

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

**MEMORIE - SERIE A**  
**VOL. LXXVII - ANNO 1970**

---

**PROCESSI VERBALI 1970**

## I N D I C E

### MEMORIE

BOTTARI F., MACCHIA B. - Stereochimica delle reazioni con acido tricloroacetico e acido cloridrico di alcuni ossidi di stilbene sostituiti . . .	Pag. 1
LARDICCI L., MENICAGLI R. - Sulla correlazione tra il (—)(S)-2-metil-1-butano-1-olo e composti otticamente attivi contenenti gruppi fenilici: determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica . . . . .	» 25
CECCANTI G. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - Su alcuni composti organometallici otticamente attivi contenenti gruppi fenilici . . . . .	» 40
DI FRAIA T. - Resti di un villaggio della cultura tipo Serra d'Alto a Saldone presso Metaponto (Lucania) . . . . .	» 54
GRIFONI CREMONESI R. - I materiali preistorici della Toscana esistenti al Museo Civico di Grosseto . . . . .	» 78
RAU A., TONGIORGI M. - Tane ad U fossili del «genere» <i>Corophioides</i> negli «Scisti verdi» (Carnico inferiore) dei Monti Pisani . . . . .	» 92
RAMA S., PAGGI A. - Sulla utilità dell'impiego di lasers nello studio di fumi da combustione . . . . .	» 102
MENCHETTI S. - Sulla arsenopolibasite del Canale dell'Angina (Alpi Apuane)	» 111
BONATTI S., FRANZINI M., SCHIAFFINO L. - The Bagnone meteorite . . . . .	» 123
CAPEDRI S. - Le geminazioni dei plagioclasti in relazione all'origine delle ofioliti appenniniche ad albite . . . . .	» 134
BRONDI A., GHEZZO C., GUASPARRI G., RICCI C. A., SABATINI G. - Le vulcaniti paleozoiche nell'area settentrionale del Complesso effusivo atesino. Nota I - Successione stratigrafica, assetto strutturale e vulcanologico nella Val Sarentina . . . . .	» 155
GRAZZINI M. - Idrogranati nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze)	» 201
MORI G., TOZZI C. - Resti di un insediamento piceno al Colle del Telegrafo a Pescara . . . . .	» 217
FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Osservazioni micromorfologiche e sedimentologiche su alcuni paleosuoli dei dintorni di Grosseto . . . . .	» 231
FONDI R. - <i>Prolagus sardus</i> WAGNER ( <i>ochotonidae</i> , <i>lagomorpha</i> , <i>mammalia</i> ) da una breccia ossifera della Montagnola senese . . . . .	» 260
DI FRAIA T. - Tracce di uno stanziamento neolitico all'aperto presso Paterno (L'Aquila) . . . . .	» 289

BRANDI G. P., CERRINA FERONI A., DECANDIA F. A., GIANNELLI L., MONTEFORTI B., SALVATORINI G. - Il Pliocene del bacino del Tevere fra Celleno (Terni) e Civita Castellana (Viterbo). Stratigrafia ed evoluzione tettonica . . . . .	Pag. 308
SIGHINOLFI G. P. - Investigations into the deep levels of the continental crust: petrology and chemistry of the granulite facies terrains of Bahia (Brazil) . . . . .	» 327
RIVALENTI G. - Genetical problems of banded amphibolites in the Frederikshåb district, South West Greenland . . . . .	» 342
RIVALENTI G., SIGHINOLFI G. P. - Geochemistry and differentiation phenomena in basic dikes of the Frederikshåb district, South West Greenland . . . . .	» 358

## PROCESSI VERBALI

Adunanza del 15 gennaio 1970 . . . . .	Pag. 381
Adunanza del 12 marzo 1970 . . . . .	» 383
Adunanza del 14 maggio 1970 . . . . .	» 385
Adunanza del 9 luglio 1970 . . . . .	» 385
Adunanza del 12 novembre 1970 . . . . .	» 386
Adunanza straordinaria del 10 dicembre 1970 . . . . .	» 387
<i>Statuto</i> . . . . .	» 389
<i>Regolamento</i> . . . . .	» 395
<i>Elenco dei soci per l'anno 1970</i> . . . . .	» 399

M. GRAZZINI (\*)

## IDROGRANATI NELLE BRECCIE OFIOLITICHE DI VINCIGLIATA (FIRENZE)

**Riassunto** — I granati, prelevati dalle breccie ofiolitiche, sono stati studiati a mezzo di analisi alla spettroscopia all'infrarosso, ai raggi X e con determinazioni ottiche. I minerali identificati sono spessartina, andradite e grossularia. I risultati sperimentali ottenuti, in particolare l'osservazione delle vibrazioni OH stretching negli spettri infrarosso, hanno permesso di dimostrare che si tratta di idrogranati e la loro presenza nelle breccie ofiolitiche di Vincigliata (Firenze) permetterebbe di considerare la genesi della roccia.

**Summary** — Garnets from ophiolitic rocks have been studied by infra-red spectra analysis, X rays and optical determinations. Identified minerals are spessartine, andradite and grossulaire. Results obtained in particular the observations of OH stretching vibrations in infra-red spectra, prove these to be hydrogarnets and their presence in ophiolitic «breccia» from Vincigliata (Florence) should allow to consider the genesis of the component parts the rock.

