.

⁽²⁾ L'MgO, come abbiamo già visto, si forma, secondo Brindley e Ali, nello strato brucitico, già durante la prima fase della disidratazione delle cloriti.

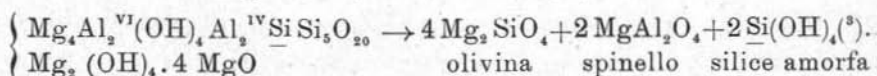
nire invece solo a temperature più elevate (tra i 1000° e 1200°C) ⁽¹⁾, in quanto il rientro nel reticolato cristallino del Si (prima separatosi come silice amorfa) sembra legato ad un grande assorbimento di energia ⁽²⁾.

Ammettendo, con Brindley e Ali (1950, 29), che nella penninite si abbia una sostituzione massima di 1/4 del Si_{tot} con l'Al^{IV}, la reazione di trasformazione termica della penninite potrebbe scriversi:

1° tempo) Formazione della struttura modificata (600-700°C):



2° tempo) Scomparsa della struttura cloritica e formazione di olivina e spinello (e silice amorfa) (760-950°C):



⁽¹⁾ Notevole a questo riguardo è il fatto che mentre nel loro primo lavoro (1948) [1] Brindley e Ali ammisero una formazione di enstatite dubbia già a 800° e netta a 950°, essi, nel lavoro del 1950 (v. tabella su riportata), considerano che a 950° si formi invece dello spinello e l'enstatite si formi solo a 1180°, similmente a quanto accade nel caso della trasformazione termica del serpentino. Per confronto con i dati della Tabella del 1950 riporto i dati (per la penninite) della Tab. 1 (pag. 111) del lavoro del 1948, limitatamente al campo di temperatura che ci interessa (800° C e oltre):

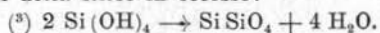
a 800°: è scomparso il diagramma della penninite e si ha un netto diagramma dell'olivina. Si ha una linea addizionale che può essere dovuta all'enstatite;

a 950°: diagramma con parecchie linee addizionali (in particolare una linea a 14,1 KX (*)). Le linee dovute all'enstatite sono aumentate di intensità;

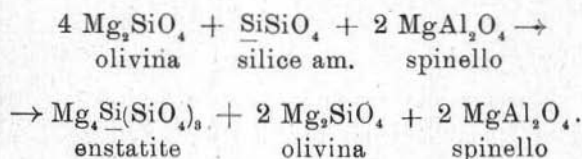
a 1180°: diagramma dell'olivina con numerose linee addizionali, le quali indicano la presenza dell'enstatite e dello spinello.

(*) Detta linea che non era presente a 800°, è assente anche nel successivo fotogramma a 1180°.

⁽²⁾ Ricordo che la silice cristallizzata è sempre, in queste reazioni di trasformazione, l'ultimo prodotto a formarsi: la cristobalite si forma solo a temperature di 1200° e oltre e naturalmente solo nei casi in cui nei prodotti finali risulti della silice in eccesso!



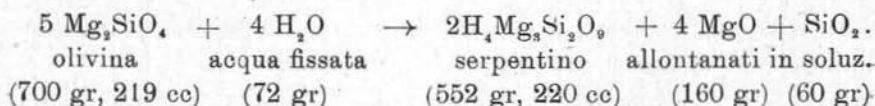
3° tempo) Formazione di enstatite (1000-1180°):



L'ALTERAZIONE IDROTERMALE DEI COMPOSTI FERROMAGNESIANI

Il processo di serpentinizzazione dell'olivina.

Le ricerche sul terreno e l'analisi strutturale in sezione sottile mostrano che il processo di serpentinizzazione avviene per solito solo con una variazione di volume lieve o addirittura nulla, per cui la reazione di trasformazione si può scrivere, ammettendo solo l'azione dell'acqua (v. Turner e Verhoogen (1951), [20], p. 250):



La reazione avviene in ambiente idrotermale ⁽¹⁾ e a temperatura intorno e sino a 500° per olivine magnesiache; nel caso di olivine ferrifere si ha un abbassamento che è di 80° per un contenuto del 12 % di FeO, mentre nel caso di una ortonolite ricca di ferro (col 30 % di FeO) la temperatura massima di formazione si abbassa tanto ⁽²⁾, che la serpentinizzazione dell'olivina diventa praticamente impossibile in condizioni plutoniche.

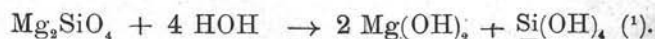
A dire il vero l'equazione su riportata sembra rappresentare i fatti in modo schematico e riassuntivo.

È probabile che nella realtà in un primo tempo si abbia una scissione totale di parte dell'olivina Mg_2SiO_4 nei suoi prodotti

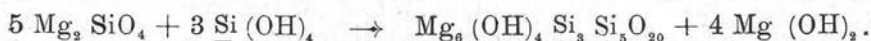
(1) Oggi si pensa che l'acqua di origine magmatica possa bastare a dare i processi di incipiente serpentinizzazione tanto comuni nelle olivine magmatiche, mentre per le notevoli quantità di H_2O necessarie alla trasformazione completa ed all'asportazione dei prodotti residui della reazione (MgO e SiO_2) si ammette che esse siano dovute all'apporto di soluzioni acquose (o di vapori) derivati da sedimenti di geosinclinali o da masse magmatiche intrusive di tipo granitico.

(2) Sino a 259° C.

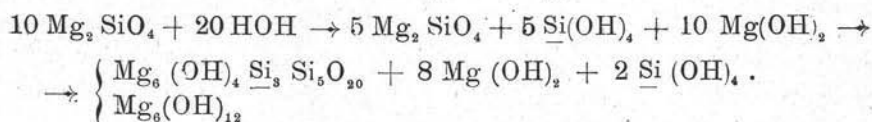
completamente idrossilati per la grande abbondanza dell' H_2O presente:



Si può pensare che in un secondo tempo si formi (sia per condensazione di parte dei gruppi $\text{Si}(\text{OH})_4$ e $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sia, più probabilmente, per reazione di parte dell' $\text{Si}(\text{OH})_4$ con Mg_2SiO_4 inalterato) uno strato « talcoso » con struttura a rete ⁽²⁾:



In un tempo successivo una parte degli $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formatisi nelle fasi precedenti viene ad intercalarsi tra gli strati « talcosi », dando luogo a quegli strati « brucitici » che insieme ai « talcosi » costituiscono la struttura del serpentino ⁽³⁾:



L' $\underline{\text{Si}}(\text{OH})_4$ in eccesso o si allontana come soluzione silicizzante oppure, più raramente, può dare origine a quarzo.

