

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

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXII - ANNO 1975

ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1975

I N D I C E

FICCARELLI G., TORRE D. - Differenze craniometriche nelle linci attuali .	Pag. 1
GIANNELLI L., SALVATORINI G. - I foraminiferi planctonici dei sedimenti terziari dell'arcipelago maltese. II. Biostratigrafia di: « Blue Clay », « Greensand » e « Upper Coralline Limestone » »	20
CERRINA FERONI A., PATACCA E. - Considerazioni preliminari sulla paleogeografia del dominio toscano interno tra il Trias superiore ed il Miocene medio »	43
RUGGIERI G. - Il problema dei microfossili inseriti in una microfauna in seguito a trasporto »	55
RAGGI G. - Le frane del territorio di Roccastrada »	62
SOLDATINI G. F., WAGGAN M. R. - Indagini sull'assorbimento del rame nel terreno agrario »	83
MENESINI E. - Considerazioni su <i>Schizaster parkinsoni</i> (Defrance) del Miocene dell'arcipelago maltese »	94
MENCACCI P., ZECCHINI M. - La buca di Castelvenere (Galliciano, Lucca) . . »	117
CORADOSSI N., CAMPAGNI F. - La distribuzione del boro in alcune rocce di tipo basaltico »	144
PASINI M. - Stadi giovanili di <i>Ostreidae</i> probabilmente riferibili ad <i>Ostrea (Ostrea) Lamellosa</i> Brocchi 1814 »	170
LEONI L., TROYSI M. - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. II - <i>Le tormaline</i> »	177
LEONI L., PETRACCO C. - Le torbide del fiume Arno alla stazione idrografica di S. Giovanni alla Vena »	185
CRISCI G. M., LEONI L., SBRANA A. - La formazione dei marmi delle Alpi Apuane (Toscana). Studio petrografico, mineralogico e chimico . . . »	199
GENIOLA A., MALLEGNI F. - Il calvario neolitico di Lanciano (Chieti): note paleontologiche e studio antropologico »	237
<i>Elenco dei Soci per l'anno 1975</i> »	255

L. LEONI, M. TROYSI *

RICERCHE SULLA MICRODUREZZA DEI SILICATI

II - *Le tormaline*

Riassunto — Vengono riportati i valori di microdurezza Vickers di alcuni termini appartenenti al gruppo delle tormaline, in orientazione nota e con carico di 100 g.

Vengono anche riportate le costanti di cella, il peso specifico ed il contenuto in Fe_2O_3 .

I dati ottenuti permettono di concludere, entro gli errori sperimentali, che mentre non esistono variazioni di rilievo della microdurezza al variare della direzione cristallografica, si nota una variazione sensibile al variare della composizione chimica.

Infatti questa proprietà fisica aumenta nel senso elbaiti → draviti → schorliti.

Abstract — The results of Vickers microhardness determination, carried out in known crystallographic orientations, under a 100 grams load, on some members of the tourmaline group are reported.

The values of cell constants, density and Fe_2O_3 contents, determined on the same minerals, are also given.

From the obtained data it results that microhardness seems to be considerably influenced by the chemical composition, while it does not show any significant variation in dependence on the crystallographic orientation.

The values of this physical property, in fact, appear to increase in the direction elbaite → dravite → schorl.

PREMESSA

Come proseguimento dello studio sulla microdurezza dei silicati (L. LEONI, M. TROYSI [1975]), in questa nota si riportano i risultati delle ricerche sopra alcuni termini appartenenti al gruppo delle tormaline.

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

In particolare vengono messe in evidenza le relazioni esistenti tra composizione chimica e microdurezza. Lo studio è stato completato con la misura delle dimensioni di cella e del peso specifico.

CAMPIONI STUDIATI

Sono stati studiati dieci campioni, tutti provenienti dal Museo di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

Le loro caratteristiche morfologiche sono descritte in tabella n. 1. (Per motivi tipografici le forme sono indicate tra parentesi tonde, anziché tra parentesi graffe).