### INTRODUZIONE

Dalle breccie ofiolitiche della zona di Vincigliata (Firenze), che saranno descritte in altra nota, sono stati separati i granati presi in esame nel presente studio. Tali granati, isolati, sono stati studiati a mezzo della spettroscopia all'infrarosso; i risultati ottenuti hanno dimostrato che tali minerali sono identificabili con i granati idrati o idrogranati delle serie spessartite, andradite, grossularia.

I granati sono minerali caratteristici di rocce metamorfiche e la loro composizione può indicare il grado di metamorfismo della roccia stessa.

La composizione chimica di questi minerali è condizionata dalla composizione complessiva della roccia: infatti l'andradite è ca-

---

(\*) Istituto di Mineralogia, Petrografia, Geochimica della Università degli studi di Firenze.

ratteristica di rocce metamorfiche provenienti da calcari, così pure la spessartina o più esattamente i minerali del gruppo spessartina sono caratterizzati dalla presenza del calcio e si formano in rocce in fase iniziale di metamorfismo a bassa o media temperatura.

I granati secondo H. WINCHELL [1958] si dividono in due serie: pirlaspite (piropo, almandino, spessartite) e ugrandite (uvarovite, grossularia, andradite).

Esiste una lacuna di miscibilità fra la serie ugrandite e la serie pirlaspite e così pure si trovano lacune fra i componenti di una stessa serie (piropo, almandino, spessartina).

Da un lato la diversità dei raggi ionici degli elementi che entrano nella molecola cristallina e dall'altro lato la diversa temperatura di formazione, determinano la causa, per cui al crescere delle temperature gli ioni più piccoli si sistemano più facilmente nella struttura dando maggiore stabilità al reticolo cristallino.

La composizione chimica e il lato della cella elementare dei singoli tipi di granati, correlati ai raggi ionici degli elementi sostituibili, permettono di osservare che nella serie ugrandite all'aumento del raggio ionico dell'elemento trivalente, corrisponde un graduale aumento dei valori della cella elementare. Nella serie pirlaspite ad un aumento del raggio ionico dell'elemento bivalente si ha un aumento del lato della cella elementare. Fra le due serie esiste quindi una lacuna netta.

Quanto sopra esposto dimostra che, la determinazione del lato della cella elementare dei granati, ha importanza quale fattore diagnostico di questi minerali. W. A. DERR et Al. [1964] hanno ottenuto dei valori su granati sintetici riportati nella tab. 1 che dimostrano il rapporto lato della cella composizione chimica.

TABELLA N. 1  
*gruppo dei granati Ia3d*

Nome	Formula	$a_0$
piralaspite		
piropo	$M_3Al_2Si_3O_{12}$	11.459 Å
almandino	$Fe_3Al_2Si_3O_{12}$	11.526
spessartina	$Mn_3Al_2Si_3O_{12}$	11.621
ugrandite		
grossularia	$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$	11.85
uvarovite	$Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$	12.00
andradite	$Ca_3(Fe,Ti)_2Si_3O_{12}$	12.048

Per l'identificazione dei minerali tramite determinazione ai raggi X ho separato i granati dalle breccie e quindi ho proceduto all'arricchimento coi liquidi pesanti, con metodi magnetici e con HCl diluito per eliminare i carbonati.

I campioni passati agli ultrasuoni per lo sgretolamento venivano trattati con HCl diluito e, dopo essere stati lasciati nella soluzione acida per circa venti minuti, venivano abbondantemente lavati in acqua distillata e quindi asciugati a 40° C. Con questa prima fase di separazione diversi minerali costituenti la roccia sono stati eliminati e una osservazione del materiale ottenuto al binoculare e al microscopio polarizzatore ha confermato l'assenza nelle frazioni dei carbonati e dei minerali di serpentino.

I granuli così ottenuti sono stati passati ai liquidi pesanti per un ulteriore arricchimento. Si sono ottenute tre frazioni: minerali con  $d > 2.97$  con  $d = 2.97$  e con  $d < 2.97$ . Le prime due frazioni sono state ulteriormente suddivise con metodi magnetici e quindi sottoposte ad una cernita manuale al binoculare. I campioni così arricchiti sono stati usati per le analisi.

### *Diffrazione ai raggi X*

Sono stati eseguiti diffrattogrammi a raggi X per  $\text{CuK}\alpha$ , sulle diverse frazioni separate dalla roccia con i metodi sopradetti e contenenti granati. Sono stati esaminati i campioni V<sub>1</sub>, V<sub>2</sub>, V<sub>3</sub>, V<sub>4</sub>, V<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>, V<sub>8</sub>, e n. 1, 2, 3 (del Museo di Mineralogia di Firenze).

La presenza dei granati è costante in tutti i campioni, non solo ma nelle varie frazioni è possibile identificare alcuni tipi di granati.

A seguito delle riprese diffrattometriche si nota che l'azione del magnetone favorisce l'arricchimento in spessartina e andradite, mentre la grossularia non risente di tale trattamento.

Nel campione V<sub>4</sub> è più scarsa la spessartina e nel V<sub>5</sub> e V<sub>6</sub> la grossularia.

