



HAL
open science

**ASBESTOS HAZARD IN WESTERN
ALPSPETROLOGY, CHARACTERIZATION AND
QUANTITATIVE DETERMINATION OF FIBROUS
MINERALS IN THE ASBESTOS-BEARING
SERPENTINITES OF THE PIEMONTE ZONE (SUSA
AND LANZO VALLEYS)**

Chiara Groppo

► **To cite this version:**

Chiara Groppo. ASBESTOS HAZARD IN WESTERN ALPSPETROLOGY, CHARACTERIZATION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF FIBROUS MINERALS IN THE ASBESTOS-BEARING SERPENTINITES OF THE PIEMONTE ZONE (SUSA AND LANZO VALLEYS). Applied geology. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Italian. NNT: . tel-00113960

HAL Id: tel-00113960

<https://theses.hal.science/tel-00113960>

Submitted on 15 Nov 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE DELLA TERRA
(XVIII CICLO – ANNI 2002-2005)

DOTTORATO IN TERRA,
UNIVERSO, AMBIENTE

Tesi in cotutela

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO
CENTRO INTERDIPARTIMENTALE “G. SCANSETTI”
PER LO STUDIO DEGLI AMIANTI
E DI ALTRI PARTICOLATI NOCIVI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE MINERALOGICHE E
PETROLOGICHE

UNIVERSITÀ JOSEPH FOURIER –
GRENOBLE
LABORATOIRE DE GÉODYNAMIQUE DES
CHAÎNES ALPINES

RISCHIO AMIANTO NELLE ALPI OCCIDENTALI
CARTOGRAFIA, PETROGRAFIA, QUANTIFICAZIONE DEI MINERALI FIBROSI
NELLE SERPENTINITI ASBESTIFERE DELLA ZONA PIEMONTESE.
APPLICAZIONE ALLE VALLI DI SUSA E DI LANZO

ASBESTOS HAZARD IN WESTERN ALPS
PETROLOGY, CHARACTERIZATION AND QUANTITATIVE DETERMINATION
OF FIBROUS MINERALS IN THE ASBESTOS-BEARING SERPENTINITES OF
THE PIEMONTE ZONE (SUSA AND LANZO VALLEYS)

CHIARA GROPPA

Commissione:

Prof. Alain Baronnet - Université d'Aix-Marseille III (Francia) (Rapporteur)

Prof. Marcello Mellini - Università di Siena (Italia) (Rapporteur)

Prof. Catherine Mével - CNRS au LGM - Université PM Curie, Paris (France) (Examineur)

Prof. Norberto Roveri - Università di Bologna (Italia) (Examineur)

Tutori:

Prof. Roberto Compagnoni - Università di Torino (Italia)

Dott. Thierry Dumont - LGCA – Université Joseph Fourier UJF – Grenoble (Francia)

Coordinatore del ciclo:

Prof. Roberto Compagnoni – Università di Torino

Settore scientifico-disciplinare:

GEO/07



REGIONE PIEMONTE - ASSESSORATO ALL'AMBIENTE



DOTTORATO DI RICERCA IN
SCIENZE DELLA TERRA
(XVIII CICLO – ANNI 2002-2005)

DOCTORAT EN TERRE, UNIVERS,
ENVIRONNEMENT

Tesi in cotutela tra/thèse en cotutelle entre

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TORINO
CENTRO INTERDIPARTIMENTALE “G. SCANSETTI”
PER LO STUDIO DEGLI AMIANTI
E DI ALTRI PARTICOLATI NOCIVI
DIPARTIMENTO DI SCIENZE MINERALOGICHE E
PETROLOGICHE

UNIVERSITÀ JOSEPH FOURIER –
GRENOBLE
LABORATOIRE DE GÉODYNAMIQUE DES
CHAÎNES ALPINES

RISCHIO AMIANTO NELLE ALPI OCCIDENTALI

CARTOGRAFIA, PETROGRAFIA, QUANTIFICAZIONE DEI MINERALI FIBROSI
NELLE SERPENTINITI ASBESTIFERE DELLA ZONA PIEMONTESE.
APPLICAZIONE ALLE VALLI DI SUSÀ E DI LANZO

LE RISQUE ASBESTE DANS LES ALPES OCCIDENTALES

CARTOGRAPHIE, PETROGRAPHIE, QUANTIFICATION DES MINÉRAUX
FIBREUX DANS LES SERPENTINITES ASBESTIÈRES DE LA ZONE
PIEMONTAISE. APPLICATION A LES VALLEES DE SUSÀ ET DE LANZO

CHIARA GROPPA

Commissione/Jury:

Prof. Alain Baronnet - Université d'Aix-Marseille III (Francia) (Rapporteur)

Prof. Marcello Mellini - Università di Siena (Italia) (Rapporteur)

Prof. Catherine Mével - CNRS au LGM - Université PM Curie, Paris (France) (Examinateur)

Prof. Norberto Roveri - Università di Bologna (Italia) (Examinateur)

Tutori/directeurs de thèse:

Prof. Roberto Compagnoni - Università di Torino (Italia)

Dott. Thierry Dumont - LGCA – Université Joseph Fourier UJF, Grenoble (Francia)

Coordinatore del ciclo/directeur de l'école doctorale:

Prof. Roberto Compagnoni - Università di Torino

Prof. Anne-Marie Boullier - Université Joseph Fourier UJF, Grenoble (Francia)

2005



REGIONE PIEMONTE - ASSESSORATO ALL'AMBIENTE

PROGETTO DI COLLABORAZIONE

UNIVERSITÀ DI TORINO

REGIONE PIEMONTE

CENTRO INTERDIPARTIMENTALE
“G. SCANSETTI”

ASSESSORATO ALL'AMBIENTE

PER LO STUDIO DEGLI AMIANTI
E DI ALTRI PERTICOLATI NOCIVI

Questa Tesi si inserisce nel quadro di un progetto di ricerca multidisciplinare dal titolo **“AMIANTO E MINERALI ASBESTIFORMI NELL'ARCO ALPINO: IDENTIFICAZIONE E MAPPATURA, VALUTAZIONE DEL RISCHIO, INATTIVAZIONE E/O CONFINAMENTO”**, rivolto allo studio di questi differenti aspetti dei minerali fibrosi in tre valli delle Alpi Occidentali, la Val di Susa e le Valli di Lanzo (Val di Viù e d'Ala).

Il progetto, finanziato dall'Assessorato all'Ambiente della Regione Piemonte, è stato coordinato dal Centro Interdipartimentale per lo Studio degli Amianti e di altri Particolati Nocivi “G. Scansetti” dell'Università di Torino.

Il progetto, svolto da cinque dottorandi di diverse discipline, che hanno lavorato congiuntamente sui differenti aspetti del rischio amianto nell'ambiente naturale, si articola nei seguenti punti principali: i) identificazione delle mineralizzazioni asbestifere nelle serpentiniti delle Valli in esame e loro caratterizzazione (Tesi di Chiara Groppo, Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra); ii) determinazione delle fibre disperse nell'ambiente per azione degli agenti atmosferici e delle fibre presenti nei polmoni umani e di animali (Tesi di Elisa Fornero, Dottorato di Ricerca in Scienze della Terra); iii) studio comparativo della potenziale patogenicità dei vari minerali fibrosi diffusi sul territorio (sia quelli considerati amianti dalla Legge 277/91 che quelli con struttura analoga ma non regolamentati dal punto di vista legislativo) attraverso iv) lo studio chimico della reattività di superficie (Tesi di Francesco Turci, Dottorato di Ricerca in Scienze Chimiche); v) test cellulari (Tesi di Elena Gazzano, Dottorato di Ricerca in Scienze Biochimiche); vi) studio degli effetti generati dall'alterazione e dalla crescita di funghi o licheni sulla composizione e sulla reattività delle fibre, alla luce della messa a punto di metodi di biorisanamento (Tesi di Stefania Daghino, Dottorato di Ricerca in Biologia e Biotecnologie dei Funghi).

Per tutta la sua durata, il progetto si è svolto in *stretta e costruttiva collaborazione* con *l'Assessorato all'Ambiente e con l'ARPA Piemonte*. I nostri più *sentiti ringraziamenti* vanno, in particolare, alla Dott.ssa Laura BRUNA, al Dott. Paolo PIAZZANO e all'Ing. Giorgio SCHELLINO per la fiducia ed il sostegno accordatoci, nonché per i proficui scambi di informazioni.

Si ringraziano, inoltre, la Dott.ssa Anna Maria TASSELLI, l'Ing. Stefano RIGATELLI e il Dott. Vincenzo COCCOLO per aver incoraggiato e appoggiato il progetto fin dalla sua fase iniziale.

INDICE

1 Introduzione	1
Abstract.....	1
Résumé.....	2
1.1 I minerali fibrosi definiti asbesto.....	4
1.2 Cenni sul potenziale patogeno degli asbesti e sulle malattie associate alla loro inalazione.....	4
1.3 Obiettivi del lavoro e struttura della tesi.....	5
2 Inquadramento geologico	8
Abstract.....	8
Résumé.....	8
2.1 Introduzione.....	10
2.2 Il Massiccio Ultrabasico di Lanzo.....	10
2.2.1 Evoluzione metamorfica del Massiccio Ultrabasico di Lanzo.....	11
2.3 La Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi.....	11
2.3.1 Evoluzione metamorfica della Zona Piemontese Interna.....	12
2.3.2 Evoluzione metamorfica della Zona Piemontese Esterna.....	13
3 Caratterizzazione dei minerali fibrosi delle serpentiniti tramite tecniche microscopiche e spettroscopiche.....	15
Abstract.....	15
Résumé.....	17
3.1 Introduzione.....	20
3.2 Materiali e metodi.....	20
3.2.1 Microscopia ottica.....	20
3.2.2 Microscopio elettronico a scansione con microanalisi (SEM-EDS).....	20
3.2.3 Microsonda elettronica (EMPA-WDS).....	21
3.2.4 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM).....	21
3.2.5 Spettroscopia Micro-Raman.....	21
3.2.6 Spettroscopia Infrarosso in Trasformata di Fourier (FTIR).....	22
3.3 Serpentini.....	22
3.3.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche.....	22
3.3.2 Struttura.....	24
3.3.3 Campo di stabilità.....	28
3.3.4 Composizione chimica.....	30
3.3.5 Diffrazione elettronica.....	35
3.3.6 Spettroscopia μ -Raman.....	36
3.3.7 Spettroscopia FTIR.....	38
3.4 Balangeroite.....	41
3.4.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche.....	41
3.4.2 Struttura.....	43
3.4.3 Composizione chimica.....	44
3.4.4 Spettroscopia μ -Raman.....	45
3.4.5 Spettroscopia ATR.....	46

3.5	Diopside.....	47
3.5.1	Modalità di giacitura e proprietà ottiche	47
3.5.2	Struttura.....	47
3.5.3	Composizione chimica.....	48
3.5.4	Spettroscopia μ -Raman.....	49
3.5.5	Spettroscopia FTIR	49
3.6	Tremolite	50
3.6.1	Modalità di giacitura e proprietà ottiche	50
3.6.2	Struttura.....	51
3.6.3	Composizione chimica.....	51
3.6.4	Spettroscopia μ -Raman.....	52
3.6.5	Spettroscopia FTIR	53
3.7	Carlosturanite	54
3.7.1	Modalità di giacitura e proprietà ottiche	54
3.7.2	Struttura.....	55
3.7.3	Composizione chimica.....	56
3.7.4	Spettroscopia μ -Raman.....	56
3.7.5	Spettroscopia ATR	57
4	Studio petrologico delle serpentiniti.....	58
	Abstract	58
	Résumé	60
4.1	Introduzione.....	64
4.2	Processi di serpentinizzazione, sostituzione/ricristallizzazione e deserpentinizzazione.....	65
4.2.1	Serpentinizzazione	65
4.2.2	Ricristallizzazione e sostituzione	66
4.2.3	Deserpentinizzazione	66
4.3	Serpentiniti: microstrutture e paragenesi.....	66
4.3.1	Microstrutture.....	66
4.3.2	Le paragenesi metamorfiche	74
4.4	Le vene metamorfiche	81
4.4.1	Meccanismi di formazione delle vene.....	81
4.4.2	Distribuzione delle vene metamorfiche	83
4.4.3	Vene di tipo 1: balangeroite + crisotilo + magnetite + leghe FeNi \pm apatite	83
4.4.4	Vene di tipo 2: olivina + Ti-clinohumite + diopside + antigorite \pm Mg-clorite + magnetite \pm perovskite.....	87
4.4.5	Vene di tipo 3: antigorite \pm diopside (cfr. Groppo & Compagnoni, 2005).....	90
4.4.6	Vene di tipo 4: crisotilo \pm magnetite (o lizardite \pm crisotilo).....	94
4.4.7	Vene di tipo 5: tremolite + calcite.....	99
4.4.8	Altre tipologie di vene.....	100
4.5	Ricostruzione della traiettoria P-T delle serpentiniti	102
4.5.1	Dati termobarometrici	103
4.5.2	Dati TEM.....	103
4.5.3	Dati ricavabili dai diagrammi di fase.....	104
4.5.4	La traiettoria P-T.....	110
4.5.5	Il ruolo della fase fluida.....	111