TABELLA 1

Campione	Località	Caratteristiche macroscopiche
1	Isola d'Elba	Cristallo incolore, di \sim cm 0,7 nella direzione di massimo allungamento. Abito prismatico a nove lati, non terminato alle due estremità. Forme presenti: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$.
2	Isola d'Elba	Cristallo incolore, di \sim cm 1 nella direzione di massimo allungamento. Abito prismatico a nove lati, non terminato alle due estremità. Forme presenti: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$.
3	Isola d'Elba	Cristallo di colore rosa pallido, di \sim cm 0,5 secondo l'allungamento. Abito prismatico a nove lati, non terminato alle due estremità. Forme presenti: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$.
4	Isola d'Elba	Cristallo di colore rosa, di \sim cm 1 nella direzione dell'allungamento. Abito prismatico a nove lati, non terminato alle due estremità. Forme presenti: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$.
5	Antisirabé (Madagascar)	Cristallo di colore rosa violetto, di \sim cm 5 di lunghezza e cm 2 di sezione. Abito prismatico a sei lati, terminato ad una estremità da 2 piramidi trigonali. Forme presenti: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$.
6	Unterdranburg (Carinzia)	Cristallo di colore giallo-bruno, di \sim cm 0,5 di lunghezza. Abito prismatico a nove lati, terminato ad una estremità da una piramide trigonale di 1° ordine. Le facce di prisma sono leggermente striate, con striature parallele alla direzione dell'asse ternario. Forme presenti: $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$.

Campione	Località	Caratteristiche morfologiche
7	S. Lorenzen (Stiria)	Cristallo di colore giallo-bruno, di \sim cm 0,5 di lunghezza. Abito prismatico a nove lati, terminato ad una estremità da una piramide trigonale. Le facce della zona verticale sono leggermente striate parallelamente alla direzione dell'asse ternario. Forme presenti: (1120) , (1010) , $(10\bar{1}1)$.
8	Isola d'Elba	Cristallo di colore nero, di \sim cm 1,2 di lunghezza. Abito prismatico ben formato, non terminato alle due estremità. Forme presenti: (1120) , $(10\bar{1}0)$.
9	Isola d'Elba	Cristallo di colore nero, di \sim cm 2 di lunghezza. Abito prismatico ben formato, non terminato alle due estremità. Forme presenti: (1120) , $(10\bar{1}0)$.
10	Isola del Giglio	Cristallo di colore nero, di \sim cm 2. Abito prismatico ben formato, non terminato alle estremità. Forme presenti: (1120) , $(10\bar{1}0)$.

Caratteristiche roentgenografiche

Dei dieci campioni presi in esame sono stati calcolati i parametri della cella elementare (a_0 e c_0) attraverso la misura dei riflessi (300) , (211) , (220) in spettro di polvere ai raggi x, utilizzando — come standard esterno — il riflesso (100) del quarzo.

Il parametro a_0 è stato determinato per mezzo delle distanze reticolari dei riflessi (300) e (200) mentre quello c_0 per mezzo del riflesso (211) ed utilizzando il valore del parametro a_0 (tabella n. 2).

Nel diagramma della figura 1 sono riportati i valori di a_0 , c_0 ed il loro rapporto (DEER, HOWIE e ZUSSMAN [1963]). Questi dati indicano che i campioni 1, 2, 3, 4, 5 sono riferibili a termini elbaitici, i campioni 6, 7 a termini dravitici e i campioni 8, 9, 10 a termini schorlitici.