Il processo di trasformazione del serpentino in talco e l'alterazione successiva del talco (e del serpentino).

L'eliminazione parziale degli elementi ferromagnesiani propria del processo di serpentinnizzazione dell'olivina procede oltre, anche

(1) Cioè mentre i gruppi $(\text{OH})^-$ si legano al magnesio l'idrogeno dell' H_2O si lega in questo caso direttamente all'ossigeno del gruppo $(\text{SiO}_4)^{4-}$, cosa ora possibile per la grande abbondanza dell'acqua.

(2) La struttura cioè che, tra i silicati ferromagnesiani, può contenere il massimo di silicio « legante » (i 3/8 del silicio totale).

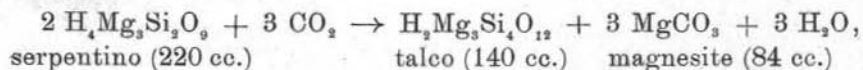
(3) La mancata asportazione di parte dell' $\text{Mg}(\text{OH})_2$ deve probabilmente ricollegarsi alla scarsità dell'acqua e dell'anidride carbonica sopravvenuta attraverso al procedere della reazione di alterazione.

Del resto la stessa olivina può talora, in opportune condizioni (« di contatto » (con calcari magnesiani?)), assumere nel proprio reticolo strati « brucitici » in quantità variabili, con la formazione dei minerali del gruppo della « condrodite ».

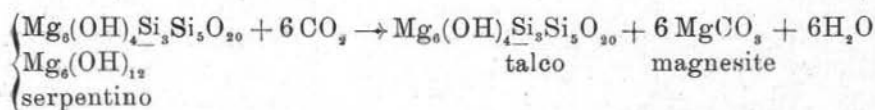
L'assunzione degli strati brucitici nel reticolo del serpentino ed il fatto che gli strati talcosi presentino il massimo di $\underline{\text{Si}}$ possibile per i minerali ferromagnesiani sembrano far pensare ad un fenomeno di « reazione » al processo di alterazione (che tende, geochimicamente, a separare il più possibile gli elementi « sialici » da quelli « femici »), reazione per cui i minerali che si formano sono quelli appunto che contengono il massimo possibile di $\underline{\text{Si}}$ e di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

alle temperature più basse del metamorfismo idrotermale, favorita da una maggiore abbondanza di acqua e di anidride carbonica, con l'eliminazione dell'idrossido di Mg dello strato brucitico del serpentino e la formazione di talco e magnesite.

Ammettendo una trasformazione con costanza di volume, essa si può esprimere con l'equazione (T. e V. [20] p. 495):

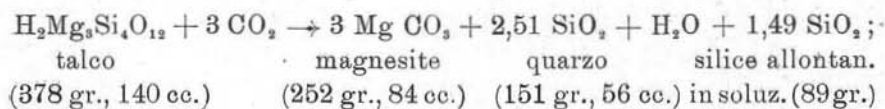


o, secondo la formulazione qui adottata,

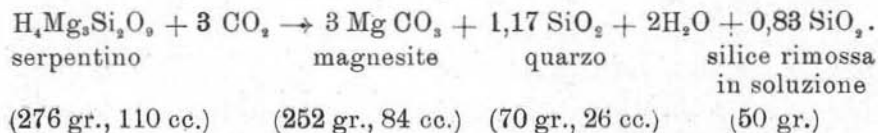


Il talco pur essendo più stabile del serpentino nelle nuove condizioni ambientali è tuttavia abbastanza facilmente alterabile per il suo tenore ancora relativamente elevato di elementi ferro-magnesiani (nella parte « extratetraedrica » Mg e Si (Si) sono ancora nei rapporti dell'olivina!) ed esso tende, per ulteriore azione dell'anidride carbonica e dell'acqua a scindersi per trasformarsi in (bi)carbonato di magnesio e in silice idrata, trasformazione questa che può avvenire direttamente anche per il serpentino.

Se si considera la trasformazione completa sia del talco che del serpentino in magnesite ed in quarzo, tale che resti invariato il volume dei prodotti solidi, le equazioni relative si possono scrivere ([20] p. 496 e 497):



e



È interessante notare che in entrambi i casi il rapporto tra silice cristallizzata in posto (quarzo) e silice asportata corrisponde al rapporto (uguale nei due minerali) tra Si e Si_{an} del talco e del serpentino, rapporto che è, teoricamente, di

$3/5 = 0,60$. Infatti dalle equazioni riportate si vede che il rapporto $\frac{\text{silice asportata}}{\text{quarzo}} = \frac{1,49}{2,51} = 0,594$, nell'equazione calcolata per la alterazione del talco, mentre nell'equazione del serpentino per avere il valore teorico del rapporto $\frac{\text{Si}}{\text{Si}_{\text{an}}}$ basta ammettere un lieve maggior deposito di quarzo con una piccola variazione positiva di volume nella trasformazione, (il rapporto 0,60 si calcola infatti per un deposito di 1,25 molecole (75 gr.) di quarzo invece di 1,17 dell'equazione di T. e V.; il volume del quarzo diventa così di 28 cc. con un aumento di volume inferiore globalmente al 2 %).

Apparirebbe perciò nell'alterazione un diverso comportamento del Si (più facilmente trasformato in silice amorfa che viene asportata), rispetto al Si_{an} , per il quale invece si avrebbe un fenomeno di trasposizione interna (metà del silicio anionico diventa Si a dare il quarzo Si SiO_4).

La cloritizzazione dei minerali ferromagnesiaci ed il problema della sostituzione $\text{Si}:\text{Al}^{\text{IV}}$ nei minerali d'alterazione idrossilati.