5 Analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia.....	113
Abstract.....	113
Résumé.....	114
5.1 Introduzione.....	116
5.2 I metodi tradizionali per l'analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia.....	116
5.2.1 Conta delle fibre al microscopio elettronico a scansione (SEM) o a trasmissione (TEM).....	116
5.2.2 Diffrazione a raggi X delle polveri (XRPD).....	118
5.2.3 Spettroscopia Infrarosso in Trasformata di Fourier (FTIR).....	119
5.3 Metodi non convenzionali per l'analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia.....	119
5.3.1 Preparazione dei campioni.....	120
5.3.2 Spettroscopia Infrarosso in Trasformata di Fourier (FTIR): costruzione di una retta di taratura per le serpentiniti antigoritiche.....	121
5.3.3 Analisi di immagine sulle foto BSE prese al SEM combinata con la spettroscopia μ -Raman.....	125
6 Risultati e prospettive future.....	127
Abstract.....	127
6.1 Risultati.....	129
6.2 Domande aperte e prospettive future.....	131
Ringraziamenti.....	134
Bibliografia.....	136
Analisi chimiche SEM-EDS e EMPA-WDS.....	147
Il Telerilevamento applicato al riconoscimento delle serpentiniti.....	174
A2.1 Introduzione.....	174
A2.2 I principi base del Telerilevamento.....	174
A2.2.1 Gli strumenti di ripresa.....	174
A2.2.2 Le immagini ASTER.....	175
A2.3 Interpretazione delle immagini.....	175
A2.3.1 Operazioni preliminari: “ <i>resampling</i> ” della bande e “ <i>contrast stretching</i> ”.....	175
A2.3.2 Creazione di una “ <i>vegetation mask</i> ”.....	176
A2.3.3 Combinazione delle bande.....	176
A2.4 Classificazione.....	176
A2.5 Risultati.....	177
Lista delle abbreviazioni.....	178
Allegati.....	179

Capitolo 1

Introduzione

Abstract

Introduction

The word “asbestos”, that means unquenchable, is used for a group of silicate minerals occurring with a fibrous habit, belonging to the serpentine and amphibole families. According to the Italian Legislation (D.L. 15/08/91) the six fibrous silicates defined as asbestos are: chrysotile, amosite and crocidolite (fibrous varieties of grunerite and riebeckite, respectively), anthophyllite, tremolite and actinolite. These minerals are made up of incombustible, chemically stable, inert, phono-absorbing, flexible and tensile fibers. The chemical and physical properties of asbestos made it, in past decades, one of the most important inorganic materials for industrial uses and technological applications. At the end of the 1950s the correlation between exposure to asbestos and development of pleural mesothelioma and bronchogenic carcinoma was established. Since the last decades, asbestos health hazard is considered not only an occupational problem, but also a potential environmental hazard. As a consequence, in most western countries, the current legislation imposed severe laws to regulate the use of potentially asbestos-bearing rocks and soils.

The pathogenicity of the asbestos fibers has been considered to be due to one or more of the following factors: i) the fibrous habit (a mineral is defined as fibrous when its length/diameter ratio is greater than 3:1); ii) chemical-mineralogical factors (fiber type, chemical composition, surface reactivity); iii) the biopersistence. These factors are interconnected: in fact, the fiber dimensions influence its surface reactivity, fiber composition controls its biopersistence and biopersistence is associated to the fiber habit. Though the six asbestos minerals are considered as equally dangerous for the human health, recent epidemiological studies have demonstrated that crocidolite, amosite and tremolite are clearly more dangerous than chrysotile.

In the Western Alps fibrous minerals mainly occur in the Piemonte Zone of Calcschists with meta-ophiolites. This work is part of a multidisciplinary project entitled “Asbestos hazard in Western Alps”, goaled at studing occurrence, environmental hazard and possible inactivation of fibrous minerals in the Western Alps. This project, financially supported by the Assessorato all’Ambiente of Regione Piemonte, was coordinated by the Interdepartmental Centre “G. Scansetti” (Università di Torino). The open questions from which this work was born are: i) Which fibrous minerals occur in the serpentinites from the Susa and Lanzo Valleys? ii) Where these minerals occur? Which are the genetic conditions that influence their growth? iii) In which percentage the fibrous minerals are present in the serpentinite rocks? On the basis of these open questions, the Thesis has been organized in 6 chapter.

- **Chapter 1** – The six minerals defined as asbestos are presented; their potential patogenicity and the deseases correlated to the asbestos exposure are briefly discussed.
- **Chapter 2** – The geological setting of the Piemonte Zone of Calcschists with meta-ophiolites is briefly discussed, with special attention to the metamorphic evolution of the Ultramafic Lanzo Massif and of the Internal/External Piemonte Zone.
- **Chapter 3** – The topic of this chapter is the mineralogical and chemical characterization of the fibrous minerals occurring in the analysed serpentinites, i.e. serpentine minerals

(chrysotile and antigorite), balangeroite, diopside, tremolite and carlosturanite. For each fibrous mineral, the crystallographic structure and optical properties are reported, and the chemical composition and vibrational properties (FTIR and μ -Raman spectroscopy) are discussed in detail. From these data it is evident that a rapid and unambiguous identification of fibrous minerals requires the combined use of several analytical techniques, particularly the optical and electron microscopy and the μ -Raman spectroscopy.

- **Chapter 4** – This chapter is dedicated to the petrological study of the serpentinites from the Susa and Lanzo Valleys, which has been carried out mainly by means of optical and electron microscopy, and μ -Raman spectroscopy. In the first part of the chapter, the serpentinization processes are briefly discussed and the serpentinite microstructures and the metamorphic paragenesis are described in detail. The second part of the chapter is dealing with the metamorphic veins occurring in the serpentinites. The mechanisms by which a fibrous vein may form are firstly considered; the five generations of metamorphic veins recognised in the serpentinites are, then, described in detail and some hypotheses for their genetic conditions are suggested. The metamorphic P-T path estimated for the serpentinites on the ground of microstructural observations and thermobarometric data, is discussed in the light of $\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ - $\mu(\text{SiO}_2)$ and P-T diagrams, calculated with the pseudosection approach.
- **Chapter 5** - This chapter concerns the problem of the quantitative determination of the fibrous minerals in the rocks. In the first part, the traditional techniques used for the quantitative estimate of asbestos in solid materials are presented, i.e. fiber count at SEM or TEM, X-ray powder diffraction and IR spectroscopy. In the second part of the chapter two new methods are proposed. The first one is based on the use of FTIR spectroscopy for the quantitative asbestos estimate in a chrysotile + antigorite mixtures. The second is based on the image analysis of SEM images combined with μ -Raman spectroscopy. This last technique gives both quantitative and morphological informations.
- **Chapter 6** – In the final chapter, the main results obtained, the still open questions, and the future perspectives are summarized and briefly discussed.

Résumé

Introduction

Le mot “asbeste” (incombustible) est utilisé pour indiquer un groupe de silicate à habitus fibreux, appartenant aux familles des serpentines et des amphiboles. Selon la législation italienne (D.L. 15/08/91), les six silicates fibreux définis comme asbeste sont: le chrysotile, l’amosite et la crocidolite (variétés fibreuses de la grunérite et de la riébeckite), l’anthophyllite, la trémolite et l’actinolite. Ces minéraux sont constitués de fibres incombustibles, chimiquement stables, inertes et flexibles. A cause de leurs propriétés chimiques et physiques, les asbestes ont été considérés comme les plus importants matériaux inorganiques en vue d’applications industrielles et technologiques. À la fin des années 50, on découvrit la corrélation entre l’exposition à l’asbeste et le développement du mésotéliome pleural et du carcinome. Depuis quelques décennies, le risque asbeste n’est pas considéré comme seulement confiné au cadre professionnel, mais également en tant que risque potentiel pour l’environnement. Par conséquent, l’actuelle législation impose des lois sévères pour la réglementation de l’utilisation des roches et des sols potentiellement porteurs d’asbestes.

Le caractère pathogène des fibres d’asbeste est associé aux facteurs suivants : i) faciès fibreux (un minéral est défini comme fibreux si le rapport longueur/diamètre est plus grand de

3 :1) ; ii) facteurs chimiques et minéralogiques (types de fibre, composition chimique, réactivité de surface) ; iii) la bio persistance. Ces facteurs sont interconnectés car les dimensions de la fibre influencent sa réactivité superficielle, la composition de la fibre contrôle sa bio persistance et la bio persistance est aussi associée au faciès de la fibre.

Dans les Alpes Occidentales, les minéraux fibreux sont concentrés dans la Zone Piémontaise des Schistes Lustrés à méta-ophiolites. Cette étude fait partie d'un projet multidisciplinaire intitulé « Le risque asbeste dans les Alpes Occidentales », visé à l'étude de la présence, du risque et de la possible inactivation des minéraux fibreux dans les Alpes Occidentales. Ce projet, financé par l'Assessorato all'Ambiente de la Regione Piemonte, a été coordonné par le Centro Interdipartimentale « G. Scansetti » de l'Université de Torino. Cette étude se fonde sur les questions suivantes : i) Quels sont les minéraux fibreux dans les vallées de Susa et de Lanzo ? ii) Où ces minéraux sont-ils concentrés ? Quelles conditions génétiques contrôlent leur croissance ? iii) Quel est le pourcentage des minéraux fibreux dans les serpentines ? Sur la base de ces questions, cette thèse a été organisée en six chapitres :

- **Chapitre 1** – Les six minéraux fibreux définis comme asbeste sont présentés et leur potentiel pathogène est discuté.
- **Chapitre 2** – La Zone Piémontaise des Schistes Lustrés à méta-ophiolites est décrite brièvement.
- **Chapitre 3** – Ce chapitre traite de la caractérisation minéralogique et chimique des minéraux fibreux reconnus dans les serpentinites étudiées, c'est-à-dire des minéraux du groupe des serpentines (chrysotile et lizardite), la balangéroïte, le diopside, la trémolite et la carlosturanite. Pour chacun de ces minéraux sont présentées la structure cristallographique, les propriétés optiques, la composition chimique et les propriétés vibrationnelles (μ -Raman et FTIR).
- **Chapitre 4** – Ce chapitre traite de l'étude pétrologique des serpentinites des vallées de Susa et de Lanzo, réalisée par microscopie optique et électronique, et spectroscopie μ -Raman. Dans la première partie, les mécanismes de la serpentinitisation sont présentés et les microstructures des serpentinites sont décrits en détail. Dans la deuxième partie, les cinq générations de veines métamorphiques reconnues dans les serpentines sont décrites en détail et des modes de formation sont proposés. La trajectoire P-T estimée pour les serpentinites, sur la base des observations microstructurales et des données thermobarométriques, est discutée à la lumière des diagrammes $\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ - $\mu(\text{SiO}_2)$ et P-T, calculés grâce à la technique des pseudosections.
- **Chapitre 5** – Ce chapitre traite du problème de la détermination quantitative des minéraux fibreux dans les roches. Dans la première partie, les techniques traditionnelles pour la détermination quantitative de l'asbeste dans le matériel solide sont présentées. Dans la deuxième partie, deux nouvelles techniques sont décrites en détail. La première est basée sur la spectroscopie FTIR appliquée à un mélange de antigorite + chrysotile. La deuxième sur l'analyse des images SEM (BSE) associée à la spectroscopie μ -Raman.
- **Chapitre 6** – Il s'agit du chapitre de conclusion, où sont brièvement discutés les résultats, les questions encore ouvertes et les perspectives futures de ce travail.