L'esame dei campioni, effettuato per mezzo delle riprese diffrattometriche è stato eseguito sia sul miscuglio dei tre granati, sia su cristalli di un solo tipo di granato. I diffrattogrammi ottenuti hanno registrato delle riflessioni  $2\theta$ , caratteristici per granati di manganese, spessartina, per granati di calcio, grossularia e andradite, escludendo la presenza delle riflessioni attribuibili a pirope, almandino e uvarovite.

Le riflessioni [hkl] usate per il calcolo della cella elementare sono state [220], [400], [420], [332], [440] ed hanno permesso di determinare un valore di  $a_o$  per i tre tipi di granato, tale che l'attribuzione a questi minerali è presumibilmente certa.

E' stato pure eseguito un confronto con tre campioni di granato del Museo di Mineralogia di Firenze, identificati come spessartina, grossularia e andradite.

Le riflessioni [hkl] ottenute e valutate confermano l'attribuzione dei minerali al gruppo spaziale Ia3d.

Nella tab. n. 2 sono riportati, per ciascun granato di ogni campione, i valori della cella elementare ottenuti tramite i  $2\vartheta$  e le riflessioni [hkl] caratteristiche per ogni tipo di minerale.

TABELLA N. 2

*Lato cella dei campioni di Vincigliata e del Museo.*

minerale		V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>	V <sub>4</sub>	V <sub>5</sub>	V <sub>6</sub>	V <sub>8</sub>	museo
spessartina	X	11.81	11.80	11.82	11.786	11.80	11.80	11.78	11.65
	M	11.87	11.88	—	11.80	—	11.82	—	—
andradite	X	12.08	12.07	12.07	12.10	12.07	12.09	12.08	12.05
	M	12.09	12.08	—	12.07	—	12.06	—	—
grossularia	X	11.92	11.93	11.90	—	11.896	—	11.92	11.86
	M	11.95	11.91	—	11.90	—	11.898	—	—

N.B. Con la lettera X si intendono cristalli singoli, con la lettera M matrice cristallina con miscuglio dei tre granati. La cella elementare è stata calcolata con errore massimo 0.004 Å.

I risultati ottenuti mostrano che i valori di  $a_o$  sono superiori a quelli della letteratura e ai valori dei granati-confronto.

Le riflessioni [hkl] per l'andradite, la grossularia, e la spessartina sono nei fotogrammi spostate entro piccoli valori e di conseguenza il lato  $a_o$  risulta superiore al previsto. Tale fenomeno che si mostrava senza dubbi evidente, doveva essere legato a qualche fattore insito nella molecola stessa dei granati esaminati. Si escludeva che fosse legato a sostituzioni isomorfogene del composto, poiché i valori di  $a_o$  non risultavano cambiati entro i termini delle due serie isomorfe dei granati.

Dalla letteratura risulta che alcuni idrogranati danno il feno-

meno della espansione della cella elementare, e di conseguenza nella loro molecola si hanno dei gruppi ionici tali da determinare questa alterazione.

Si doveva quindi dimostrare che, nella molecola dei granati di Vincigliata, si trovano dei gruppi ionici che non si trovano nei granati normali, che tali gruppi sono da riferirsi ai gruppi  $\text{OH}^-$ . Per accertare la presenza di tali gruppi e per la loro identificazione, data la piccola quantità di polvere cristallina e la particolare sensibilità dei minerali in esame, ho pensato di usare la spettroscopia all'infrarosso e di valermi di questo mezzo di indagine per risolvere il problema.

### *Spettroscopia all'infrarosso*

L'analisi infrarosso è stata largamente applicata ai composti organici e soltanto da poco tempo questa tecnica di investigazione è stata assorbita e usata nel campo geo-mineralogico.

Molti ricercatori si sono occupati di investigare sui minerali attraverso la spettroscopia all'infrarosso e mostrano particolare interesse, alcuni perché hanno studiato le vibrazioni di frequenza caratteristiche nei silicati, altri perché hanno osservato e definito le frequenze vibrazionali di gruppi di anioni e cationi (7, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17).

La struttura dei granati è stata oggetto di numerosi studi da parte di ricercatori, e, fra i granati, la grossularia è stata particolarmente investigata. Secondo S. C. ABRAHM, S. GELLER [1958] la posizione, nella grossularia  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , degli atomi Ca-Al-Si è definita dai tre poliedri di ossigeno: il dodecaedro, l'ottaedro e il tetraedro; la variazione della distanza Si-O, Ca-O, Al-O nel reticolo è dovuta a irregolarità di alcuni poliedri. Sulla base di queste osservazioni e su determinazioni effettuate da S. GELLER, M. A. GIL-LEO [1957] sui granati di ferro e ittrio, E. F. COHEN-ADDAD et AL. [1964, 1967] hanno nel 1967 continuato lo studio sui granati ed hanno determinato che alcuni gruppi  $\text{SiO}_4$  possono essere sostituiti da gruppi  $(\text{OH})_4$  nella molecola cristallina di questi silicati. Essi studiano la sostituzione dei gruppi  $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$  nei composti idrogranati a formula  $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_{12-4x}$ . Gli AA. osservano prima la struttura dell'idrogranato  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ , in cui sono presenti gli ottaedri  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , dei dodecaedri  $\text{Ca}(\text{OH})_8$  e dei tetraedri  $(\text{OH})_4$ . Benché il numero dei gruppi OH in tale maglia cristallina sia mol-