Caratteristiche chimiche

A conferma dei valori parametrici ottenuti abbiamo ritenuto opportuno determinare anche il contenuto in ferro per mezzo della fluorescenza a raggi x, secondo il metodo proposto da L. LEONI [1975]. I dati relativi sono riportati in tabella n. 2. Non esistendo miscibilità tra draviti ed elbaiti, il contenuto in Fe_2O_3 caratterizza

TABELLA 2

Campione	a_o	c_o	a_o/c_o	%Fe ₂ O ₃	D
1	15,83	7,10	0,4485	0,085	2,91
2	15,83	7,10	0,4485	0,085	2,93
3	15,83	7,11	0,4491	—	2,99
4	15,82	7,09	0,4482	0,060	3,01
5	15,88	7,11	0,4477	0,41	3,01
6	15,98	7,21	0,4512	0,70	3,006
7	15,98	7,21	0,4512	0,39	3,007
8	15,98	7,16	0,4478	15,84	3,18
9	15,99	7,16	0,4478	16,58	3,18
10	16,02	7,17	0,4476	12,87	3,21

piuttosto bene sia i termini della serie elbaite-schorlrite sia i termini della serie schorlrite-dravite.

Peso specifico

Il peso specifico è stato misurato utilizzando il metodo del picnometro ed i valori ottenuti sono stati riportati in tabella n. 2. Sia i valori relativi al contenuto in Fe₂O₃ sia quelli relativi al peso specifico sono in buon accordo con i valori parametrici a_o e c_o .

Misure di microdurezza

Le misure sono state eseguite utilizzando l'apparecchio « Durimet Leitz » con punta Vickers. E' stato applicato un carico costante di 100 grammi per ridurre l'incidenza percentuale degli effetti elastici di superficie e garantire la sistemacità dell'errore; questo carico è, inoltre, sufficientemente idoneo per ovviare a fratture e deformazioni elastiche. Le impronte ottenute sono risultate perfettamente definite; ogni valore di microdurezza rappresenta la media di cinque determinazioni eseguite ad una distanza superiore a due volte la diagonale dell'impronta. Per ogni forma sono state

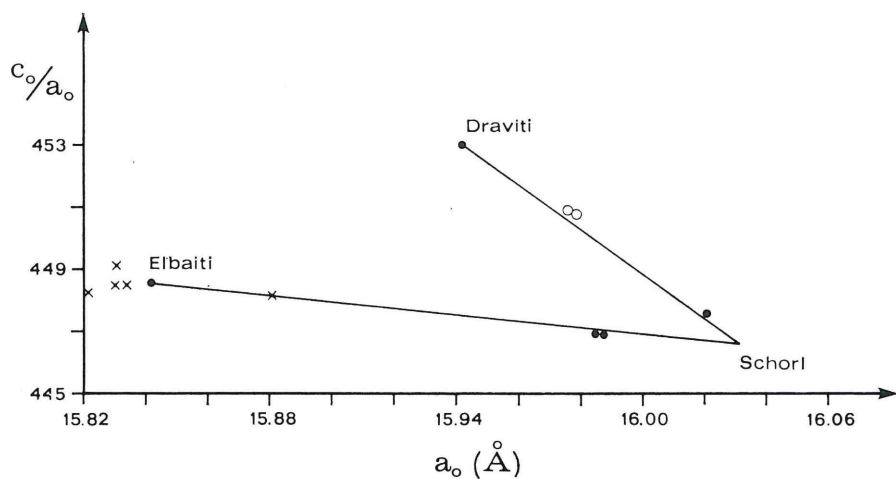
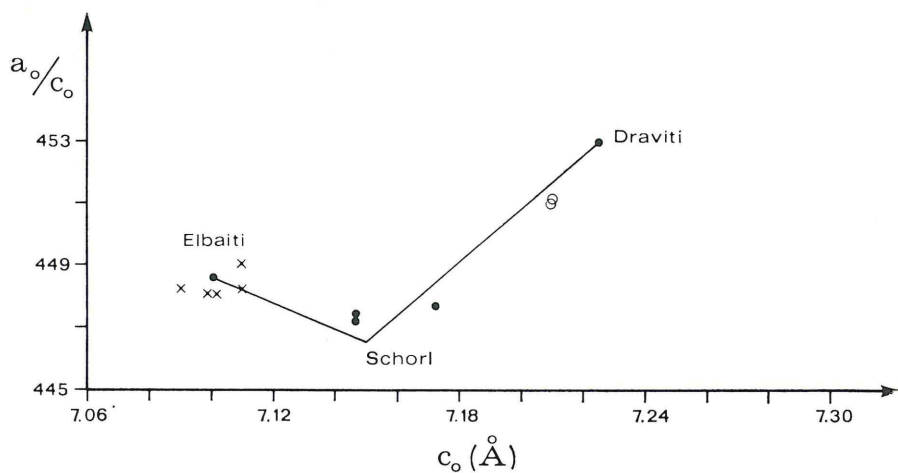