1.1 I minerali fibrosi definiti asbesto

L'origine delle parole "asbesto" e "amianto" può essere fatta risalire al greco "αμιαντος" e "ασβεστος". La parola greca αμιαντος ("amiantos") è sinonimo di asbesto se usata come sostantivo, mentre significa "puro" se usata come aggettivo. La parola greca ασβεστος ("asbestos") viene tradotta come calce quando è usata come sostantivo, mentre se è usata come aggettivo significa "inestinguibile" o "incombustibile".

Oggi il termine "asbesto" viene utilizzato per indicare un gruppo di minerali silicatici con abito fibroso, che appartengono alle famiglie dei serpentini e degli anfiboli. I minerali fibrosi definiti asbesto dal Decreto Legislativo del 15 agosto 1991 sono sei: il crisotilo, l'amosite (varietà fibrosa della grunerite), la crocidolite (varietà fibrosa della riebeckite), l'antofillite, la tremolite e l'attinolite (Veblen & Wiley, 1993). Questi minerali sono costituiti da fibre incombustibili, resistenti chimicamente, inerti, fono-assorbenti, flessibili e resistenti alla tensione. Le proprietà chimico-fisiche degli asbesti li hanno resi, in passato, uno dei materiali inorganici più importanti per scopi industriali ed applicazioni tecnologiche. L'uso commerciale intensivo degli asbesti è iniziato a partire dagli anni 1860-1870 e dal 1890 circa nacque la moderna industria degli asbesti, con centinaia di applicazioni, prime tra tutte quella del loro utilizzo come isolanti e come materiali da costruzione (Jones, 1890; Alleman & Mossman, 1997). L'utilizzo dell'amianto aumentò notevolmente dopo la Prima Guerra Mondiale: la produzione mondiale totale di tutti i tipi di asbesto tra il 1931 e il 1999 fu di circa 166 milioni di tonnellate (Ross & Virta, 2001), delle quali il 90-95 % rappresentato dal crisotilo. Alcune delle più importanti miniere di crisotilo erano localizzate in Quebec, Canada; negli Urali centrali e meridionali, Russia e Kazakistan; vicino a Coalinga, California, USA; a Balangero, Italia; nel Massiccio di Troodos, Cipro. La maggior parte dell'asbesto di antofillite era coltivato nell'area di Paakkila, Finlandia, mentre amosite e crocidolite provenivano essenzialmente dal Sudafrica e dall'Australia.

Dal momento che è stato da tempo dimostrato lo stretto legame esistente tra inalazione degli asbesti e sviluppo di malattie polmonari come asbestosi, cancro del polmone e mesotelioma pleurico, gli asbesti sono oggi considerati un rischio reale per la salute (Mossman, 1993). La coltivazione e l'utilizzo degli asbesti è oggi proibito in molte nazioni tecnologicamente avanzate.

1.2 Cenni sul potenziale patogeno degli asbesti e sulle malattie associate alla loro inalazione

I primi casi riconosciuti di malattie legate all'inalazione di asbesti sono riportate in Francia e in Gran Bretagna nel 1906 (Murray, 1990), dove si parla di fibrosi polmonare associata all'esposizione ad amianto. Nel 1927, il termine "asbestosi" veniva usato per la prima volta in Inghilterra, ma è solo a partire dal 1950 che viene stabilita la relazione tra esposizione all'amianto e sviluppo di mesotelioma pleurico e carcinoma bronchiale (Wagner et al., 1960; Sleggs et al., 1961). Oggi è noto che tre malattie principali sono strettamente correlate all'esposizione all'amianto; esse sono l'asbestosi, il cancro del polmone e il mesotelioma. L'asbestosi è una diffusa e non maligna fibrosi del tessuto polmonare. Un'elevata esposizione agli asbesti porta ad un irrigidimento del tessuto polmonare e conseguente diminuzione delle funzionalità polmonari e riduzione della capacità di scambiare CO₂ con O₂. Il cancro del polmone correlato con l'esposizione all'amianto è generalmente un carcinoma bronchiale. Il mesotelioma è il cancro della pleura, del pericardio e delle membrane peritoneali che circondano rispettivamente i polmoni, il cuore e le cavità addominali.

Anche se la maggior parte degli studi epidemiologici sono basati sullo studio di persone esposte all'amianto professionalmente, il rischio legato all'inalazione delle fibre sembra essere anche di tipo ambientale. Sono, infatti, noti numerosi casi di decessi per mesotelioma pleurico concentrati in aree geograficamente ristrette, tra cui piccoli paesi in Turchia, Grecia, Cipro, Corsica e Nuova Caledonia. I residenti di molti di questi paesi erano stati esposti all'asbesto (tremolite) coltivato in vicine cave ed utilizzato come ingrediente per lo stucco e l'intonaco delle loro abitazioni (Ross & Nolan, 2003). A questi casi si aggiungono quelli recenti di Turchia (Baris, 1987) e Biancavilla (Italia) (Paoletti et al., 2000; Mann & Comba, 2001), dove i mesoteliomi sono stati causati dall'inalazione di fibre non classificate come asbesto, rispettivamente l'erionite e la fluoro-edenite.

Le attuali conoscenze sui processi biologici per cui le fibre di amianto causano fibrosi polmonare e neoplasie indicano che numerosi fattori concorrono a determinarne la patogenicità degli amianti, fattori che possono raggrupparsi in tre principali categorie:

- fattori di forma: la forma fibrosa, ove per fibra si intende una forma allungata con un rapporto lunghezza/diametro superiore a 3:1 (definizione WHO, World Health Organisation). Molti studi indicano la frazione di fibre molto lunghe e sottili come le più patogene;
- fattori chimico-mineralogici: la struttura del minerale, la composizione chimica, la reattività della superficie;
- biopersistenza: il tempo di permanenza della fibra *in vivo*, prima di essere disciolta o eliminata dall'organismo.

Tra queste tre categorie vi sono ovviamente numerose connessioni: la dimensione delle fibre può influenzare la reattività superficiale; la composizione chimica e lo stato della superficie ne determinano la solubilità nei liquidi biologici e quindi concorrono alla loro biopersistenza; la biopersistenza dipende a sua volta dalla forma: ad esempio, le fibre corte vengono fagocitate e quindi allontanate dai polmoni dai macrofagi alveolari, mentre quelle lunghe portano a fagocitosi frustrata, cioè il macrofago non riesce a fagocitarle e muore, con conseguente permanenza prolungata in sede polmonare e/o pleurica. Inoltre, *in vivo* le fibre possono andare incontro a trasformazioni, per cui da una fibra lunga se ne generano di corte, per frattura o sfibrillamento. Per gli scopi di regolamentazione, inoltre, i sei minerali definiti come asbesti vengono considerati tutti ugualmente pericolosi per la salute umana, ma recentemente questa assunzione è stata messa in dubbio (Wilson & Crouch, 2001). L'esame di numerosi studi epidemiologici dove gli effetti dei minerali asbestiformi possono essere valutati separatamente ha infatti fornito evidenze convincenti che gli asbesti di crocidolite, amosite e tremolite sono chiaramente più pericolosi dell'asbesto crisotilo (McDonald & McDonald, 1996; Hodgson & Darton, 2000; Nolan et al., 2001).

1.3 Obiettivi del lavoro e struttura della tesi

Sulla base di quanto brevemente accennato nei § 1.1 e 1.2, è evidente il rischio non soltanto occupazionale, ma anche ambientale, legato alla presenza di minerali fibrosi, anche di quelli non classificati come asbesto. Nelle Alpi Occidentali, i minerali fibrosi sono particolarmente diffusi in tutta la Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi e, in modo particolare, nelle serpentiniti. Il presente lavoro si inserisce nel quadro di un progetto di ricerca multidisciplinare intitolato "Amianto e minerali asbestiformi nell'arco Alpino: identificazione e mappatura, valutazione del rischio, inattivazione e/o confinamento", finalizzato a studiare presenza, abbondanza, rischio, e possibile confinamento o inattivazione degli asbesti e minerali asbestiformi in tre valli delle Alpi Occidentali, la Val di Susa e le Valli di Lanzo di Viù e d'Ala. Il progetto, finanziato dall'Assessorato all'Ambiente della Regione Piemonte, è stato

coordinato dal Centro Interdipartimentale per lo Studio degli Amianti e di altri Particolati Nocivi “G. Scansetti” dell’Università degli Studi di Torino.

Le domande principali alle quali la presente Tesi dovrebbe dare una risposta sono:

- i) **quali sono i minerali fibrosi presenti nelle Valli in esame?** Da qui è emersa la necessità di individuare e caratterizzare, dal punto di vista mineralogico e chimico, i tipi di minerali fibrosi presenti, nonché di fornire una procedura rapida ma sicura per riconoscere tali minerali in una qualunque matrice;
- ii) **dove sono concentrati? Come e perché si formano?** La risposta a queste domande viene dallo studio petrologico e strutturale delle serpentiniti, che aiuta a capire i meccanismi genetici e gli ambienti di crescita dei minerali fibrosi, anche di quelli che normalmente non presentano abito fibroso;
- iii) **in quali percentuali sono presenti?** A questo fine, si è cercato di sviluppare alcune metodologie di analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia, per ridurre il potenziale rischio in caso di attività antropiche (scavi, ecc.).

La tesi si articola, quindi, in 6 capitoli, così organizzati:

- **Capitolo 1** – Vengono presentati i 6 minerali considerati asbesto dalla Legge, accennando brevemente alla loro potenziale patogenicità e alle malattie connesse con l’esposizione all’amianto.
- **Capitolo 2** – Contiene un sintetico inquadramento geologico della Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi, nella quale sono concentrate la maggior parte delle mineralizzazioni asbestifere delle Alpi Occidentali. In particolare, vengono riportate le conoscenze geologiche esistenti in letteratura sull’evoluzione metamorfica alpina del Massiccio Ultrabasico di Lanzo e delle Zone Piemontese Interna ed Esterna.
- **Capitolo 3** – In questo capitolo viene ampiamente trattata l’identificazione mineralogica e chimica dei minerali fibrosi (asbesti e non) affioranti nelle serpentiniti esaminate e cioè: i minerali del gruppo del serpentino (crisotilo e antigorite), la balangeroite, il diopside, la tremolite e la carlosturanite. Per ciascuno di essi vengono riportate la struttura cristallina, le proprietà ottiche, la composizione chimica e le proprietà vibrazionali ottenute tramite tecniche di spettroscopia μ -Raman e IR. Per i serpentini vengono, inoltre, esaminati in dettaglio gli effetti legati alle sostituzioni cationiche nei siti tetraedrico ed ottaedrico. Si dimostra, infine, che una rapida e sicura identificazione di queste fasi fibrose può essere ottenuta solo combinando insieme più tecniche analitiche, in modo particolare la microscopia ottica ed elettronica e la spettroscopia μ -Raman.
- **Capitolo 4** – Il capitolo tratta lo studio petrologico delle serpentiniti affioranti in Valle di Susa e nelle Valli di Lanzo. Dopo una breve introduzione in cui vengono illustrati i principali processi che portano alla formazione delle serpentiniti, si esaminano le loro microstrutture, caratterizzate ora da abbondanti relitti del protolite peridotitico ora da completa riequilibrio. Vengono, quindi, esaminate le paragenesi metamorfiche prograde, di picco e retrograde che caratterizzano l’evoluzione metamorfica della matrice serpentinitica. Dopo un breve accenno alle modalità di formazione delle vene fibrose, si descrivono in dettaglio dal punto di vista petrologico e minero-chimico le diverse generazioni di vene metamorfiche riconosciute nelle rocce esaminate. La prima generazione di vene è prograda, la seconda si sviluppa durante il picco metamorfico, mentre le altre tre generazioni di vene sono retrograde. Sulla base delle relazioni microstrutturali tra le diverse generazioni di vene, dei dati termobarometrici derivati

dalle rocce associate e dei dati raccolti al TEM (parametro m dell'antigorite) viene proposta una traiettoria P-T per l'evoluzione metamorfica alpina delle serpentiniti della Zona Piemontese Interna. La traiettoria viene commentata alla luce di diagrammi $\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ - $\mu(\text{SiO}_2)$ e P-T calcolati tramite l'approccio termodinamico delle pseudosezioni, tenendo conto delle diverse variabili che caratterizzano il sistema ultrafemico, quali la fugacità dell'ossigeno e l'attività della fase fluida circolante (H_2O e/o CO_2).