to elevato, bande presenti intorno a  $3600\text{ cm}^{-1}$  dimostrano l'esistenza di ossidrili liberi. Secondo i ricercatori si formano tetraedri irregolari, che mantengono la simmetria propria del tetraedro. Nella sostituzione  $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$  il tetraedro subisce una dilatazione, mentre si determina una profonda deformazione del dodecaedro, avendo i due poliedri legami comuni. Tale fatto era già stato notato da S. C. ABRAHAM e W. PRANDL [1966] nella sostituzione  $\text{SiO}_4 \rightarrow \text{FeO}_4$  di due granati  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$  e  $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ . L'ottaedro subisce soltanto una contrazione del 10% del volume. La coesione del cristallo è assicurata dal legame O-catione e nel caso esaminato da Cohen l'Al-O, formando l'ottaedro  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , costituisce una unità strutturale stabile. L'osservazione viene poi portata sulla soluzione solida  $\text{Al}_2\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_{2.16}(\text{OH})_{3.33}$  e viene ricercata la ripartizione statistica della sostituzione  $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$  degli atomi Si e H. La spettroscopia infrarossa ( $3600\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ ) permette di stabilire nei composti studiati l'esistenza e la presenza di O-H liberi. Gli AA., inoltre, attribuiscono le bande  $1000\text{-}850$  alle vibrazioni del legame covalente Si-O, escludendo la presenza di bande dovute alla vibrazione del legame Al-O che sono aspettate tra  $780\text{-}770\text{ cm}^{-1}$ .

Le considerazioni sopra esposte, ricavate dalla letteratura sui silicati e dedotte dai dati ottenuti dalla spettroscopia all'infrarosso, mi hanno spinto a considerare alcuni valori rilevati durante le ricerche eseguite sui granati prelevati dalle oficalci di Vincigliata. I risultati diffrattometrici a raggi X mi davano dei valori non conformi con i dati teorici rilevati dalla letteratura: il costante aumento dei valori del lato della cella elementare dei granati e alcune anomalie ottiche trovate in alcuni campioni esaminati. Questi fatti mi hanno spinto ad approfondire tali risultati.

Un'indagine spettroscopica infrarossa sulla frequenza di vibrazioni dei gruppi presenti nei minerali sarebbe stato oltremodo utile e valido a definire lo studio.

Gli spettri sono stati eseguiti su n. 7 campioni di granati delle brecce di Vincigliata e su n. 3 campioni - confronto del Museo di Mineralogia di Firenze.

Ho impiegato i campioni già separati, arricchiti e scelti opportunamente e che erano stati identificati e usati per le determinazioni ottiche e ai raggi X. Con le varie frazioni sono state preparate le pasticche, formate da un miscuglio di KBr e di campione da esaminare.

Gli spettri sono stati ripresi su pasticche di KBr, aventi lo stesso spessore, ma a due concentrazioni della sostanza campione:

su 300 mg di KBr 3 mg di sostanza; su 350 mg di KBr mg 1.5 di sostanza campione.

Durante la preparazione delle pasticche il miscuglio della sostanza è stato tenuto 48 h in stufa a 175°; così pure le pastiglie prima delle riprese sono state poste in stufa a 175° per 48 h e di nuovo ripestate. Con queste precauzioni è stato possibile eliminare quasi completamente l'acqua di imbibizione che normalmente complica la zona spettrale al di sopra di 3000  $\text{cm}^{-1}$ .

Sono stati registrati spettri nell'intervallo intorno 4000 - 450  $\text{cm}^{-1}$ , con l'aiuto di uno spettrofotometro Perkin-Elmer a doppio reticolo mod. 457.

Gli spettri mi hanno permesso di identificare le vibrazioni di frequenza caratteristiche dei gruppi Si-O e O-H.

In tutti gli spettri dei campioni esaminati compaiono due bande intorno a 3600-3400  $\text{cm}^{-1}$ , attribuibili alla vibrazione stretching di gruppi O-H. La differente frequenza di queste bande fa ritenere probabile la contemporanea presenza di ossodrili liberi e di ossidrili legati per legame a idrogeno. Poiché negli spettri dei campioni di confronto del Museo tali bande sono assenti è possibile identificare i minerali studiati come idrogranati.

Nella tab. n. 3 sono riportate le frequenze delle bande di assorbimento infrarosso per i gruppi O-H nei campioni e il loro assegnamento. Nelle fig. 1 e seguenti sono riportate le bande di assorbimento dei gruppi OH per i diversi campioni analizzati, i cui massimi di assorbimento sono riportati nella tab. n. 3.