Nelle pagine precedenti abbiamo considerato alcuni processi di alterazione dei silicati ferromagnesiani puri, cioè non alluminiferi. Ci occuperemo ora brevemente dell'alterazione dei minerali femici alluminiferi, tra i quali importantissime sono le miche magnesiache.

Il problema è particolarmente interessante per quanto riguarda i limiti della sostituzione $\text{Al}:\text{Si}$ nei loro prodotti di alterazione, costituiti prevalentemente dalle cloriti.

Come sappiamo si ha un parallelismo di costituzione tra le cloriti ed il serpentino, la cui modificazione antigoritica viene considerata, per solito, come termine estremo non alluminifero delle cloriti stesse.

Nelle cloriti alluminifere parte del Mg del serpentino è sostituito dall'alluminio sia nello strato « talcoso » (grazie alla sostituzione doppia $\text{MgSi} \rightarrow \text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}$), sia nello strato « brucitico », che diventa così uno strato misto brucitico-idrargillitico. La sostituzione $\text{Si}:\text{Al}^{\text{IV}}$ riguarda naturalmente soltanto la parte silicata (talcosa) della molecola e quindi, secondo il punto di vista qui considerato, la sostituzione di Al^{IV} può raggiungere nelle cloriti, come nelle miche, il valore massimo di $3/8$ del Si totale; il che

equivale a dire che il rapporto $\frac{Al}{Si_{tot}}$ può raggiungere, nel caso di sostituzione completa del Si con Al^{IV} , il valore di 0,60. Ora un esame statistico delle 130 analisi di cloriti riportate dallo Hödl [13] porta ai risultati esposti nella tabella :

Sostituzione Al : Si nelle cloriti

(Dati di A. Hödl)

Gruppo	N. ana- lisi	Valori della sostituzione Al : Si		
		Max. (teor.=0,60)	% > 3Al ^{IV} : 5 Si _{an}	% > 2,5 Al ^{IV} : 5,5 Si _{an} (teor. = 0,45)
Amesiti	2	0,973	2(100 %)	—
Sheridaniti	4	0,586	—	4(100 %)
Corundofilliti	6	0,740	4(66 %)	2(33 %)
Grochauti	17	0,527	—	10(58 %)
Procloriti di Mg	10	0,546	—	9(90 %)
Procloriti	19	0,550	—	16(84 %)
Procloriti di Fe	7	0,638	1(14,3%)	4(57 %)
Turingiti	21	0,646	1(4 %)	11(52 %)
Chamositi	3	0,375	—	—
Leuchtenbergiti e Clinocloro	20	0,514	—	1(5 %)
Penniniti	12	0,368	—	—
Delessiti-Diabantiti	7	0,400	—	—
Antigoriti	2	0,01	—	—
	130		8(6 %)	57(44 %)

Nell'ultima colonna ho riportato la % della analisi in cui la sostituzione $Al^{IV} : Si$ supera il valore massimo relativo agli anfibioli, a conferma che anche nel caso degli strati talcosi la condensazione da reticolo a nastro a reticolo a rete piana avviene per trasposizione di ossigeno dai gruppi (SiO_4) ai gruppi ($Me(OH)$).

I dati riportati mostrano che solo in 8 analisi su 130 si ha un valore di sostituzione Al^{IV} : Si superiore al teorico.

In tutti gli 8 casi (sia per le due amesiti, che per 4 delle 6 corundofilliti riportate, sia per la turingite di Gebersreuth (n. 70 di Hödl) ⁽¹⁾, che per la Fe-proclorite di Granitzer (n. 64 di Hödl)) si tratta di cloriti di giacimenti di ossidi di corindone o smeriglio (per la corundofillite e per le amesiti), o di giacimenti di magnetite (nel caso della turingite n. 70 e della Fe-proclorite n. 64).

Ora è noto il potere desilicizzante degli ossidi metallici, che tendono ad asportare dai silicati il Si, sostituendosi; si formano così dei silicati basici (cioè con parte dell'O legato direttamente ad Al), i quali mantengono per una specie di « *Abbildungskristallisation* » (cristallizzazione imitativa) ⁽²⁾, la forma del reticolo dei silicati originali. È lo stesso fenomeno che avviene per la margarite $Ca(OH)_2 Al_2^{VI} (Al_2^{IV} Si_2 O_{10})$, per la quale già nel 1930 Bragg (Z. Kr. 74, p. 273) scriveva: « in talc and pyrophyllite there are sheets of composition $Si_2 O_5$, whereas in margarite independent SiO_4 groups may be traced. Nevertheless it is obviously convenient to group all these structures together as composed of sheets of tetrahedra... ».

E' degno pure di nota (in relazione anche alla paragenesi sopra ricordata) che recentemente Gruner ed altri sono stati portati a considerare le amesiti stesse piuttosto come termini estremi magnesiferi della famiglia delle caoliniti, che come termini estremi alluminiferi della famiglia delle cloriti ⁽³⁾. Questa attribuzione sembra confermata dalle ricerche sulla trasformazione termica del-

⁽¹⁾ L'analisi di Zelinskj (1904) di questa turingite è già accettata dubitativamente da Orcel [14] per il suo tenore estremamente basso di H_2O (6,7 invece di 8 molecole).

⁽²⁾ Allo stato reticolare, un fenomeno analogo a quello di orientamento imitativo che abbiamo visto aversi per l'olivina formata per riscaldamento del serpentino?

⁽³⁾ Gruner (1944) [9] ha considerato le amesiti come costituite da poche unità di clorite interstratificate ad unità di caolinite, in modo da dare delle superstrutture dello spessore di qualche centinaio di A. Sec. Brindley e coll. (1951) [6], i due componenti formano una miscela piuttosto che un sistema interstratificato e questa ipotesi sembra confermata e dal fatto che l'amesite può essere purificata dalla clorite presente per trattamento con HCl 1:10, previo un riscaldamento a circa 550°, che modifica solo la clorite, e dal diverso comportamento al trattamento termico (v. sopra) dei 2 componenti il sistema interstratificato.

l'amesite eseguite da Brindley e coll. (1951, [6], p. 556-7). Da esse infatti risulta che l'amesite non presenta il processo di decomposizione in due stadi tipico delle cloriti (v. p. 68), ma un'unica temperatura di decomposizione a circa 600° o poco più, analoga-mente a quanto accade per gli altri minerali con struttura del tipo caolinite (caolinite 500-550°; dickite ca. 600°; crisotilo circa 600°).