- **Capitolo 5** – In questo capitolo viene affrontato il problema dell'analisi quantitativa dell'amianto in campioni di roccia, con particolare riferimento alle norme espresse nel D.M. 14/05/96. Si descrivono brevemente le metodologie tradizionalmente utilizzate per l'analisi quantitativa (conteggio delle fibre al SEM e al TEM, diffrazione a raggi X per polveri e spettroscopia IR) e si propongono due nuove metodologie applicabili alla maggior parte delle serpentiniti antigoritiche affioranti nell'arco alpino occidentale. La prima prevede l'utilizzo della spettroscopia IR e la costruzione di una retta di calibrazione per miscele di crisotilo + antigorite. La seconda metodologia si basa, invece, sull'analisi di immagine su microfotografie ottenute al SEM, combinata con la spettroscopia μ -Raman. Viene dimostrato che questa seconda metodologia è particolarmente utile per quantificare quei minerali, come tremolite e antigorite, che possono presentarsi ora con abito fibroso ora con abito prismatico non fibroso, per i quali è necessario avere anche l'informazione morfologica.
- **Capitolo 6** – È il capitolo conclusivo della Tesi, nel quale vengono riassunti i risultati più originali ed innovativi raggiunti e vengono ricordate le questioni ancora aperte, nonché le prospettive per un futuro sviluppo della ricerca.

Capitolo 2

Inquadramento geologico

Abstract

Geological setting

Most of the asbestos mineralizations in the Western Alps occur in the serpentized ophiolites of the Piemonte Zone of Calcschists with meta-ophiolites. The Piemonte Zone, derived from the Mesozoic Piemontese-Ligurian Ocean, mainly consists of calcschists with intercalations of different ophiolitic bodies. It is bounded by the low grade/high pressure Briançonnais Zone and the high/ultrahigh pressure Internal Crystalline Massifs, both derived from the thinned European paleomargin. The studied serpentinite samples were collected from three different portions of the Piemonte Zone: the Lanzo Ultramafic Massif, the Internal Piemonte Zone and the External Piemonte Zone.

The Lanzo Ultramafic Massif is located in the innermost part of the Piemonte Zone. It is a large body of fresh tectonic spinel-plagioclase lherzolite with subordinate harzburgite and rare dunite, partially converted to antigorite-serpentinite at the rim and along shear zones. According to many authors, the Lanzo Massif is a portion of sub-continental lithosphere emplaced at shallow levels during the opening of the Mesozoic Piemontese-Ligurian basin and subsequently involved in the subduction processes associated with the closure of the ocean. The polyphase Alpine metamorphic evolution, well recorded in the serpentized portion of the Massif, consists of a first oceanic stage followed by an orogenic high pressure, eclogite-facies, peak. During the post-climax exhumation, the Lanzo Massif experienced a clockwise P-T path from eclogite- to greenschist-facies conditions.

In both the Internal and External Zones, serpentinite, metagabbro and metabasalt occur at the base of the stratigraphic sequence; they are covered by calcschists and siliceous marbles, which include detrital horizons and olistostromes with blocks of serpentinites and metagabbros. In the Internal Piemontese Zone, both the basement and the associated sediments are characterized by peak eclogite-facies parageneses. The peak metamorphic conditions range from $T=500-550^{\circ}\text{C}$ and $P=15-16$ kbar to $T=600-650^{\circ}\text{C}$ and $P=20-25$ kbar. During the late exhumation history, the Internal Piemonte Zone followed a decompressional path associated to a significant temperature decrease. On the contrary, the External Piemonte Zone is characterized by peak lawsonite/epidote-blueschist facies paragenesis. The peak metamorphic conditions range from $T=350-400^{\circ}\text{C}$ and $P=14-15$ kbar (in the lawsonite stability field) to $T=400-500^{\circ}\text{C}$ and $P=14-15$ kbar (in the epidote stability field). The P-T path followed during the exhumation was probably isothermal.

Résumé

Cadre géologique

La plupart des gisements d'asbeste dans les Alpes occidentales se trouvent dans les péridotites serpentinisées de la Zone Piémontaise. Celles-ci dérivent du soubassement de l'océan liguro-piémontais qui, au Mésozoïque, séparait le continent paléo-européen du promontoire apulo-adriatique. La Zone Piémontaise est formée de différentes séries que l'on peut reconnaître dans les Schistes Lustrés sous forme d'une nappe d'ophiolites et de leurs couvertures stratigraphiques (Zone Piémontaise Interne) ainsi que par des massifs

ophiolitiques de taille variable dispersés au sein des Schistes Lustrés de la Zone Piémontaise Externe. A l'Ouest de la Zone Piémontaise se trouve la Zone Briançonnaise, à métamorphisme de haute pression-basse température. A l'Est, au dessous des Schistes Lustrés, affleurent les Massifs Cristallins Internes à métamorphisme de haute et ultra haute pression. Les échantillons de serpentinite étudiés dans le cadre de cette thèse proviennent du massif ultrabasique de Lanzo, de la Zone Piémontaise Interne et de la Zone Piémontaise Externe. Le massif ultrabasique de Lanzo, situé dans la partie la plus interne de la Zone Piémontaise, se compose de lherzolites à spinelle-plagioclase à structure de tectonites, accompagnées de harzburgites et de rares dunites. Les lherzolites sont transformées en serpentinites à antigorite en bordure du massif et le long de zones de cisaillement. Le massif ultrabasique de Lanzo est maintenant considéré par la plupart des auteurs comme un fragment de la lithosphère sous-continentale affleurant sur le plancher océanique à la suite de mouvements de distension et de la déchirure de la croûte continentale liés à l'ouverture de l'océan liguro-piémontais au cours du Mésozoïque. A la suite de la fermeture de ce bassin et de la subduction de son plancher, le massif de Lanzo a été soumis d'abord à des conditions métamorphiques de haute pression dans le faciès éclogite et ensuite à une évolution vers des conditions de faciès schistes verts.

Dans la nappe ophiolitique de la Zone Piémontaise Interne et dans les massifs dispersés au sein des Schistes Lustrés de la Zone Piémontaise Externe, les serpentinites, tout comme les basaltes et les gabbros, sont associées à des couvertures sédimentaires comportant des quartzites (méta-radiolarites), des marbres et des calcschistes à niveaux détritiques et olistostromes à blocs de serpentinite et métagabbro. Les roches ophiolitiques et les Schistes Lustrés de la Zone Piémontaise Interne se caractérisent par des paragéneses, formées dans le faciès éclogite, correspondant à des pressions comprises entre 15-16 kbar et 20-25 kbar pour des températures entre 500-550°C et 600-650°C. Au contraire, la Zone Piémontaise Externe n'a été soumise qu'à des conditions de type schistes bleus à lawsonite/épidote, c'est à dire à $T=350-400^{\circ}\text{C}$, $P=14-15$ kbar (lawsonite) et $T=400-500^{\circ}\text{C}$, $P=14-15$ kbar (épidote).

Pendant son exhumation, la Zone Piémontaise Interne a été soumise à une décompression sous des températures décroissantes, tandis que le chemin P-T pendant l'exhumation de la Zone Piémontaise Externe a été isotherme.

2.1 Introduzione

La maggior parte delle mineralizzazioni ad asbesto delle Alpi Occidentali è associata alle ofioliti serpentinite della Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi. Il contesto geologico della Zona Piemontese è stato recentemente descritto in dettaglio da Barfety et al. (1995), Michard et al. (1996) e Stampfli & Marchant (1997). La Zona Piemontese, derivante dalla litosfera dell'oceano Ligure-Piemontese, si allunga per circa 200 km nelle Alpi Occidentali, tra Italia, Francia e Svizzera ed è essenzialmente costituita da calcescisti con intercalazioni di corpi ofiolitici di varia dimensione. È situata tra la Zona Brianzonese ad ovest e i Massicci Cristallini Interni ad est, che rappresentano il paleomargine europeo assottigliato. Le caratteristiche geologiche e petrografiche attuali sono il risultato della subduzione del Paleomargine Europeo e del Bacino Ligure-Piemontese al di sotto del paleomargine africano, seguita dalla successiva collisione continentale (Le Pichon et al., 1988; Platt et al., 1989). Sulla base delle differenze litologiche, genetiche e di grado metamorfico è possibile riconoscere:

- Massiccio Ultrabásico di Lanzo: principalmente costituito da peridotiti parzialmente serpentinite, rappresenta una porzione di mantello sub-continentale (Rampone & Piccardo, 2000; Müntener et al., 2004; Piccardo et al., 2004), che insieme all'oceano giurassico Ligure-Piemontese, è stato prima esumato dalle profondità mantelliche, e poi coinvolto nell'orogenesi alpina durante la quale raggiunse condizioni metamorfiche di alta pressione tipiche della facies eclogitica (Fig. 2.1);
- Zona Piemontese Interna: costituita da prevalenti calcescisti derivanti dalla trasformazione metamorfica degli originari sedimenti oceanici dell'oceano della Tetide, con intercalazioni di ofioliti (serpentiniti, metagabbri, metabasalti). Nel corso dell'evoluzione metamorfica alpina, la Zona Piemontese Interna raggiunse il picco metamorfico in facies eclogitica (Fig. 2.1);
- Zona Piemontese Esterna: litologicamente analoga alla Zona Piemontese Interna, ma caratterizzata da un picco metamorfico in facies scisti blu (Fig. 2.1).

Le mineralizzazioni asbestifere studiate nel corso di questo lavoro sono concentrate nei corpi serpentinitici affioranti nelle Valli di Susa e di Lanzo e sono localizzate in tutte e tre le zone sopra elencate (Fig. 2.2).

2.2 Il Massiccio Ultrabásico di Lanzo

Il Massiccio Ultrabásico di Lanzo è localizzato nella porzione più interna della Zona Piemontese, tra la Zona Sesia a nord ed il Massiccio Dora-Maira a sud (Fig. 2.1); il suo limite orientale scompare al di sotto dei depositi alluvionali della Pianura Padana, mentre verso ovest è a contatto con la Zona Piemontese Interna. Il Massiccio Ultrabásico di Lanzo è un grosso corpo di lherzoliti tettonitiche a spinello-plagioclasio con subordinate harzburgiti e rare duniti, parzialmente trasformato in serpentiniti antigoritiche ai bordi e lungo le zone di taglio (Nicolas, 1966; Boudier, 1976; Compagnoni et al., 1980; Pognante et al., 1985; Bodinier, 1988). Le rocce ultrafemiche sono localmente attraversate da filoni e lenti di gabbri e rocce basaltiche. Secondo le interpretazioni di Pognante et al. (1985), Rampone & Piccardo (2000), Müntener et al. (2004) e Piccardo et al. (2004a, b), le peridotiti del Massiccio di Lanzo sarebbero risalite, dalle profondità tipiche della facies a granato, a profondità minori, dove si sarebbero progressivamente raffreddate ricristallizzando completamente nelle condizioni della facies a spinello-plagioclasio. Successivamente, in seguito al processo di rifting legato all'apertura dell'oceano Ligure-Piemontese, questa porzione di mantello litosferico sarebbe stata progressivamente esumata, mentre la sottostante astenosfera sarebbe risalita, subendo un processo di fusione parziale praticamente adiabatico. I fusi parziali risultanti, migrando

attraverso il mantello litosferico, avrebbero reagito con esso, causando la dissoluzione del pirosseno e la formazione di canali dunitici (Piccardo et al., 2004a, b).