Un'altra zona spettrale il cui studio può fornire indicazioni sulla struttura dei silicati è quella compresa tra 1000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

TABELLA N. 3

*Frequenze delle vibrazioni stretching dei gruppi O-H.*

Campione	frequenza	i	Campione	frequenza	i
V <sub>1(1)</sub>	3560	f	V <sub>4(2)</sub>	3550	f
	3420	f		3420	f
V <sub>1(2)</sub>	3550	f	V <sub>5(2)</sub>	3550	f
	3420	f		3400	f
V <sub>2(2)</sub>	3580	f	V <sub>6(2)</sub>	3560	f
	3410	f		3430	f
V <sub>3(2)</sub>	3560	f	V <sub>8(2)</sub>	3560	f
	3410	f		3420	f

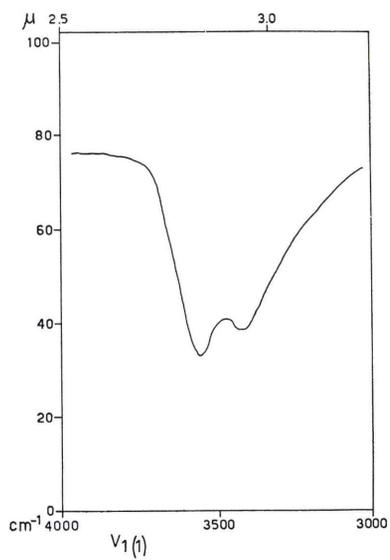


Fig. 1

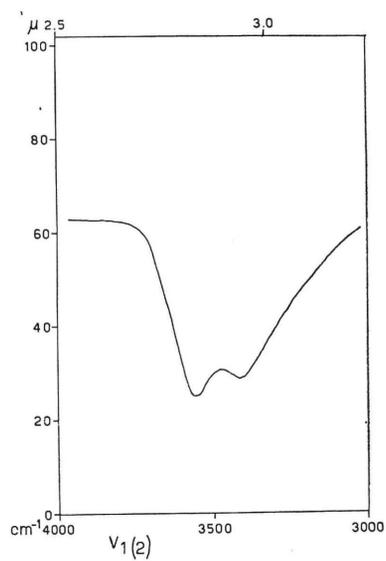


Fig. 2

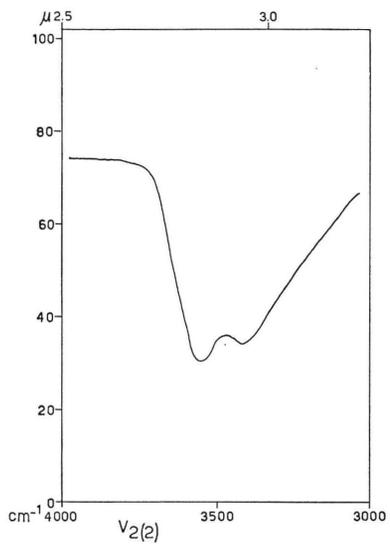


Fig. 3

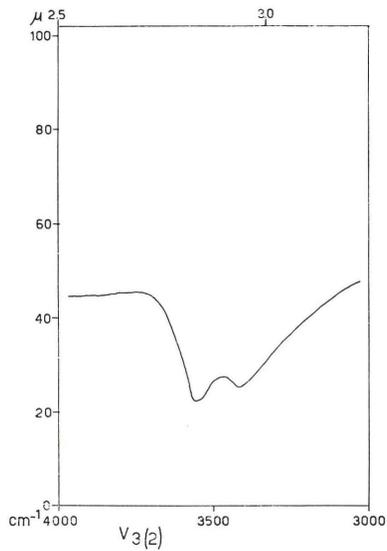


Fig. 4

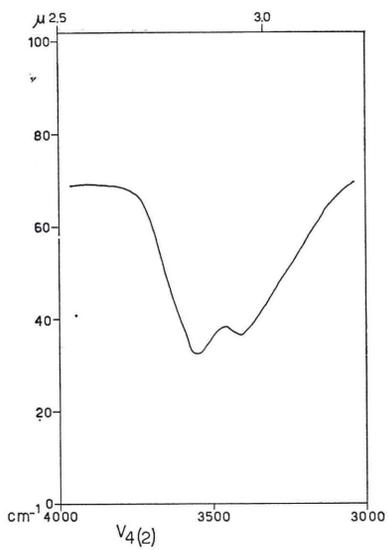


Fig. 5

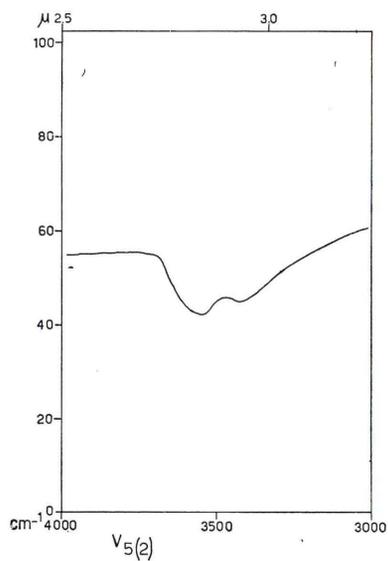


Fig. 6

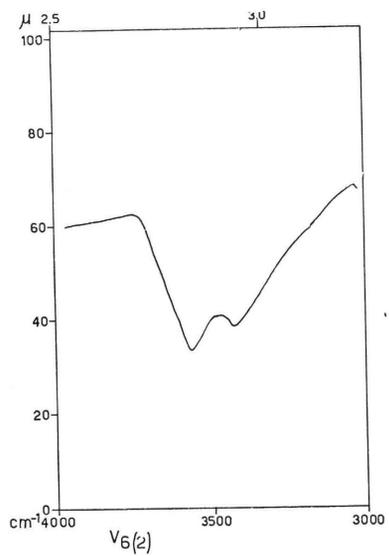


Fig. 7

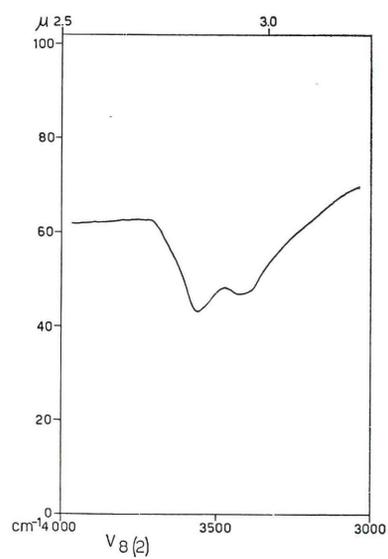


Fig. 8

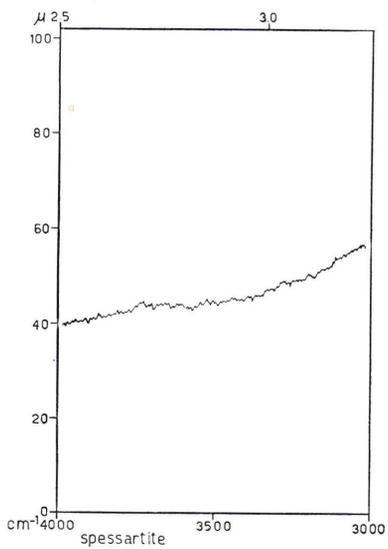


Fig. 9

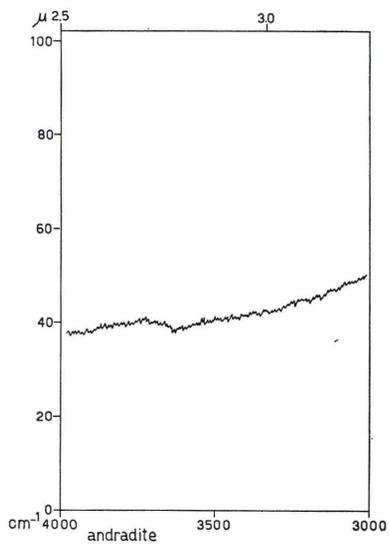


Fig. 10

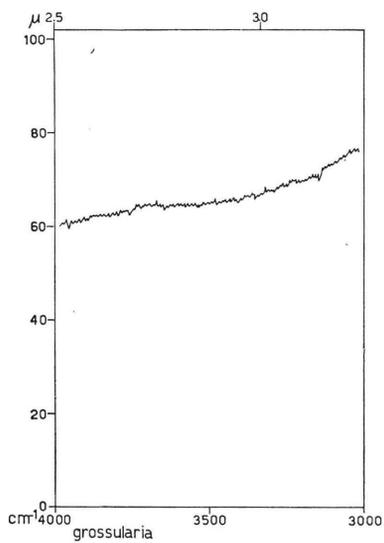


Fig. 11

In questa zona sono aspettate le vibrazioni di stretching e di deformazione dei legami Si-O e Al-O. Le frequenze di vibrazione del legame Si-O possono oscillare tra 1050-800  $\text{cm}^{-1}$ , in funzione delle disposizioni strutturali del gruppo  $\text{SiO}_4$ . Esse sono particolarmente sensibili ad un cambiamento di struttura e quindi caratteristiche per ogni silicato. E' inoltre da notare che le frequenze possono essere influenzate dalla natura dei cationi e dalle loro possibili sostituzioni.