L'ALTERAZIONE DEI MINERALI SIALICI

L'alterazione dei feldspati e le idee di Tschermak (1864).

Prima di intrattenermi brevemente sull'alterazione dei minerali sialici ed in particolare dei feldspati dal punto di vista sin qui esposto mi permetterò di ricordare le considerazioni svolte sull'argomento dallo Tschermak nel suo famoso lavoro del 1864 sui feldspati [19] nel quale si ha la ben nota netta enunciazione dell'isomorfismo tra l'albite e l'anortite come sostituzione reciproca dei gruppi $\text{Ca Al} \rightleftharpoons \text{Na Si}$.

In questo lavoro l'Autore dopo avere affermata la possibilità di poter dedurre dallo studio dei processi naturali di formazione e di trasformazione dei minerali la composizione chimica speciale dei minerali stessi (A) ⁽¹⁾, dice testualmente a proposito delle trasformazioni ed alterazioni dell'ortoclasio:

« Da tutti questi fenomeni di formazione e decomposizione risulta che l'ortoclasio, e con lui l'albite, possiedono una costituzione chimica tale che *non tutti gli atomi di Si stanno nella stessa relazione rispetto al composto: una parte Si_2 si comporta altrimenti del restante Si_4* ⁽²⁾, e questa idea può essere espressa con le formule:

$\text{K}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{16}$ ortoclasio, $\text{Na}_2 \text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{Si}_4 \text{O}_{16}$ albite (B) ».

Cioè in base alla considerazione di fenomeni naturali di formazione ed alterazione del feldspati, quali la pseudomorfosi leucite-sanidino del M. Somma e i processi di sericitizzazione e di caolinizzazione, lo T. esprime con assoluta chiarezza l'idea che nei silicati vi siano due tipi di Si: uno legato nel gruppo (SiO_4) e l'altro esterno ad esso.

⁽¹⁾ Per comodità le citazioni originali dal testo tedesco sono riunite in appendice (A, B, C ecc.).

⁽²⁾ Il corsivo è mio (M. B.).

C'è da chiedersi ora come affermazioni e considerazioni di questa fatta possano essere state successivamente dimenticate e abbandonate anche dal loro Autore.

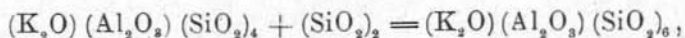
A me pare di trovarne la ragione in una frase precedente dello stesso lavoro: «Non possiamo studiare il processo chimico speciale della formazione dei feldspati finchè non ne studiamo la genesi in laboratorio». Essa ci ricorda infatti tutti i tentativi dello T. per imitare in laboratorio i processi naturali: tentativi che gli studi roentgenografici (condotti sui prodotti naturali inalterati) dimostrarono in gran parte vani, ma che portarono invece lo T. a credere di riconoscere nei silicati un gran numero di acidi silicici.

L'esame degli esempi citati dallo T. ad appoggio delle sue affermazioni, mostrano invero, nelle formulazioni da lui usate, come, pur essendo egli giunto a quelle che a me paiono delle conclusioni rispondenti al vero, il fenomeno non gli fosse chiaro nella sua interezza.

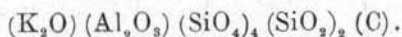
Si spiega in tal modo come non essendo possibile, ancor oggi, una distinzione per via chimica o per altra via, tra i due tipi di Si ⁽¹⁾, l'affermazione dello T. sia caduta in dimenticanza.

La pseudomorfosi sanidino-leucite.

Lo T. si esprime a questo proposito nei seguenti termini: «la pseudomorfosi sanidino-leucite è ben conosciuta, specie nella roccia sanidinica del Somma, dove si presenta solo del sanidino sotto forma di leucite, senza mescolanza di nefelina. Se si confrontano ora la composizione del minerale originario con quella del minerale di nuova formazione si osserva in quest'ultimo un aumento di $(\text{SiO}_2)_2$ ed è molto probabile che si possa pensare che il processo avvenga secondo l'equazione:

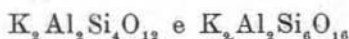


ciò che si può indicare più brevemente nella formula del sanidino separando la quantità di silice iniziale e quella aggiunta cioè:



⁽¹⁾ Solo recentemente si sono fatti tentativi, positivi, per riconoscere una differenziazione chimica tra l' Al^{IV} e l' Al^{VI} : v. Balconi (1941) [2] e Brindley e Youell (1951) [7].

Cioè dal confronto dalle formule

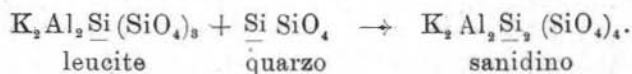


lo T. giunge alla conclusione che la trasformazione avvenga per aggiunta di due SiO_2 alla molecola di leucite, in modo che gli Si corrispondenti mantengono nell'ortoclasio una loro funzione caratteristica, diversa da quella del Si già preesistente nella leucite.

In realtà nella leucite una parte del silicio ha già una funzione diversa dall'altra (la sua formula va scritta $K_2Al_2\text{Si}(\text{SiO}_4)_3$) in quanto alla leucite si può giungere dalla kaliofilite con un processo analogo a quello del passaggio da leucite a sanidino.

Inoltre nello stesso SiO_2 aggiunto la metà del silicio ha funzione diversa dell'altra metà e solo per caso (in quanto il Si che lo T. trascura nella leucite viene compensato dall' Si_{an} che egli trascura nel quarzo) egli può giungere a riconoscere e ad affermare l'esatto rapporto $\text{Si} : \text{Si}_{an}$ nel sanidino.

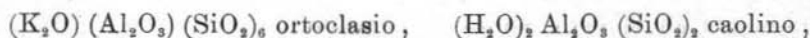
Ciò appare chiaramente attraverso la formulazione:



La decomposizione in caolino.