2.2.1 Evoluzione metamorfica del Massiccio Ultrabasico di Lanzo

L'intera sezione di mantello litosferico è stata successivamente coinvolta nei processi di subduzione associati alla chiusura dell'oceano. Secondo Compagnoni et al. (1980), il processo di serpentizzazione è avvenuto in gran parte durante la prima fase del metamorfismo alpino e ha causato lo sviluppo pervasivo di antigorite. L'evoluzione metamorfica polifasica Alpina è ben preservata proprio nelle porzioni serpentizzate del Massiccio, e consiste di un primo stadio oceanico seguito da un picco di alta pressione in facies eclogitica (Compagnoni et al., 1980; Bodinier, 1988; Pognante, 1991). Gli studi petrologici delle rocce basiche associate alle ultramafiti mostrano che, durante il picco metamorfico, il Massiccio ha raggiunto condizioni di temperatura di 500-550°C e pressioni di 15-16 kbar (Compagnoni et al., 1980; Pognante, 1991). I recenti dati di Pelletier & Müntener (2005) suggeriscono condizioni di picco metamorfico di più alta pressione e temperatura rispetto a quelli di Pognante (1991). La paragenesi a cianite, talco e cloritoide osservata in alcuni dicchi di Mg-gabbri, infatti, fornisce temperature di 550-620°C e pressioni superiori ai 20 kbar. Nelle serpentiniti, la paragenesi tipica della facies eclogitica consiste di antigorite, olivina, Ti-clinohumite, diopside e magnetite ed è generalmente ben preservata nelle porzioni marginali del Massiccio.

Durante la successiva esumazione, il Massiccio di Lanzo ha seguito una traiettoria decompressionale associata ad una diminuzione di temperatura, che lo ha portato dalla facies eclogitica alla facies scisti verdi (Compagnoni et al., 1980; Pognante, 1991). I dati relativi a questa porzione di traiettoria sono piuttosto scarsi e sono anche in questo caso legati allo studio delle rocce associate alle ultramafiti. Castelli et al. (1995), analizzando le vene rodingitiche associate alle serpentiniti, ottengono $T = 300-400^{\circ}\text{C}$ e $P = 3-4$ kbar per le vene a grossularia + diopside \pm clorite coeve con le vene ad antigorite \pm diopside delle serpentiniti. Pognante (1991), studiando le paragenesi delle rocce basiche associate alle serpentiniti, ricava $T = 400^{\circ}\text{C}$ e $P < 6$ kbar per la traiettoria di esumazione. Compagnoni et al. (1980) ipotizzano temperature di circa 300°C (nel campo di stabilità della pumpellyite) per lo sviluppo delle vene tardive a crisotilo.

2.3 La Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi

Nella Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi le condizioni metamorfiche di alta pressione (basso gradiente geotermico) variano, da ovest verso est, dalla facies scisti blu alla facies eclogitica (Caby et al., 1978; Saliot et al., 1980; Goffè & Chopin, 1986; Chopin et al., 1991; Pognante, 1991; Agard, 1999). Vengono, quindi, convenzionalmente distinte una Zona Piemontese Interna con paragenesi tipiche della facies eclogitica ed una Zona Piemontese Esterna con paragenesi tipiche della facies scisti blu (Fig. 2.2).

Se si eccettua la differenza nel grado metamorfico raggiunto durante l'evento di subduzione, le due zone, Interna ed Esterna, sono caratterizzate dalla presenza di unità tettoniche derivate da un originario bacino oceanico. Il substrato stratigrafico di queste unità è costituito generalmente da serpentiniti, metagabbri, e diversi tipi di metabasalti incluse lave a pillow (vedi per es. Bearth, 1967). Su questo basamento ofiolitico poggia una copertura sedimentaria il cui livello stratigraficamente inferiore è spesso rappresentato da breccie ofiolitiche, metabasalti tholeiitici e marmi con detritismo ofiolitico (Lemoine et al., 1970; Fudral et al., 1977; Lemoine & Tricart, 1979; Robert, 1979; Lagabrielle et al., 1982; Lagabrielle et al., 1984; Lemoine, 1984; Le Mer et al., 1986; Lemoine & Tricart, 1986) di età probabilmente tardo-giurassica. Al di sopra si osservano potenti sequenze di calcescisti e marmi silicei che

includono livelli detritici (meta-vulcanoclastiti, meta-areniti) ed olistostromi con blocchi di serpentiniti e gabbri.

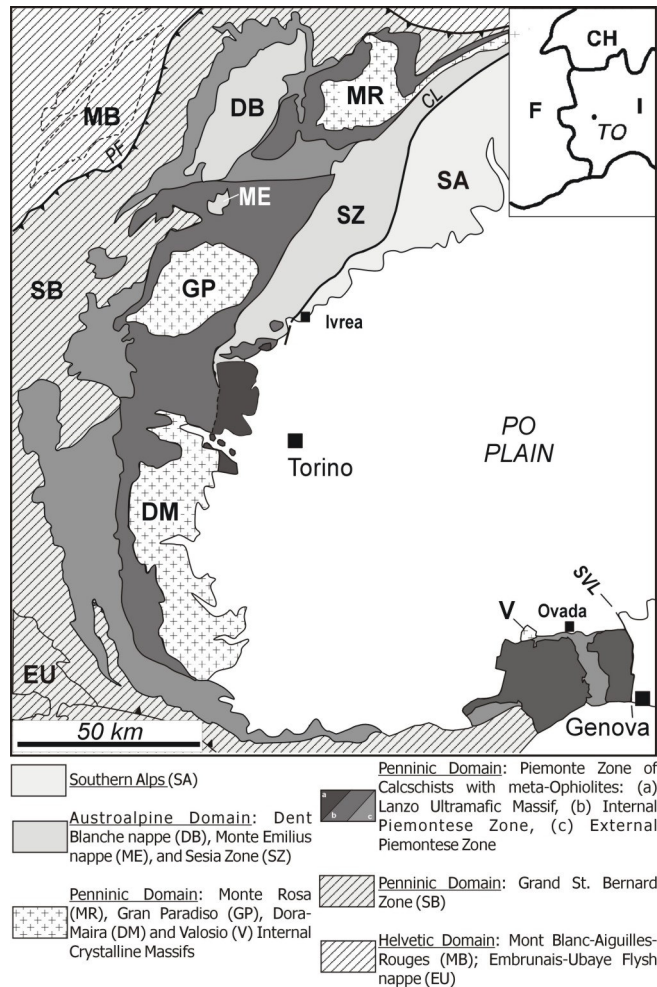


Fig. 2.1 - Schema tettonico semplificato delle Alpi Occidentali. Dominio Elvetic: Monte Bianco-Aiguilles-Rouges (MB); Dominio Pennidico: Zona del Gran San Bernardo (SB), e Massicci Cristallini Interni del Monte Rosa (MR), Gran Paradiso (GP), Dora-Maira (DM) e Valosio (V); Zona Piemontese dei Calcschisti con Pietre Verdi (nelle tre tonalità di grigio); Dominio Australpino: Falda della Dent-Blanche (DB), Falda del M. Emilius (ME) e Zona Sesia (SZ); Dominio Sudalpino (SA); Falda del Flysch Embrunais-Ubaye (EU); Linea del Canavese (CL); Linea Sestri-Voltaggio (SVL).

Simplified tectonic sketch-map of the Italian Western Alps. Helvetic Domain: Mont Blanc-Aiguilles-Rouges (MB); Penninic Domain: Grand St. Bernard Zone (SB), and Monte Rosa (MR), Gran Paradiso (GP), Dora-Maira (DM) and Valosio (V) Internal Crystalline Massifs; Austroalpine Domain: Dent Blanche nappe (DB), Monte Emilius nappe (ME), and Sesia Zone (SZ); Southern Alps (SA); Embrunais-Ubaye Flysch nappe (EU); Voltri Massif (VM); Canavese line (CL); Sestri-Voltaggio line (SVL); Piemonte Zone of Calcschists with meta-Ophiolites (in the three grey scale).

2.3.1 Evoluzione metamorfica della Zona Piemontese Interna

Nella Zona Piemontese Interna, sia il basamento sia i metasedimenti associati sono caratterizzati da paragenesi metamorfiche tipiche della facies eclogitica. Lo studio petrologico delle rocce basiche e dei metasedimenti consente di osservare una zonazione metamorfica tra la

porzione meridionale e quella settentrionale, quest'ultima caratterizzata da temperature e pressioni di picco di circa 100°C e 10 kbar più alte rispetto a quelle della porzione meridionale. Pognante (1991) riporta condizioni di $T=500-550^{\circ}\text{C}$ e $P=15-16$ kbar per la Zona Piemontese Interna centrale e meridionale, caratterizzata da abbondanti eclogiti a paragonite e zoisite, e $T=600-650^{\circ}\text{C}$ e $P=20$ kbar per la porzione settentrionale della Zona Piemontese Interna, caratterizzata dalla presenza di eclogiti contenenti localmente anche cianite. Analoghe condizioni per la porzione settentrionale della Zona Piemontese Interna ($T=600-650^{\circ}\text{C}$ e $P=20-28$ kbar) sono state ricavate da Barnicoat & Fry (1986, 1989), Barnicoat (1988), Reinecke (1991), Cartwright & Barnicoat (2002), Rubatto et al. (1998) e Li et al. (2004) sulla base delle paragenesi delle rocce basiche e ultrabasiche.

Durante la successiva esumazione, la Zona Piemontese Interna è stata caratterizzata da un'evoluzione decompressionale associata ad una significativa diminuzione di temperatura (Barnicoat & Fry, 1986; Pognante, 1991), testimoniata dalla presenza di pseudomorfo di lawsonite cresciuta su una foliazione sin-eclogitica definita da granato e onfacite (metabasiti del Monviso – Pognante, 1991). Per la porzione settentrionale della Zona Piemontese Interna (Zona Zermatt-Saas), Reinecke (1995) ha proposto una traiettoria di esumazione molto ben vincolata. Nell'unità di altissima pressione del Lago di Cignana, tale traiettoria consiste di una prima risalita da 28-30 kbar a 23 kbar associata ad una significativa diminuzione di temperatura (circa 50°C), seguita da una decompressione praticamente isoterma fino a 11-12 kbar. La successiva fase di esumazione fino a circa 15 kbar è accompagnata da una nuova diminuzione di temperatura fino a circa 450°C. La traiettoria proposta da Reinecke (1995) è consistente con quella proposta da Li et al. (2004) sulla base delle paragenesi delle serpentiniti nella Zona Zermatt.

2.3.2 Evoluzione metamorfica della Zona Piemontese Esterna

La Zona Piemontese Esterna è caratterizzata da associazioni mineralogiche tipiche della facies scisti blu. In essa si riconosce una zoneografia metamorfica tra la porzione più interna (orientale) e quella più esterna (occidentale), rispettivamente caratterizzate da picchi metamorfici in facies scisti blu a lawsonite e ad epidoto.

L'evento di alta pressione nella zona a lawsonite ha prodotto la formazione di paragenesi a quarzo, fengite, paragonite, clorite, lawsonite, cloritoide, glaucofane e rutilo nelle metapeliti e a glaucofane, lawsonite, fengite e paragonite nelle metabasiti. La presenza della lawsonite implica che il picco metamorfico non abbia mai superato la sua curva di destabilizzazione e che pertanto la temperatura sia sempre rimasta inferiore a circa 400°C. Pognante (1991) riporta condizioni di picco metamorfico di 330-350°C e 11-12 kbar sulla base della coesistenza di glaucofane e paragonite nelle metabasiti, in accordo con il contenuto in Si (3.4-3.5 a.p.f.u) nella mica bianca. Studi più recenti (Agard et al., 2000; Agard et al., 2001a, b) basati sugli equilibri termodinamici tra le fasi delle metapeliti e dei calcescisti come carfolite, cloritoide, clorite, fengite (Vidal et al., 1992; Massonne, 1995, Vidal & Theye, 1996; Goffè & Bousquet, 1997) e in particolare sulle isoplete della fengite (Oberhänsli et al., 1995) e sul geotermometro del cloritoide (Vidal et al., 1999), riportano condizioni di picco di 350-400°C e 14-15 kbar. Agard et al. (2001a), inoltre, segnalano la presenza di carfolite, che suggerirebbe valori di picco barico ancora più elevati.