Nella maggior parte dei campioni studiati le vibrazioni dei legami Si-O cadono a frequenze leggermente più alte di quelle dei campioni di confronto e di quelle date in letteratura per questo tipo di silicati.

Dai valori riportati nella tab. n. 4 si può notare che i campioni

TABELLA N. 4

*Bande di assorbimento I.R. tra 1000-400  $\text{cm}^{-1}$  — granati Vincigliata.*

Campione	frequenza	i	assegnamento	Campione	frequenza	i	assegnamento
V <sub>1(1)</sub>	1090	m		V <sub>4(2)</sub>	960	f	
	1000	f	Si-O		870	m	Si-O
	650	f			640	d	
	470	f			460	m	
	790	m	Al-O		710	m	Al-O
V <sub>1(2)</sub>	1100	m		V <sub>5(2)</sub>	1090	f	
	1000	f	Si-O		1000	f	Si-O
	650	m			650	m	
	470	f			450	m	
V <sub>2(2)</sub>	790	f	Al-O	790	m	Al-O	
	1090	m		V <sub>6(2)</sub>	1090	f	
	1000	f	Si-O		1000	f	Si-O
	650	f			880	m	
	470	f			650	f	
790	m	Al-O	470		d		
V <sub>3(2)</sub>	990	f		V <sub>8(2)</sub>	790	m	Al-O
	880	m	Si-O		720	m	
	640	m			1090	f	
	470	m			1000	f	Si-O
	710	m	Al-O		660	f	
				450	d		
				790	d	Al-O	

1, 2, 5, 8, presentano lo stesso numero di bande all'incirca alla stessa frequenza.

La presenza in tutti gli spettri di due bande a circa  $780\text{ cm}^{-1}$  fa ritenere possibile l'esistenza di legami Al-O.