Lo T. così afferma a questo riguardo: « Se ora si considerano i fenomeni di decomposizione dell'ortoclasio, anche in questo modo si possono ricavare delle conoscenze circa la costituzione di questo composto.

La decomposizione più comune è la formazione di caolino. Se ora si confronta di nuovo il materiale originario col prodotto di decomposizione:



si riconosce l'andamento già spesso ricordato che $(SiO_2)_4$ e (K_2O) si sono separati ed $(H_2O)_2$ sono stati assorbiti, e si giunge al punto di vista già espresso prima che nell'ortoclasio $(SiO_2)_4$ e $(SiO_2)_2$ si presentano con diverso modo d'azione » (D).

Secondo lo T. nell'alterazione del feldspato potassico si avrebbe quindi una decomposizione della sua molecola tale che il gruppo $(SiO_2)_4$, che corrisponde alla sua parte anionica, si separerebbe completamente come silice, mentre i nuovi minerali si formereb-

bero come ricombinazione della parte « legante » a cui l'anidride carbonica ha tolto, tutto o in parte a seconda della propria quantità relativa, il potassio (col corrispondente passaggio, sappiamo oggi, di una parte dell'alluminio dalla coordinazione 4 a quella 6).

Considerazioni sull'alterazione dei minerali sialici.

Da un punto di vista strutturale nell'alterazione dei minerali sialici, a differenza da quelli femici ⁽¹⁾, si passa sempre da reticoli ad aggruppamento tridimensionale $Me^{IV}-O$ a reticoli ad aggruppamenti bidimensionali a rete piana, in cui l'Al muta, parzialmente o totalmente, di coordinazione. Questo passaggio non può avvenire in modo semplice, ma richiede una iniziale scissione completa del reticolo tridimensionale, con probabile passaggio a $Si(OH)_4$ di tutto il silicio sia anionico che « legante ». Nel caso dei minerali di alterazione sialici il processo di arricchimento in silice consisterà soprattutto in un processo di mobilitazione del silicio analogo a quello che abbiamo visto aversi nell'alterazione completa del serpentino in magnesite e silice, cioè in una scissione completa del reticolo cristallino nei suoi componenti anionici e metallici.

Solo in un secondo tempo si ha la parziale ricombinazione degli elementi non asportati a dare minerali diversi a seconda delle condizioni ambientali. Oggi si è riconosciuto che nei processi di caolinizzazione, sericitizzazione ecc. la formazione dell'uno o dell'altro prodotto finale dipende oltre che dalla temperatura, dalla concentrazione degli ioni alcalini e alluminio e dal pH dell'ambiente. Così il caolino è il prodotto che si forma a più bassa temperatura (sotto i 400°), mentre la pirofillite (meno idrata) si forma solo al di sopra di 400° , cioè è un prodotto di metamorfismo idrotermale di alta termalità; dal canto suo la sericite richiede un ambiente ad elevato tenore di potassio.

Appare così puramente casuale il fatto che nell'alterazione dell'ortoclasio in muscovite od in caolino il rapporto dell'Al e del Si nei prodotti di alterazione sia quello dell'Al e del Si del minerale originario. Ciò non vale infatti p. es. per la pirofillite.

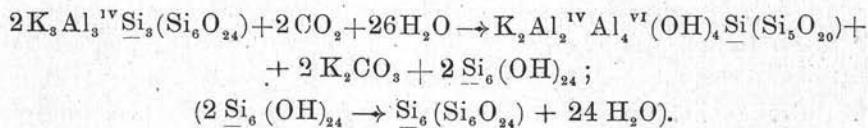
⁽¹⁾ Nel caso dell'alterazione dei componenti ferromagnesiani il processo di arricchimento in silice porta da reticoli a gruppi isolati o a catene semplici e doppie a reticoli con aggruppamenti più complessi, sino, al massimo, a reticoli bidimensionali piani, con processi che talora si limitano a trasposizioni reticolari abbastanza semplici.

L'andamento generale delle trasformazioni appare chiaramente se scriviamo le formule dei minerali con formule ad O (magmatico o silicatico) costante:

Ortoclasio	$K_3 Al_3^{IV} \underline{Si}_3 (Si_6 O_{24})$
Muscovite	$K_2 Al_4^{VI} (OH)_4 Al_2^{IV} \underline{Si} (Si_5 O_{20})$
Caolinite	$\left\{ \begin{array}{l} Al_4^{VI} (OH)_4 \underline{Si}_3 (Si_5 O_{20}) \\ Al_4^{VI} (OH)_{12} \end{array} \right.$
Pirofillite	$Al_4^{VI} (OH)_4 \underline{Si}_3 (Si_5 O_{20})$

Se ammettiamo, come è solito, che l'Al rimanga tutto in posto (passando solo in parte da Al^{IV} ad Al^{VI}), vediamo che nella trasformazione dell'ortoclasio in muscovite due molecole (ad O_{24}) di ortoclasio si trasformano in una di muscovite con liberazione di due terzi del potassio e due terzi del silicio (sotto forma di $Si(OH)_4$). Ciò richiede la presenza di relativamente poca CO_2 (2 molecole) ma di molta acqua (26 molecole). In opportune condizioni ambientali (elevata temperatura) quasi tutta l'acqua (24 molecole) potrà tornare in circolo, ed in questo caso accanto alla muscovite si formerà del quarzo.

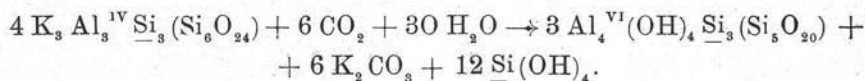
L'equazione di trasformazione si può scrivere:



Passando all'altro estremo della serie di trasformazione su elencata vediamo come il processo di trasformazione dell'ortoclasio in pirofillite sia un processo di eliminazione completa del metallo alcalino dal reticolo, con corrispondente passaggio di tutto l'Al alle posizioni ottaedriche e la sua sostituzione nelle posizioni tetraedriche con $\underline{Si}$ proveniente da una parte dell' $\underline{Si} (OH)_4$ formatosi in un primo tempo.