L'evento di alta pressione nella zona in facies scisti blu ad epidoto ha prodotto la formazione di paragenesi a quarzo, fengite, paragonite, clorite, glaucofane, cloritoide, rutilo e zoisite nelle metapeliti e a glaucofane, fengite, granato, quarzo, rutilo e zoisite nelle metabasiti. La presenza di epidoto al posto di lawsonite indica temperature superiori a circa 400°C; tuttavia, l'assenza del granato nelle metapeliti suggerisce temperature inferiori al suo campo di stabilità che, per composizioni compatibili con il sistema pelitico, si colloca attorno ai 500°C.

L'evento di alta pressione è seguito da una fase decompressionale comune a entrambe le zone, interna ed esterna. Durante questo stadio, le fasi sodiche di alta pressione vengono sostituite da albite \pm anfibolo verde, mentre la mica bianca si impoverisce in molecola celadonitica. Pognante (1991) suggerisce, per la Zona Piemontese Esterna, un'evoluzione decompressionale post-picco pressoché isoterma, testimoniata dalla comparsa della pumpellyite nelle rocce basiche. L'evoluzione metamorfica retrograda proposta da Agard et al. (2000) sulla base dell'assenza di epidoto e cloritoide nelle metapeliti differisce da quella di Pognante (1991) in quanto prevede una significativa diminuzione di temperatura da 350-400°C per $P=14-15$ kbar a $T\approx 300^\circ\text{C}$ per $P\approx 5$ kbar.

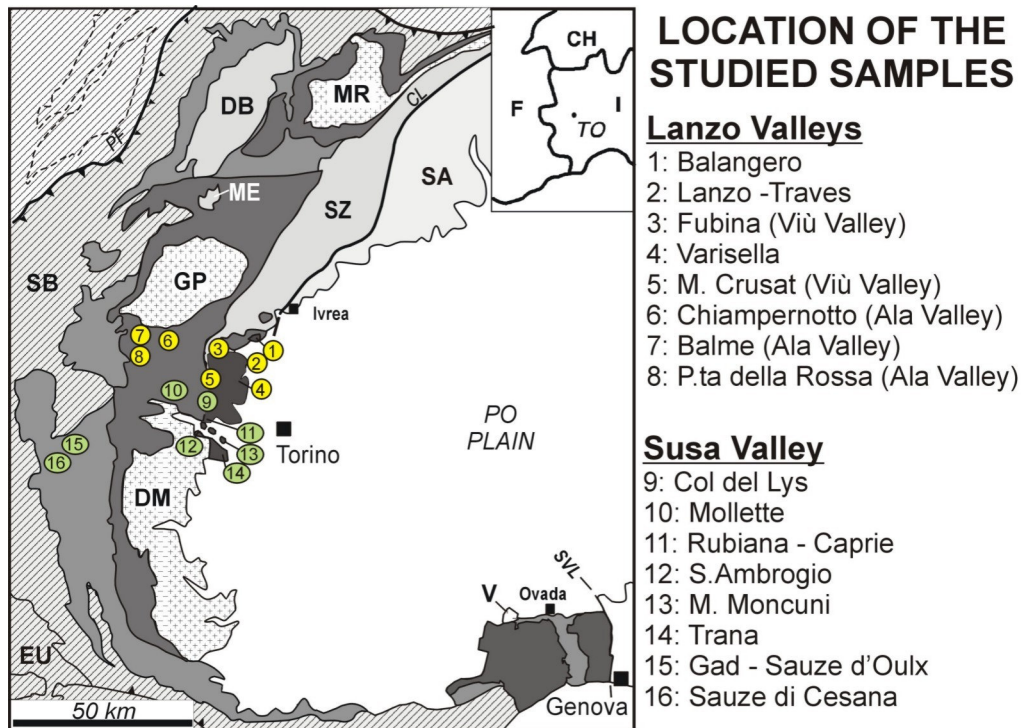


Fig. 2.2 - Schema tettonico semplificato delle Alpi Occidentali con localizzazione delle località di campionamento nelle Valli di Lanzo (in giallo) e in Val di Susa (in verde). I simboli sono gli stessi della Fig. 2.1.

Simplified tectonic sketch-map of the Italian Western Alps, with the sample locations in Lanzo (in yellow) and Susa (in green) Valleys. Symbols are the same as in Fig. 2.1.

Capitolo 3

Caratterizzazione dei minerali fibrosi delle serpentiniti tramite tecniche microscopiche e spettroscopiche

Abstract

Characterization of fibrous minerals occurring in serpentinites by means of microscopic and spectroscopic techniques.

Fibrous minerals occurring in serpentinites are often difficult to be identified only by means of optical microscopy, for both their similarity as to optical properties and composition, and their common intergrowth. As a consequence, the petrological study of serpentinites and their metamorphic veins, requires a detailed characterization of fibrous minerals by using different and complementary analytical techniques, such as optical microscopy (both transmitted and reflected light), scanning electron microscopy with microanalysis (SEM-EDS), electron microprobe (EMPA-WDS), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR) and micro-Raman spectroscopy (μ -Raman). This characterization was performed on reference minerals.

Serpentine minerals are trioctahedral hydrous phyllosilicates characterized by alternating tetrahedral $[\text{SiO}_4]$ sheets and octahedral $\text{MgO}_2(\text{OH})_4$ layers, with ideal formula $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. For this composition, a dimensional misfit occurs between the larger octahedral layer and the smaller tetrahedral sheet. The four different structures of serpentine minerals (i.e. lizardite, chrysotile, polygonal serpentine and antigorite) represent four different solutions to reduce the misfit between the two layers. Lizardite (Lz) has a planar structure and overcomes the misfit by a rotation of the SiO_4 groups in the plane, resulting in a di-trigonal structure, and by the coupled substitution $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{-1} \text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$. Chrysotile (Ctl) has a curved structure, responsible for its fibrous morphology: its curvature radius generally ranges between 35 Å (inner radius) and 150 Å (outer radius). The growth of fibers with an outer radius greater than the above limit value implies the transition from curved to planar polygonal structures: this transition is typical of polygonal serpentine, which consists of 15-30 sectors of planar serpentine. Antigorite (Atg) is characterized by a wavy structure and is not strictly a polymorph of Ctl and Lz: its ideal chemical formula is $\text{Mg}_{3m-3}\text{Si}_{2m}\text{O}_{5m}(\text{OH})_{4m-6}$, where m = number of tetrahedra along an entire wavelength. The m -value of Atg decreases with the temperature increase: in the MSH system the most frequent m -values of Atg ranges between 14 and 18.

Atg is generally considered as the high-T serpentine mineral, stable in the T range 250-500°C. Its stability field is limited at low temperature by the reaction $\text{Lz}/\text{Ctl} = \text{Atg} + \text{Brc}$ and at high temperature by the three reactions: $\text{Atg} = \text{Tlc} + \text{Fo} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Atg} = \text{Fo} + \text{En} + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Atg} = \text{En} + \text{phaseA} + \text{H}_2\text{O}$. Atg is stable up to 70 kbar (at T = 500°C) and its stability field is expanded toward higher T and P with the increase in the $\text{Al}^{\text{IV}}\text{Si}_{-1} \text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$ substitution. The stability field of Ctl and Lz is less clear: they generally form at lower temperature than Atg, but they can remain stable well inside the Atg stability field. Ctl and Lz formation is mainly controlled by the nucleation and growth environment. In particular, the Ctl growth is favoured by a high water/rock ratio (high porosity), a modest supersaturation and the presence of a fluid. In contrast, the Lz formation occurs at low water/rock ratios and at low supersaturation of the fluid phase.

Though Lz, Ctl and Atg have very similar chemical composition, Lz is generally characterized by higher $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{-1}$ substitution and Atg has less MgO and SiO_2 than the

other serpentine minerals. The coupled substitution $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-1}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$ is generally higher in Lz, but similar substitution may also be found in Ctl. Ctl can also be characterized by a deficit in MgO, due to some processes of chemical weathering. The chemical analyses obtained by means of SEM-EDS and EMPA-WDS from the reference serpentines have been plotted on an Al vs. $\text{Si}/\Sigma(\text{octahedral cations})$ diagram. Atg, Ctl and Lz from the same localities are generally characterized by different compositional fields, but some exceptions may be observed such as Al-rich Ctl (which plots in the Lz compositional field) and Mg-poor Ctl (which plots in the Atg compositional field). These exceptions clearly show that the chemical composition is not sufficient to identify unambiguously a serpentine mineral. By contrast, the electron diffraction patterns obtained at TEM allow a correct identification of Ctl, Lz and Atg.

Serpentine minerals are easily recognised on the basis of their μ -Raman spectra. Atg is characterized by a strong peak at 684 cm^{-1} , assigned to the Si-O_b-Si stretching vibration; the same peak occurs at $690 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ in both Ctl and Lz. On the other hand, Ctl and Lz may be recognised from the SiO₄ bending modes, which are responsible for the 390 cm^{-1} peak in Ctl and the $380\text{-}388 \text{ cm}^{-1}$ peak in Lz. The coupled substitution $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-1}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$ in Ctl and Lz, analysed in detail, has shown that a large band at $900\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$ appears when a significant Al for Mg substitution ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 1 \text{ wt}\%$) occurs in Ctl. The Si-O_b-Si peak is shifted of $3\text{-}4 \text{ cm}^{-1}$ toward higher frequencies as the Al^{IV} for Si substitution increases. Such the μ -Raman spectroscopy, the FTIR spectroscopy may be useful to recognise Ctl, Lz and Atg, since they have different IR spectra in both the OH and the lattice vibrational regions. The coupled substitution $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-1}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$ in Ctl causes a shift of the outer and inner OH peaks toward lower and higher frequencies, respectively, and the appearance of two large bands at $3570\text{-}3580 \text{ cm}^{-1}$ and 3450 cm^{-1} , respectively. In the lattice vibrational region, a new band at 810 cm^{-1} appears and increases in intensity as the Al^{IV} for Si substitution increases.

Balangeroite (Blg) is a fibrous Mn-Mg-Fe hydrous silicate discovered in 1983 in the Ctl asbestos mine of Balangero and later reported from other 4 localities of the Lanzo Ultramafic Massif. Its prismatic variety has been recently recognised in the serpentinites from the same localities, where it occurs as a rock-forming mineral. Its structure consists of an octahedral framework with [001] channels filled with SiO₄ chains. This structural model has been confirmed by a single crystal X-ray study performed on a prismatic crystal. The SEM-EDS and EMPA-WDS data show that fibrous Blg has a quite constant chemical composition, while the prismatic variety is characterized by a variable Mg/Fe ratio, suggesting a complete solid solution between a Fe-rich and a Mg-rich end-member. The interpretation of the μ -Raman spectrum of Blg is still in progress: two main peaks appear at 685 and 984 cm^{-1} , which may be probably assigned to the Si-O-Si vibrational modes. In the OH vibrational region, several bands appear between 3500 and 3720 cm^{-1} , suggesting the existence of different types of metal-OH bonds.