Un diverso comportamento spettrale si riscontra nei composti 3, 4, a causa della scomparsa della banda  $780\text{ cm}^{-1}$  e della comparsa di due bande a  $880$  e  $710\text{ cm}^{-1}$ . Questo fatto potrebbe essere interpretato come dovuto ad altre sostituzioni dell'alluminio da parte di altri cationi.

Nelle tabelle n. 4, 5, sono riportate le bande di assorbimento infrarosso tra  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  con la rispettiva intensità e l'assegnamento.

TABELLA N. 5

*Bande di assorbimento I.R. tra  $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  — granati del Museo.*

grossularia	spessartina	andradite	assegnamento
980	980	950	
920	960	900	Si-O-st.
860	900	850	
845	870	820	
800	800	—	Al-O
770	750	—	
620	640	600	
540	570	540	Si-O def.
480	470	480	
450	450	450	

### *Determinazioni ottiche*

I granati minerali monometrici, isotropi, possono presentare alcune volte zone regolari di birifrangenza, causate da deformazioni reticolari e da tensioni interne generatesi per sostituzione isomorfa di alcuni ioni nel reticolo: presentano le così dette anomalie ottiche. Gli indici di rifrazione nella serie isomorfa sono compresi fra  $n = 1.74$  e  $n = 1.89$ ; negli idrogranati gli indici si abbassano e sono compresi fra  $n = 1.66$  e  $n = 1.74$ . I granati di Vincigliata al microscopio si presentano a contorni netti, forte rilievo, incolori o

leggermente colorati in verde e giallo; a nichols incrociati si osservano generalmente estinti, eccettuati alcuni granuli, in cui si nota una debole birifrangenza zonata.

L'indice di rifrazione nei campioni in esame è stato determinato, date le dimensioni microcristalline dei granuli, col metodo della immersione, usando un miscuglio di ioduro di metilene e xilolo. Da una analisi generale è risultato un indice di rifrazione molto più basso di quello previsto per i granati. Le determinazioni degli indici effettuate su tutti i campioni hanno dato dei valori compresi fra  $n = 1.678$  e  $n = 1.748$  per  $\lambda$  Na.

I dati ottenuti, in accordo con la letteratura, rientrano, per le anomalie ottiche, nei concetti di difetti reticolari e, per l'abbassamento dell'indice di rifrazione, nella possibilità di sostituzioni isomorfe nella molecola cristallina: la sostituzione  $\text{SiO}_4 \rightarrow (\text{OH})_4$  nei granati determinerebbe un abbassamento dell'indice di rifrazione, confermando la presenza dei termini idrati nelle brecce.

## CONCLUSIONI

Il riconoscimento di vibrazioni di alcuni legami, la determinazione del valore del lato della cella, le proprietà ottiche hanno permesso di fare alcune correlazioni sui granati studiati.

Esiste una relazione fra bande di frequenza e gruppi ionici e cationici nella molecola. D'altra parte esiste un rapporto fra lato della cella e frequenza di gruppi vibrazionali. In accordo con altri ricercatori si spiega la crescita dei valori della cella ammettendo che un aumento di frequenza diminuisca il raggio ionico dei cationi contenuti nel composto.

Nel caso di questi minerali la presenza di gruppi liberi (OH) in sostituzione parziale di  $\text{SiO}_4$  determina una variazione nella vibrazione di frequenza ben apprezzabile e così pure è interessante la zona spettrale fra  $1000-400 \text{ cm}^{-1}$  che mostra alcune indicazioni sulla struttura dei composti.

La variazione del lato della cella nei diversi campioni (Figg. 12, 13, 14) dimostra un costante spostamento rispetto ai valori medi dei granati.

Da quanto sopra esposto, la presenza di idrogranati nelle brecce di Vincigliata permette di fare alcune considerazioni relativamente agli elementi clastici che contengono.