La trasformazione richiede naturalmente la presenza di quantità maggiori di anidride carbonica perchè si possa avere l'eliminazione completa del potassio. Se questo non viene eliminato totalmente potrà formarsi anche della muscovite.

L'equazione di trasformazione dell'ortoclasio in pirofillite può scriversi globalmente:



RIASSUNTO E CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Nelle pagine precedenti si è cercato di applicare la distinzione tra $\underline{Si}$ «legante» e Si_{an} all'interpretazione dei processi di trasformazione termica (artificiale) ed ai processi naturali di alterazione e trasformazione metamorfica dei minerali.

Sono state considerate in modo particolare le trasformazioni dei minerali ferromagnesiani, mentre ci si è limitati ad un breve cenno riguardo ai minerali «sialici», ai quali si pensa di dedicare un lavoro successivo.

Il concetto fondamentale che è alla base della ipotesi di lavoro qui ammessa è che gli aggruppamenti Si-O comunemente considerati non sono che unità reticolari d'ordine superiore formati per l'associazione dei gruppi (SiO_4) , le vere unità fondamentali del reticolo dei silicati, con $\underline{Si}$ legante.

Le trasformazioni termiche dei minerali ferromagnesiani. - Si sono considerati i processi di trasformazione termica del serpentino, dell'antofillite, del talco e delle cloriti più o meno alluminifere.

Mediante l'ipotesi su enunciata mi pare si possa spiegare facilmente come la trasformazione termica del *serpentino* dia luogo direttamente (cioè senza passare prima attraverso alla fase amorfa) a forsterite ⁽¹⁾ isoorientata rispetto alle fibre originali del crisotilo, e non invece ad enstatite, con struttura a catena semplice di inosilicato, come si sarebbe portati a pensare considerando la struttura piana dell'aggruppamento complessivo Si-O del serpentino originario. L' $\underline{Si}$ iniziale (cioè l'Si in eccesso nel reticolo piano del serpentino rispetto ai gruppi (SiO_4) che si ritrovano nella forsterite) passa invece in un primo tempo allo stato amorfo e solo successivamente, per notevole aumento della temperatura, si ricombina con parte della forsterite a dare appunto il pirosseno.

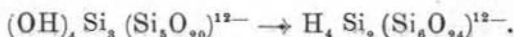
(1) Nella quale si conservano appunto, dell'aggruppamento Si-O iniziale, i soli gruppi (SiO_4) , unità fondamentali del reticolo.

Nel caso della trasformazione termica della *antofillite* sembra invece aversi direttamente la formazione di enstatite. La cosa è in questo caso affatto plausibile, in quanto la trasformazione dell'anfibolo in pirosseno può avvenire per semplice trasformazione interna di parte dell' Si in Si_{an} a spese dell'ossigeno che si libera dai gruppi $(\text{OH})^-$ dell'anfibolo, che si trasformano in H_2O durante il riscaldamento.

Una trasformazione del tutto diversa presenta il *talco*, il quale, per riscaldamento, si scinde completamente in prodotti amorfi, che poi si ricombinano a dare enstatite, mentre non si è mai osservata la formazione di olivina.

Questo comportamento si spiega considerando che nel talco $\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_3(\text{Si}_5\text{O}_{20})$ non si ha un numero di atomi di magnesio sufficienti per trasformare in olivina i gruppi (SiO_4) presenti; a sua volta l'ossigeno che si libera quando i gruppi $(\text{OH})^-$ danno luogo ad acqua è insufficiente a trasformare tutto l' Si in (SiO_4) .

Complessivamente nel ricomporsi in reticolo dei prodotti di scissione solo 1 dei 3 Si può passare a Si_{an} , il che può rappresentarsi come un fenomeno di trasposizione interna:



La trasformazione termica delle *cloriti*, ha un andamento analogo a quella del serpentino, data l'analogia delle formule dei due minerali: così anche qui il primo prodotto di trasformazione è la forsterite, i cui cristalli presentano anche qui una disposizione preferenziale rispetto all'orientamento del minerale iniziale.

Nelle cloriti si ha però una sostituzione parziale del gruppo MgSi con il gruppo $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Al}^{\text{IV}}$: ora l'alluminio mentre da una parte ritarda, per la sua maggiore forza di legame, il processo di scomposizione completa del reticolo originario, dall'altra, non potendo esso dar luogo (fra i minerali di neoformazione) ad un ortoallumino-silicato, si combina con parte del Mg a formare lo spinello, accentuando con questo il carattere di metamorfismo « di contatto » che presentano i processi di trasformazione termica dei minerali ferromagnesiani.

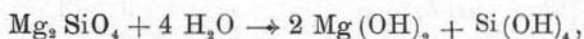
Gli Si e gli (SiO_4) della molecola della clorite residui, si trasformano in silice amorfa, che dà poi luogo ad una trasformazione parziale dell'olivina in enstatite, continuandosi, anche in questa fase, il parallelismo del processo di trasformazione delle cloriti e del serpentino.

I processi naturali di trasformazione dei minerali ferromagnesiani. - Tra di essi sono stati esaminati il processo di serpentinizzazione dell'olivina, quello di trasformazione del serpentino in talco e quello dell'alterazione completa del talco (e del serpentino) in magnesite e silice.

Infine si è esaminato il processo di cloritizzazione delle miche ferromagnesiane.

La serpentinizzazione dell'olivina può venire spiegata facilmente dal punto di vista della distinzione $\underline{\text{Si}}$ - Si_{an} : caratteristico è il fatto che nel serpentino si abbiano contemporaneamente presenti strati talcosi a massimo di $\underline{\text{Si}}$, accanto a degli strati brucitici di puri $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

La formazione del serpentino (che tende a legare a sé il massimo dell' $\underline{\text{Si}}$ e dell' $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formatisi nella trasformazione iniziale completa della forsterite:



può quindi interpretarsi quasi come « reazione » dell'ambiente al processo di alterazione che tenderebbe a separare il più possibile gli elementi sialici da quelli femici.

La separazione completa del magnesio dello strato brucitico del serpentino si ha nella ulteriore trasformazione del serpentino in talco.