Fibrous **diopside** (Di) has been recognised in the metamorphic veins from both the Lanzo and Susa valleys. Di generally occurs in association with olivine, Ti-clinohumite and antigorite. Fibrous Di forms rigid and brittle bundles of fibers which generally transform into prismatic crystals after grinding. Its structure consists of infinite tetrahedral chains $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ parallel to the z axis, laterally bounded to octahedral/cubic sites with 6- or 8-coordinated cations (Mg and Ca). The Di selected as reference has a chemical composition close to the pure end-member, with a little Fe substituting for Mg. The μ -Raman spectrum of Di is characterized by: i) Si-O stretching modes at frequencies higher than 800 cm^{-1} ; ii) Si-O bending modes between 500 and 760 cm^{-1} , and iii) stretching modes of metal-oxygen bonds at frequencies lower than 500 cm^{-1} . The same vibrational modes are also evident in the IR spectrum, where they occur at different frequencies.

Fibrous **tremolite** (Tr) occurs as soft and flexible bundles of fibers, showing a preferential fracture perpendicular to the z -axis. Its structure consists of double tetrahedral chains $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ laterally bounded to octahedral columns MO_6 . Mg is located in the M1, M2 and M3 sites, while Ca is located in the M4 site. The three reference samples of Tr are slightly different as to the $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{+2})$ ratio and the Na content. In the μ -Raman spectrum, the Si-O_b-Si and Si-O_{nb}-Si stretching modes occur at frequencies higher than 600 cm^{-1} , while the translational modes of metal-oxygen bonds are responsible for the peaks occurring at frequencies lower than 500 cm^{-1} . The stretching vibrations of OH-groups are evident in the IR spectrum of Tr, where they produce two peaks at 3674 and 3660 cm^{-1} . Peaks related to the Si-O_b-Si and Si-O_{nb} stretching vibrations are located in the $1500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ region, while the metal-oxygen vibrational modes occur at frequencies lower than 700 cm^{-1} .

Carlosturanite (Cst) is a fibrous hydrous Mg, Fe, Ti, Mn, Al silicate discovered in 1985 from the Ctl asbestos mine of Auriol (Sampeyre, Varaita Valley) and successively reported from several localities of the Piemonte Zone. Cst occurs as rigid and brownish bundles of fibers generally associated with long fiber Ctl. Its structure is strictly related to the serpentine structure, from which it differs by the presence of infinite rows of vacancies in tetrahedral sites. Cst has a chemical composition in agreement with the literature data. The interpretation of its μ -Raman spectrum is still in progress.

Résumé

Caractérisation des minéraux fibreux des serpentinites par des techniques microscopiques et spectroscopiques

Les minéraux fibreux des serpentinites sont souvent d'identification difficile si l'on utilise seulement le microscope optique à cause de la similarité de composition et de propriétés optiques. Par conséquent l'étude pétrologique des serpentinites et de leurs veines métamorphiques demande que les minéraux fibreux soient caractérisés en utilisant différentes techniques d'analyse complémentaires. Dans le cadre de cette thèse, on a choisi des échantillons des minéraux fibreux qu'on a étudiés en utilisant la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage analytique (SEM-EDS), la microanalyse par microsonde électronique à dispersion de longueur d'onde (EMPA-WDS), la microscopie électronique à transmission (TEM), la spectroscopie infra-rouge (FTIR) et la microspectroscopie Raman.

Les minéraux du groupe des serpentines sont des phyllosilicates trioctaédriques hydratés de formule idéale $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, qui se caractérisent par la présence de feuillets tétraédriques $[\text{SiO}_4]$ qui alternent avec des feuillets octaédriques $[\text{MgO}_2(\text{OH})_4]$. Entre les couches octaédriques plus grandes et les feuillets tétraédriques il y a un désaccord paramétrique dimensionnel. Les quatre microstructures des minéraux du groupe des serpentines (lizardite; chrysotile, serpentines polygonales et antigorite) correspondent à quatre différentes solutions pour réduire ce désaccord entre les deux couches. La lizardite (Lz) montre une structure planaire et accomode le désaccord par une rotation dans le plan des groupes SiO_4 , produisant ainsi une structure ditrigonale, et par la substitution couplée $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_1\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_1$. Le chrysotile (Ctl) présente une microstructure enroulée dont découle sa morphologie fibreuse; le rayon de courbure du tube étant compris en général entre 35 \AA (rayon intérieur) et 150 \AA (rayon extérieur). La croissance de fibres avec un rayon extérieur plus grand que la valeur maximale ci-dessus cause la transition de la structure courbe vers les structures polygonales planaires. Cette transition est typique des serpentines polygonales, qui sont constituées par 15 ou 30 secteurs radiaires de serpentine planaire, type lizardite. L'antigorite (Atg) se caractérise par une microstructure modulée et ondulée qui ne peut pas être considérée exactement comme polymorphe du Ctl et de la Lz. Sa formule chimique idéale est $\text{Mg}_{3m-3}\text{Si}_{2m}\text{O}_5(\text{OH})_{4m-6}$, ou m c'est

le nombre de tétraèdres le long d'une longueur d'onde entière de modulation. La valeur m de l'Atg diminue avec l'augmentation de la température de formation et la diminution de la pression. Dans le système MSH, les valeurs de m les plus fréquentes sont comprises entre 14 et 18.

L'Atg est considérée en général comme la serpentine de haute température, stable dans le champ de T entre 250 et 550°C. Son champ de stabilité est limité à basse température par la réaction Lz/Ctl = Atg + Brc, et à haute température par les réactions: Atg = Tlc + Fo + H₂O; Atg = Fo + En + H₂O et Atg = En + phaseA + H₂O. L'Atg est stable jusqu'à 70 kbar (à T=500°C); son champ de stabilité augmentant vers des T et P plus élevées si la substitution (Al,Fe⁺³)^{IV}Si₁Al^{VI}Mg₋₁ augmente. Les champs de stabilité du Ctl et de la Lz sont moins bien définis: ils se forment en général à des températures plus basses que celles de l'Atg, mais ils peuvent être stables aussi à l'intérieur du champ de stabilité de l'Atg. La formation de Ctl plutôt que de Lz est favorisée par un haut rapport eau/roche (haute porosité), une sursaturation modeste de la phase fluide.

Même si Lz, Ctl et Atg ont des compositions chimiques très voisines, Lz se caractérise par une substitution (Al,Fe⁺³)^{IV}Si₁Al^{VI}Mg₋₁ plus élevée, et l'Atg montre moins de MgO et SiO₂ que les autres serpentines. La substitution couplée (Al,Fe⁺³)^{IV}Si₁Al^{VI}Mg₋₁ est en général plus élevée dans la Lz, mais des teneurs de substitution similaires existent aussi dans Ctl. Ce minéral montre aussi parfois un déficit de MgO, probablement dû à des phénomènes d'altération. Les analyses chimiques (SEM-EDS et EMPA-WDS) obtenues sur les échantillons de serpentinite étudiés ont été portées sur un diagramme Al sur Si /somme des cations octaédriques. Atg, Ctl, Lz de la même localité tombent en général dans des champs différents de composition, mais des exceptions existent, tels que les Ctl riches en Al (qui tombent dans le champ de composition des Lz) et les Ctl pauvres en Mg (qui tombent dans le champ de composition de l'Atg). Ces exceptions montrent que la composition chimique seule n'est pas suffisante pour identifier sans ambiguïté une serpentine. Les images de diffraction électronique obtenues au TEM peuvent en revanche permettre une identification correcte de la serpentine en distinguant sans ambiguïté Atg de Ctl et Lz.

Les serpentines sont aussi aisément identifiables par leur spectres micro-Raman. L'Atg montre en effet un pic spécifique à 684 cm⁻¹ dû à la vibration d'élongation (stretching) Si-O_b-Si; le même pic se trouvant à 690 ± 2 cm⁻¹ pour Ctl et Lz. Ces variations peuvent être attribuées à la rotation des tétraèdres, qui produit le pic à 390 cm⁻¹ dans Ctl et le pic à 380-388 cm⁻¹ dans Lz. L'étude détaillée de la substitution (Al, Fe³⁺) a montré qu'une large bande à 900-956 cm⁻¹ apparaît dans les spectres de Ctl en présence de valeurs de Al₂O₃ >1.0% dans la substitution Al-Mg. Le pic Si-O_b-Si apparaît à des fréquences de 3-4 cm⁻¹ plus hautes au fur et à mesure que la substitution Al^{IV}-Si augmente.

La **balangéroïte** est un silicate fibreux hydraté de Mn-Mg-Fe découvert dans la mine d'asbeste (Ctl) de Balangero et trouvé par la suite dans quatre autres localités du Massif de Lanzo. Récemment, la variété prismatique de la balangéroïte (Blg) a été identifiée dans les serpentinites des mêmes localités, où elle apparaît comme un constituant significatif de la roche. La structure de la Blg est formée par un réseau d'octaèdres à chenaux [001] remplis par des chaînes de tétraèdres SiO₄. Ce modèle de structure a été confirmé par une étude de diffraction X sur un monocristal prismatique. Les données SEM-EDS et EMPA-WDS montrent que la Blg fibreuse a une composition chimique constante, tandis que la variété prismatique montre des rapports Mg/Fe variables, ce qui suggère une solution solide complète entre les pôles Fe et Mg. L'interprétation des spectres micro-Raman de la Blg est actuellement en cours: deux pics majeurs sont visibles à 685 et 984 cm⁻¹ qui peuvent probablement être attribués au domaine des vibrations Si-O_b-Si. Dans la région des vibrations OH, plusieurs

bandes apparaissent entre 3500 et 3720 cm^{-1} , indiquant l'existence de différents types de liaisons metal-OH.

Le **diopside** fibreux (Di) a été identifié dans les veines métamorphiques des serpentinites du Massif de Lanzo et du Val de Suse, généralement en association avec olivine, Ti-clinohumite et antigorite. Le Di fibreux forme des faisceaux rigides et fragiles de fibres qui se transforment en général en cristaux prismatiques après le broyage. La structure du Di est formée par des chaînes infinies de tétraèdres $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{4-}$ parallèles à l'axe z , qui sont liées latéralement à des sites octaédriques/cubiques par des cations à coordination 6- ou 8- (Mg et Ca). Le Di que l'on a étudié en détail montre une composition chimique voisine du pôle pur, avec seulement un peu de Fe remplaçant le Mg. Le spectre micro-Raman du Di se caractérise par: i) des vibrations d'élongation (stretching) Si-O à des fréquences plus élevées de 800 cm^{-1} ; ii) des modes de torsion Si-O entre 500 et 760 cm^{-1} , iii) des vibrations de translation des liaisons métal-oxygène à des fréquences inférieures à 500 cm^{-1} . Les mêmes modes de vibration sont évidents aussi dans le spectre IR pour des fréquences différentes.

La **trémolite** fibreuse (Tr) forme des faisceaux mous et flexibles de fibres qui montrent des surfaces de rupture préférentielle perpendiculaires à l'axe z . La structure de la trémolite est formée par des doubles chaînes de tétraèdres $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ liées latéralement à des colonnes d'octaèdres MO_6 . Le Mg se trouve dans les sites M1, M2 et M3, le Ca dans le site M5. Les trois échantillons de Tr étudiés en détail montrent des rapports $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ et des teneurs en Na légèrement différentes. Dans les spectres micro-Raman les modes d'élongation Si-O_b-Si et Si-O_{nb}-Si apparaissent à des fréquences plus hautes que 600 cm^{-1} , tandis que les vibrations de translation des liaisons métal-oxygène sont à des fréquences plus basses que 500 cm^{-1} .

La **carlostanite** (Cst) est un silicate fibreux hydraté de Mg, Fe, Ti, Mn, Al découvert en 1985 dans la mine d'asbeste (Ctl) d'Auriol (Sampeyre, Val Varaita) et décrit par la suite dans plusieurs localités de la Zone Piémontaise. La Cst se trouve en faisceaux de fibres rigides et de couleur brune, en général associées à du Ctl à fibre longue. La structure de la Cst est proche à la structure de la serpentine, dont elle diffère essentiellement par la présence de rangées infinies de sites vacants dans les couches tétraédriques. La Cst étudiée montre une composition chimique en accord avec les données de la littérature. L'interprétation de son spectre micro-Raman est en cours.