Fig. 1 - In questo diagramma (DEER, HOWIE e ZUSSMAN [1963]) vengono riportati i parametri a_0 , c_0 ed il loro rapporto. x Elbaiti; o Draviti; ● Schorliti.

effettuate due serie di misure di cui la prima parallela ad uno spigolo reale o possibile del cristallo e la seconda ruotata di 45° rispetto alla precedente. Queste misure sono riportate in tabella n. 3.

Sulla base delle misure ripetute cinque volte è stata fatta una analisi della deviazione standard della misura, che è risultata pari a $\pm 0.2 \mu$ per la singola misura e quindi $\pm 0.10 \mu$ per la media di

TABELLA 3

Camp.	Faccia	Orient.	HV ₁₀₀	Camp.	Faccia	Orient.	HV ₁₀₀
1	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1151 b = 1137	6	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1353 b = 1383
	(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1110 b = 1090		(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1373 b = 1363
2	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1252 b = 1278	7	(10 $\bar{1}$ 1)	[$\bar{1}$ 101]	a = 1353 b = 1372
	(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1097 b = 1110		(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1305 b = 1275
3	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1227 b = 1232	8	(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1353 b = 1353
	(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1258 b = 1268		(10 $\bar{1}$ 1)	[$\bar{1}$ 101]	a = 1373 b = 1407
4	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1244 b = 1252	9	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1507 b = 1507
	(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1277 b = 1290		(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1437 b = 1448
5	(11 $\bar{2}$ 0)	[$\bar{1}$ 102]	a = 1344 b = 1353	10	(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1598 b = 1626
	(02 $\bar{2}$ 1)	[$\bar{1}$ 10 $\bar{2}$]	a = 1363 b = 1373		(10 $\bar{1}$ 0)	[0001]	a = 1404 b = 1404
	(10 $\bar{1}$ 1)	[$\bar{1}$ 102]	a = 1384 b = 1373		(11 $\bar{2}$ 0)	[0001]	a = 1426 b = 1459
					(10 $\bar{1}$ 1)	[$\bar{1}$ 101]	a = 1437 b = 1465

cinque misure. Pertanto la deviazione standard sui valori dati di microdurezza è di ± 20 unità di HV₁₀₀.

Una valutazione dell'errore di misura può essere ricavata anche da un confronto delle due misure nelle due orientazioni su di una stessa faccia, assumendo per ipotesi che dato il tipo di misura le orientazioni debbono dare lo stesso valore.

L'analisi dei dati relativi alla faccia (11 $\bar{2}$ 0) porta a calcolare una deviazione standard del singolo valore (a o b) pari a ± 18 unità HV₁₀₀, mentre dai dati relativi alla faccia (10 $\bar{1}$ 0) si calcola una deviazione standard di ± 14 unità HV₁₀₀.

Ciò conferma che l'errore di misura può essere assunto pari a ± 20 unità di HV₁₀₀ e che le due misure su di una stessa faccia sono uguali. Mediando tutti i valori di microdurezza relativi a forme diverse di uno stesso campione si ha un errore medio di ± 55 unità di HV₁₀₀ vale a dire circa il doppio della deviazione standard relativa alle misure a e b eseguite sulla stessa faccia.