In presenza di sufficienti quantità di anidride carbonica la trasformazione del talco e del serpentino può procedere sino alla completa scissione degli elementi femici (come MgCO_3) e degli elementi sialici (in parte come quarzo ed in parte come silice amorfa).

Caratteristico, dal nostro punto di vista, appare il fatto che in questo processo la silice amorfa ed il quarzo sembrano formarsi secondo i rapporti nei quali rispettivamente il $\underline{\text{Si}}$ e il Si_{an} sono contenuti nel minerale iniziale: cioè rispetto al processo di alterazione i due tipi di silicio sembrano qui comportarsi in modo diverso.

Il processo di cloritizzazione delle miche è stato esaminato soprattutto dal punto di vista dei rapporti di sostituzione $\text{Al}:\underline{\text{Si}}$; anche nel caso di questi minerali di alterazione si è verificata la validità della regola di sostituzione enunciata a proposito dei minerali magmatici: « la sostituzione $\text{Al}^{\text{IV}}:\underline{\text{Si}}$ può al massimo raggiungere i valori corrispondenti alla sostituzione totale $\text{Al}:\underline{\text{Si}}$ ».

Nel caso di sostituzione apparentemente maggiore la paragenesi dimostra che anche qui i minerali ad alto tenore di allu-

minio debbono considerarsi minerali basici, in cui parte dell'ossigeno è direttamente legato all'alluminio.

L'alterazione dei minerali sialici. - I processi di alterazione dei minerali sialici sono stati esaminati assai brevemente e soprattutto in quanto nel classico lavoro di Tschermak sui feldspati (1864) si è trovata chiaramente espressa l'idea che, in base alla considerazione dei processi naturali di pseudomorfosi sanidino-leucite ed alla trasformazione dell'ortoclasio in caolino ed in mica, si possono distinguere nell'ortoclasio e nell'albite due tipi di silicio, coincidenti rispettivamente con il Si e con il Si_{an} .

Attraverso l'esame degli esempi portati dallo Tschermak a favore della sua tesi ci si è potuti render conto del perchè questa ipotesi sia stata successivamente abbandonata: lo Tschermak non aveva visto il problema nella sua generalità ed i risultati esatti da lui trovati p. es. nel caso della pseudomorfosi sanidino-leucite si spiegano con un compenso degli errori commessi trascurando, sia nel quarzo, sia nella leucite, la distinzione tra i due tipi di silicio.

Data la struttura di tetrasilicati dei minerali sialici ⁽¹⁾ la loro trasformazione deve avvenire con scissione iniziale completa dei minerali stessi.

I prodotti di scissione si combinano poi a dare, nell'ambiente relativamente ricco d'acqua, minerali nuovi, sempre con struttura astrato, ma diversi con il variare delle condizioni ambientali di genesi.

Alcuni di essi (miche) contengono ancora parte dei metalli alcalini dei minerali originari, però per lo più si ha l'esclusione dei componenti alcalini ed alcalinoterrosi dal reticolo dei minerali di neoformazione, che hanno struttura analoga rispettivamente a quella del serpentino (caolino) e a quella del talco (pirofillite).

Nel caso di scissione completa finale si ha invece la formazione di ossidi (ed idrossidi) trivalenti e tetravalenti.

Si osserva quindi anche qui nei primi prodotti di trasformazione (caolino ecc.) la tendenza a trattenere il più possibile nel reticolo i prodotti della scissione iniziale; per quanto riguarda i metalli alcalini un fenomeno simile può forse riconoscersi nella captazione da parte dei minerali di neoformazione (argillosi) di una parte almeno dei più grossi cationi (K^+) per fenomeno di adsorbimento.

Pavia, Istituto di Mineralogia dell'Università.

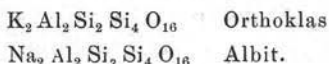
(1) In essi cioè il rapporto $(\text{Si}, \text{Al}^{\text{IV}}) : \text{Si}_{\text{an}}$ raggiunge il valore massimo 1:1.

APPENDICE

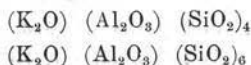
Citazioni dal lavoro di Tschermak sui feldspati (1864) [19] (*).

(A) (pag. 599) Den speciellen chemischen Vorgang bei der Bildung der Feldspathe können wir allerdings nicht ohne Weiteres studiren, so lange wir nicht die Entstehung im Laboratorium beobachten, doch geben die in der Natur vorkommenden Umwandlungen auch hiefür Anhaltspunkte. Ich glaube nun, dass der Mineraloge, welcher die Pseudomorphosen und Zersetzungsproducte studirt und diese mit den ursprünglichen Mineralien vergleicht, in derselben Lage ist, wie der Chemiker im Laboratorium, nur dass letzterer die Vorgänge mehr in der Hand hat und nicht so sehr auf den glücklichen Zufall angewiesen ist. Daher meine ich auch, dass wir auf solchem Wege zu ähnlichen Resultaten gelangen werden wie der Chemiker, indem wir aus den genannten Beobachtungen die Bildungsweise entnehmen und was noch mehr, indem wir die spezielle chemische Constitution der Mineralverbindungen erschliessen.

(B) (pag. 600-601) Aus allen diesen Erscheinungen der Bildung und Zersetzung geht also hervor, dass der Orthoklas und mit ihm der Albit eine solche chemische Constitution besitzen, dass nicht alle Atome Si in gleicher Beziehung zu der Verbindung stehen, sondern die eine Menge Si_2 sich anders verhält als die übrigen Si_4 , und dieser Gedanke kann angedeutet werden durch die Formeln:



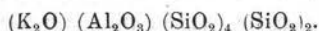
(C) (pag. 599) Die Pseudomorphose von Sanidin nach Leucit ist bekannt, ich meine hier jenen Fall im Sanidingestein der Somma, wo blos Sanidin in der Form des Leucites vorkömmt, ohne Beimengung von Nephelin. Vergleicht man hier die Zusammensetzung des ursprünglichen Minerals und des neu entstandenen



so bemerkt man in der letzteren eine Zunahme $(\text{SiO}_2)_2$ und es hat viele Wahrscheinlichkeit für sich, den Vorgang nach der Gleichung

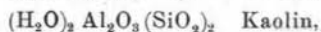
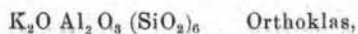


zu denken, was man kürzer in der Formel des Sanidin durch die Trennung der ursprünglichen und hinzugekommenen Kieselsäuremenge anzeigt, also:



(*) Si è mantenuta nelle citazioni la grafia del testo originale.