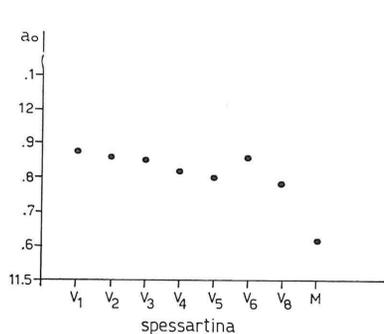


Fig. 12

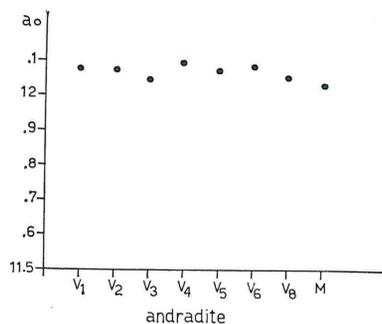


Fig. 13

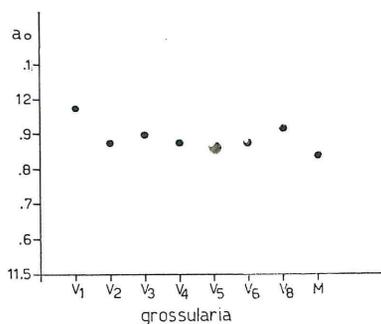


Fig. 14

La presenza di idrogranati è più comune di quello che si creda in marne metamorfosate, in rocce gabbroidi alterate, in rodingiti e in generale in rocce dove si è avuto una ridistribuzione del calcio. Gli idrogranati sono minerali caratteristici delle rodingiti (G. V. DAL PIAZ [1969]) e forse la loro formazione è legata al chimismo di queste rocce. Infatti il chimismo di molte rodingiti sembra sia in rapporto con una serie di processi metasomatici che si susseguono, nel tempo, durante il processo di serpentizzazione (M. VUAGNAT [1967]). La presenza della idro-andradite (T. J. PETERS [1965]) dimostra che la formazione è avvenuta dopo o durante il metamorfismo, quando si sono raggiunte temperature e pressioni relativamente basse in presenza di acqua e i processi di reazione si sviluppano esclusivamente con le rocce ultrabasiche

serpentinizzate. La roccia di Vincigliata contiene dunque elementi provenienti dal disfacimento di rocce verdi debolmente metamorfiche.

Ringrazio il Prof. Sacconi Direttore dell'Istituto di Chimica Generale dell'Università di Firenze, che ha permesso le riprese per la spettroscopia all'infrarosso; ringrazio il Dott. G. Sbrana del Centro per la sintesi e la struttura per i composti eterociclici azotati presso l'Istituto di Chimica Organica dell'Università di Firenze per l'aiuto datomi all'interpretazione degli spettri.

#### BIBLIOGRAFIA

- ABRAHMS S. C., GELLER S. (1958) - Refinement of the structure of a grossularia. *Acta Crystal.*, II, 437-441.
- BEZZI A., DELLA GIUSTA A., PICCARDO A. (1968) - Sui granati idrati di alcune località del gruppo dei Voltri. *Period. di Min.*, **37**, 517.
- COHEN-ADDAD E. F., DUCROS C., DURIF P., BERTAUT A., DELAPALME E. F. (1964) - Détermination de la position des atomes d'hydrogène dans l'hydrogrenat  $Al_2O_3 \cdot 3CaO \cdot 6H_2O$  par résonance magnétique nucléaire et diffraction neutronique. *J. Phys. Fr.*, **25**, 478-483.
- COHEN-ADDAD C., DUCROS P. (1967) - Etude de la substitution de groupement  $SiO_4$  par  $(OH)_4$  dans les composés  $Al_2Ca_3(OH)_{12}$  et  $Al_2Ca_3(SiO_4)_{2.16}(OH)_{3.36}$  de type grenat. *Acta Crystal.*, **23**, 220-230.
- CONNELL D. Mc. (1966) - Propriétés physiques des grenats-Calcul de la dimension de la maille unité à partir de la composition chimique. *Bull. Soc. Fr. Min. Cryst.*, **89**, 14-17.
- DAL PIAZ G. V. (1969) - Filoni rodingitici e zone di reazione a bassa temperatura al contatto tettonico tra serpentine e rocce incassanti nelle Alpi occidentali italiane. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **25**, 263-315.
- DERR W. A., HOWIE R. A., ZUSSMAN J. (1964) - Rock forming minerals. **1**.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D. (1964) - Infrared spectra of layer silicates. *Spec. Acta*, **20**, 1149-1173.
- GELLER S., GILLES M. A. (1957) - The crystal structure and ferrimagnetisme of yttrium-iron garnet,  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . *J. Phys. chem. Solids*, **3**, 30.
- HUNT J. M., TURNER S. (1953) - Determination of mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy. *Anal. Chem.*, **26**, 1169-1174.
- KELLER W. D., SPOTTS J. H., BIGGS D. L. (1952) - Infrared spectra of same rock forming minerals. *Am. J. Sc.*, **250**, 453-471.
- LYON R. J. P., TUDDENHAM W. M., THOMPSON C. S. (1959) - Quantitative mineralogy in 30' minutes. *Econ. Geol.*, **54**, 1047-1055.
- MILLER F. A., CARLSON G. L., BENTLEY F. F., JONES W. H. (1960) - Infrared spectra of inorganic ions in the cesium bromide region. *Spect. Acta*, **16**, 135-235.

- PRANDL W. (1966) - Verfeinerung der kristallstruktur des grossulars mit neutronem und röntgenstrahlbengung. *Zeit. Krist.*, **123**, 81-116.
- PETERS T. J. (1965) - A water bearing andradite from Totamp serpentine. *Am. Min.*, **50**, 1482-1486.
- SERRATOSA J. M., BRADLEY W. F. (1958) - Determination of the orientation OH band axes in layer silicates by infrared absorption. *J. Phys. Chem.*, **62** (10), 1164.
- STUBICAN S., ROY R. (1961 a 1961 b) - A new approach to assignement of infrared absorption bands in layer - Structure silicates. *Zeit. Krist. bd.* **115**, 200-214. Isomorphosus substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. *Am. Min.*, **46**, 32-51.
- TUDDENHAM W. M., LYON J. P. (1960) - Infrared techniques in the identification and measurament of minerals. *Anal. Chem.*, **2**, 1630.
- VUAGNAT M. (1967) - Quelques réflexions sur les ophisferites et les rodingites. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **23**, 471-482.

(ms. pres. il 31 luglio 1970; ult. bozze il 10 settembre 1970).