L'entità di tale errore, tenuto conto che a determinarlo concorrono oltre che la precisione di misura dell'impronta e la sensibilità dell'operatore, altri fattori quali lo stato fisico superficiale della faccia, la non perfetta perpendicolarità tra punta di diamante e la superficie di misura, porta a concludere che in uno stesso campione le misure di microdurezza non presentano variazioni significative al variare della forma cristallina.

CONCLUSIONI

I dati relativi alla durezza delle tormaline mettono in evidenza che questa proprietà fisica varia sensibilmente nei diversi termini. In particolare essa è più bassa nei termini elbaitici (valori compresi tra 1090 e 1384 HV_{100}), media nei termini dravitici (valori compresi tra 1275 e 1407 HV_{100}) e più alta nei termini schorlitici (valori compresi tra 1404 e 1626 HV_{100}).

Una analisi delle relazioni esistenti tra durezza e proprietà cristallochimiche in composti molto complessi quali le tormaline risulta assai difficoltosa. In composti semplici i fattori cristallochimici che maggiormente influenzano questa proprietà fisica sono il potenziale ionico e la percentuale di covalenza del legame anion-catione.

La formula strutturale di una tormalina può essere rappresentata come $XY_3Z_6B_3Si_6O_{18}(F, OH, O)_4$. Mentre per i cationi X, B, Si la distanza media catione-ossigeno può ritenersi in prima approssimazione costante nei diversi termini, per i cationi a coordinazione ottaedrica Y e Z questa distanza varia sensibilmente (DONNAY G. e BARTON R. [1972]).

La posizione Z è occupata prevalentemente da Al ed eventualmente da piccole quantità di Fe^{2+} e Fe^{3+} mentre la posizione Y è occupata da cationi di varia natura come (Li,Al) per le elbaiti, (Mg) per le draviti e (Fe^{2+} , Fe^{3+}) per le schorliti.

Prendendo in considerazione soltanto i cationi in posizione Y, che sono quelli che caratterizzano il chimismo delle tormaline, dai dati chimici della letteratura (DEER, HOWIE e ZUSSMAN [1963]) è stato calcolato il potenziale ionico espresso come Σ carica/raggio di tutti i cationi in posizione Y. Esso varia da 12 a 14 per le elbaiti, da 10 a 12 per le draviti e da 11 a 13 per le schorliti.

Le variazioni dei potenziali ionici non risultano correlate con

i dati delle microdurezze; ciò porta a concludere che questo parametro non influenza la microdurezza delle tormaline.

Facendo riferimento ancora ai dati chimici riportati da DEER, HOWIE e ZUSSMAN [1963], per i cationi in posizione Y è stata calcolata anche la percentuale di ionicità del legame catione-ossigeno. Essa è del 68% nelle elbaiti, 67% nelle draviti e 58% nelle schorliti.

Questi valori suggeriscono che la percentuale di ionicità del legame catione-ossigeno è l'unico fattore cristallografico al quale si può fare riferimento per spiegare le relazioni esistenti tra microdurezza e composizione chimica in questo gruppo di minerali.

BIBLIOGRAFIA

- DEER W. A., HOWIE R. A. and ZUSSMAN J. (1963) - Rock-forming minerals. William Clowes and Sons, London.
- DONNAY G. e BARTON R. (1972) - Refinement of the crystal structure of Elbaite and the mechanism of tourmaline solid solution. *Min. Petr. Mitt.*, **18**, 273-286.
- LEONI L. (1975) - La determinazione del contenuto in ferro nelle rocce attraverso la fluorescenza a raggi X. *Soc. It. Min. e Petr.*, **31**, 243-249.
- LEONI L., TROYSI M. (1975) - Ricerche sulla microdurezza dei silicati. I - Gli epidoti. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Ser. A, **81**, 397-403.

(ms. pres. il 10 dicembre 1975; ult. bozze il 20 aprile 1976).