(D) (pag. 600) Wenn man nun auch die Zersetzungserscheinungen des Orthoklas betrachte so lässt sich eben so in die Constitution dieser Verbindung Einsicht gewinnen. Die gewöhnlichste Zersetzung ist die Kaolinbildung. Vergleicht man nun wieder das ursprüngliche Mineral mit dem Zersetzungsproducte



so erkennt man den schon oft besprochenen Hergang, dass $(\text{SiO}_2)_4$ und (K_2O) ausgeschieden, $(\text{H}_2\text{O})_2$ aufgenommen wurden, und kommt zu der schon zuvor entwickelten Ansicht, dass im Orthoklas $(\text{SiO}_2)_4$ und $(\text{SiO}_2)_2$ in verschiedener Wirkungsweise auftreten.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ALI S. Z. e BRINDLEY G. W. (1948), *X-ray study of thermal transformations in the chlorite mineral, penninite*, Proc. Leeds Phil. Soc. **5**, 109-115.
- [2] BALCONI M. (1941), *Esperienze di attacco su silicati di alluminio*, Rend. S. M. I. **1**, 77-82.
- [3] — (1953), *Un nuovo metodo di calcolo dell'analisi delle rocce*. Rend. Acc. Lincei, Cl. Sc. Fis., Mat. e Nat. vol. XIV, 130-138.
- [4] — (1953-1954), *I limiti di sostituzione silicio: alluminio nei silicati magmatici*, Nota I e II, Ibid., vol. XV, 427-432 e vol. XVI, 101-107.
- [5] BRINDLEY G. W. e ALI S. Z. (1950), *X-ray study of thermal transformations in some magnesian chlorite minerals*, Acta Cryst. **3**, 25-30.
- [6] BRINDLEY G. W., OUGHTON B. M., YOEUELL R. F. (1951), *The crystal structure of amesite and its thermal decomposition*, Acta Cryst. **4**, 545-557.
- [7] BRINDLEY G. W., YOEUELL R. F. (1951), *A chemical determination of «tetrahedral» and «octahedral» aluminium ions in a silicate*, Acta Cryst. **4**, 495-496.
- [8] EPPRECHT W. e BRANDENBERGER E. (1946), *Die Entwässerung von Crysotil und Antigorit*, Schw. Min. Petr. Mitt. **26**, 229-256.
- [9] GRUNER J. W. (1944), *The kaolinite structure of amesite, $(\text{OH})_2(\text{Mg, Fe})_4\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{Al}_2)\text{O}_{10}$, and additional data on chlorites*, Am. Mineral. **29**, 222-430.
- [10] — (1948), *Progress in silicate structures*, Am. Min. **33**, 679-691.
- [11] HARGREAVES A. e TAYLOR W. H. (1946), *An x-ray examination of decomposition products of chrysotile (asbestos) and serpentine*, Min. Mag. **27**, 204-216.
- [12] HEY M. H. e BANNISTER F. A. (1948), *A note on the thermal decomposition of chrysotile*, Min. Mag. **28**, 333-337.
- [13] HÖDL A. (1942), *Über Chlorite der Ostalpen*, N. Jahrb. Min. B. B. **77**, 1-77.
- [14] ORCEL J. (1927), *Recherches sur la composition chimique des chlorites*, Bull. Soc. Franç. Min. **50**, 75-456.
- [15] ORCEL J. e CAILLIÈRE S. (1938), C. R. Acad. Sci. Paris, **207**, 788. (Cit. da Brindley-Ali 1950).

- [16] ORCEL J. e RENAUD P. (1941), C. R. Acad. Sci. Paris, 212, 918. (Cit. da Brindley-Ali 1950).
- [17] THILO e ROGGE G. (1939), *Chemische Untersuchungen von Silikaten, VIII, Über die thermische Umwandlung des Anthophyllits $Mg_7Si_8O_{22}(OH)_2$. Über die Polymorphie des Magnesiummetasilikates und über den Mechanismus der Umwandlung von Anthophyllit und Talk beim Erhitzen*, Ber. d. deutsch. Chem. Gesell. 72, 341-362.
- [18] THILO E. (1939), *Chemische Untersuchungen von Silikaten, IX, Die Umwandlung von Tremolit in Diopsid beim Erhitzen*, Zeit. Krist. 101, 345-350.
- [19] TSCHERMAK G. (1864), *Chemisch-mineralogische Studien: I. Die Feldspathgruppe*, Ber. d. K. K. Akad. Wiss. Wien, Math-Naturw. Cl. 50, 566-613.
- [20] TURNER e VERHOOGEN (1951), *Igneous and metamorphic petrology*, X-602, McGraw-Hill, London.

INDICE

Introduzione	Pag. 62
La trasformazione termica dei minerali idrossilati ferromagne- siani	» 62-73
La trasformazione del serpentino	» 63-65
La trasformazione dell'antofillite e del talco	» 65-68
Le trasformazioni termiche delle cloriti	» 69-73
L'alterazione idrotermale dei minerali ferromagnesiani	» 73-79
La serpentinnizzazione dell'olivina	» 73-75
La trasformazione del serpentino in talco e l'alterazione succes- siva del talco e del serpentino	» 75-76
La cloritizzazione dei minerali ferromagnesiani e la sostituzione Si:Al ^{IV} nei minerali d'alterazione idrossilati	» 76-79
L'alterazione dei minerali sialici	» 79-84
L'alterazione dei feldspati e le idee di Tschermak (1864)	» 79-82
Considerazioni sull'alterazione dei minerali sialici	» 82-84
Riassunto e considerazioni conclusive	» 84-87
Appendice: citazioni originali da Tschermak (1864)	» 88-89
Bibliografia	» 89-90