3.1 Introduzione

La caratterizzazione minero-petrografica delle serpentiniti e delle vene metamorfiche che le tagliano (costituite prevalentemente da minerali asbestiformi del gruppo del serpentino) è complicata dalla difficoltà di riconoscere i diversi minerali fibrosi tramite la semplice osservazione al microscopio ottico in luce polarizzata, sia a causa della loro somiglianza morfologica e composizionale, sia a causa dei frequenti concrescimenti tra due o più fasi. Lo studio petrografico delle vene e delle serpentiniti incassanti è stato, quindi, preceduto dalla caratterizzazione dei minerali fibrosi presenti nelle serpentiniti tramite tecniche microscopiche e spettroscopiche.

Per quanto riguarda i minerali del gruppo del serpentino sono stati selezionati 6 campioni di riferimento, e cioè: 3 crisotili caratterizzati da un contenuto progressivamente crescente di Al, 1 crisotilo con un contenuto piuttosto elevato di Ni e 2 antigoriti fibrose, tutti provenienti da vene incluse in serpentiniti del Massiccio di Lanzo. I quattro crisotili sono stati campionati rispettivamente al M. Moncuni (OF2892), a Balangero (OF2827), a Fubina (OF2866) e al M. Crusat (OF2874) e le due antigoriti a Balangero (OF2831) e Traves (OF2956). Per la spettroscopia FTIR è stato inoltre utilizzato un campione di crisotilo di sintesi con composizione stechiometrica (quindi privo di Al_2O_3) fornito dal Prof. Roveri (Dip. Chimica "G. Ciamician" – Università degli Studi di Bologna). I campioni di balangeroite, nelle varietà fibrosa e prismatica, provengono, invece, da tre diverse località del Massiccio di Lanzo: Balangero (OF2838), Lanzo – P.te del Diavolo (OF2855 – OF1645) e Varisella – S. Maria della Neve (NI45). Il campione di diopside fibroso (OF2954) è stato raccolto presso la cava dismessa di serpentiniti di S. Ambrogio (in bassa Val di Susa), mentre i tre campioni di tremolite fibrosa (OULX, MU10572 e TRLZ) provengono rispettivamente da serpentiniti dell'alta Val di Susa (Oulx), della Valle d'Aosta e del Massiccio di Lanzo. La carlosturanite (OF2864) è stata raccolta a Fubina, in Val di Viù (cfr. Fig. 2.2).

3.2 Materiali e metodi

3.2.1 Microscopia ottica

Sono state osservate al microscopio ottico in luce polarizzata un centinaio di sezioni sottili di serpentiniti provenienti dal Massiccio di Lanzo e dalla Zona Piemontese. Le osservazioni sono state effettuate in luce trasmessa e riflessa.

3.2.2 Microscopio elettronico a scansione con microanalisi (SEM-EDS)

Al SEM-EDS sono state analizzate sezioni sottili lucide e metallizzate a grafite. Le analisi chimiche quantitative sono state ottenute con un SEM (Stereoscan 360 della Cambridge Instruments) - EDS (Energy 200 della Oxford Instruments) installato presso il Dip. di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università di Torino. Lo strumento è collegato ad un rivelatore Pentafet. Le condizioni strumentali per le analisi quantitative sono state: 15 kV di accelerazione del fascio, 2.51-2.75 A di intensità del filamento e 50 s di tempo di conteggio. Gli standard utilizzati sono stati minerali naturali ed ossidi puri. L'acquisizione e l'elaborazione dei dati è stata effettuata con il sistema Microanalysis Suite Issue 12, INCA Suite version 4.01 (Oxford Instruments).

Le composizioni in ossidi ottenute al SEM-EDS sono state ricalcolate cristallochimicamente e proiettate in diagrammi binari e/o ternari tramite il programma IGPET per Windows (Terra Softa Inc.).

3.2.3 Microsonda elettronica (EMPA-WDS)

Sui campioni di minerali fibrosi scelti come riferimento sono state effettuate anche analisi di verifica mediante una microsonda Jeol JXA-8600 dotata di quattro spettrometri a dispersione di lunghezza d'onda (WDS), presso il CNR – Istituto di Geoscienze e Georisorse, Sezione di Firenze. Le condizioni strumentali per le analisi quantitative sono state: 15 kV di accelerazione del fascio e 10 nA di corrente di probe. Gli standard utilizzati sono stati minerali naturali. Il tempo di conteggio è stato di 15 secondi per Si, Fe, Al, Mg e Ti, e di 40 secondi per Mn, Ca, Cr e Ni.

3.2.4 Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

I minerali fibrosi di riferimento sono stati separati dall'incassante e, dopo verifica della purezza mediante osservazione allo stereomicroscopio, le fibre sono state tagliate con le forbici e immerse in alcol isopropilico. La sospensione è stata posta in un bagno ad ultrasuoni per 15 minuti per minimizzare l'aggregazione delle fibre. Una goccia di sospensione è stata quindi versata su un supporto, costituito da un retino di Cu ricoperto da un film sottilissimo di grafite. Il TEM utilizzato è un Philips CM12 operante a 120 kV, installato presso il Dip. di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università di Torino.

Su ciascun campione sono state effettuate osservazioni di tipo morfologico e sono state ottenute le immagini di diffrazione elettronica (SAED). Per molti campioni la realizzazione dell'immagine di diffrazione è stata complicata dal comportamento delle fibre che sotto il fascio elettronico tendono ad amorfizzarsi in pochi secondi.

3.2.5 Spettroscopia Micro-Raman

La Raman è una spettroscopia vibrazionale che misura la variazione della lunghezza d'onda di una radiazione incidente dopo l'interazione tra i fotoni e il campione. Quando una molecola, che a temperatura ambiente occupa uno dei livelli energetici dello stato fondamentale, viene colpita da una radiazione monocromatica intensa (laser) si ha un salto energetico che porta la molecola ad uno dei possibili stati virtuali che si trovano tra lo stato elettronico e vibrazionale fondamentale e il primo stato elettronico eccitato. Il ritorno della molecola allo stato vibrazionale fondamentale determina tre tipi di diffusione. La diffusione Rayleigh è la più probabile: per essa non si ha emissione di energia e pertanto questo tipo di collisione tra la molecola ed il fotone viene detto elastico. Una piccolissima parte della radiazione, invece, viene diffusa anelasticamente cedendo (diffusione Raman Stokes) o acquistando (diffusione Raman Anti-Stokes) energia. Il fenomeno di perdita di energia è il più probabile perché ci saranno statisticamente più molecole negli stati a minor energia che nei livelli eccitati. Durante la diffusione Raman, i livelli energetici più interessati sono soprattutto gli stati vibrazionali. Poiché l'intensità e la frequenza delle vibrazioni molecolari indotte variano in funzione della composizione chimica e della struttura circostante i singoli atomi, lo spettro Raman Stokes può essere usato come diagnostico della composizione chimica e dello stato strutturale delle molecole (vedi per es.: Frezzotti, 2001). Analogamente alla spettroscopia IR, uno spettro Raman fornisce informazioni sui diversi modi vibrazionali delle molecole. I risultati ottenuti con le due spettroscopie sono complementari, in quanto sono governate da regole di selezione diverse.

La microspettroscopia Raman possiede tutti i vantaggi della spettroscopia IR senza le limitazioni di quest'ultima (Frezzotti, 2001): non è, infatti, necessaria alcuna preparazione specifica per i campioni e, al contrario dell'IR, la Raman è completamente compatibile con le osservazioni in microscopica ottica. Ciò consente di ottenere spettri Raman sulle stesse sezioni

sottili e nei medesimi siti analizzati anche in microsonda e di associare, quindi, ad un dato spettro vibrazionale la corrispondente analisi chimica.

Gli spettri Raman sono stati ottenuti sui minerali delle stesse sezioni sottili lucide analizzate al SEM-EDS. E' stato utilizzato un μ -Raman LabRam Jobin-Yvon, costituito da uno spettrofotometro Raman accoppiato ad un microscopio ottico Olympus BX41, dotato di due laser intercambiabili a 632.8 e 785.5 nm e di un detector CCD raffreddato ad aria, installato presso il Dip. di Scienze dell'Ambiente e della Vita dell'Università del Piemonte Orientale "A. Avogadro" di Alessandria. Tutti gli spettri sono stati ottenuti con il laser a 632.8 nm, nella regione compresa tra 180 e 1100 cm^{-1} e 3300-3800 cm^{-1} .

3.2.6 Spettroscopia Infrarosso in Trasformata di Fourier (FTIR)

Anche la spettroscopia IR, come la Raman, è una spettroscopia vibrazionale: essa si basa sull'assorbimento, da parte del campione, della radiazione elettromagnetica infrarossa incidente. Affinché una molecola possa assorbire una radiazione IR, è necessario che le vibrazioni e/o le rotazioni al suo interno causino una variazione del momento di dipolo della molecola stessa. Il campo elettromagnetico alternato della radiazione incidente interagisce con le fluttuazioni del momento di dipolo della molecola. Se la frequenza della radiazione è in accordo con le frequenze vibrazionali della molecola, allora la radiazione viene assorbita, causando una variazione nell'ampiezza delle vibrazioni molecolari.

I minerali fibrosi di riferimento sono stati separati dall'incassante. Dopo verifica della purezza mediante osservazione allo stereomicroscopio, 3 mg di ciascun campione sono stati mescolati con 200 mg di KBr ed è stata preparata una pastiglia mediante una pressa (10 ton x 30 s). L' H_2O adsorbita è stata eliminata lasciando le pastiglie in stufa a 120°C per una notte. Gli spettri IR sono stati ottenuti con uno spettrometro FTIR – Bruker IFS66, operante con un detector DTGS, installato presso il Dip. di Chimica IFM dell'Università di Torino. Ciascuno spettro è stato acquisito in trasmissione nell'intervallo 370 – 4000 cm^{-1} , con una risoluzione di 2 cm^{-1} .

Gli spettri della balangeroite prismatica e della carlosturanite sono stati ottenuti direttamente sulla sezione sottile utilizzando uno spettrometro FTIR - Bruker IFS22, in Riflettanza Totale Attenuata (ATR). Lo strumento, installato presso il Dip. di Chimica IFM dell'Università di Torino, opera con un detector MCT. La cella usata è una Golden Gate MkII ATR, con elemento ottico per ATR in diamante e superficie di appoggio dei campioni allineata con la superficie del supporto (Specac). Ciascuno spettro è stato acquisito nell'intervallo 400 – 4000 cm^{-1} , con una risoluzione di 2 cm^{-1} .

3.3 Serpentini

3.3.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche

I serpentini sono fillosilicati idrati triottaedrici caratterizzati dall'alternanza di strati tetraedrici SiO_4 con strati ottaedrici $\text{MgO}_2(\text{OH})_4$, di composizione ideale $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Per questa composizione, le dimensioni laterali dei livelli tetraedrico ed ottaedrico non sono perfettamente corrispondenti, essendo lo strato ottaedrico ($b = 9.43 \text{ \AA}$) più grande di quello tetraedrico ($b = 9.10 \text{ \AA}$). Le diverse strutture dei serpentini rappresentano, quindi, diverse soluzioni per compensare la differenza dimensionale (*misfit*) tra i due strati e assicurare la stabilità della struttura (Wicks & Whittaker, 1975). I 4 più comuni tipi di serpentino sono la lizardite, l'antigorite, il crisotilo e il serpentino poligonale.

Sul campione a mano le antigoriti fibrose scelte come campioni di riferimento si presentano in fasci di fibre rigide (Fig. 3.2), di colore verde-grigio, e possono raggiungere

lunghezze di decine di centimetri. Se sottoposte ad una debole macinazione, le fibre tendono a fratturarsi perpendicolarmente all'allungamento ma mantengono, nella maggior parte dei casi, l'abito fibroso, con un rapporto lunghezza:diametro sempre di molto superiore a 3:1. Il crisotilo, al contrario, si presenta sempre in fasci di fibre morbide e flessibili; i campioni di riferimento sono stati raccolti in corrispondenza a vene a fibra corta (di tipo cross e slip) e raggiungono al massimo lunghezze di qualche centimetro, più generalmente di qualche millimetro (Fig. 3.1).

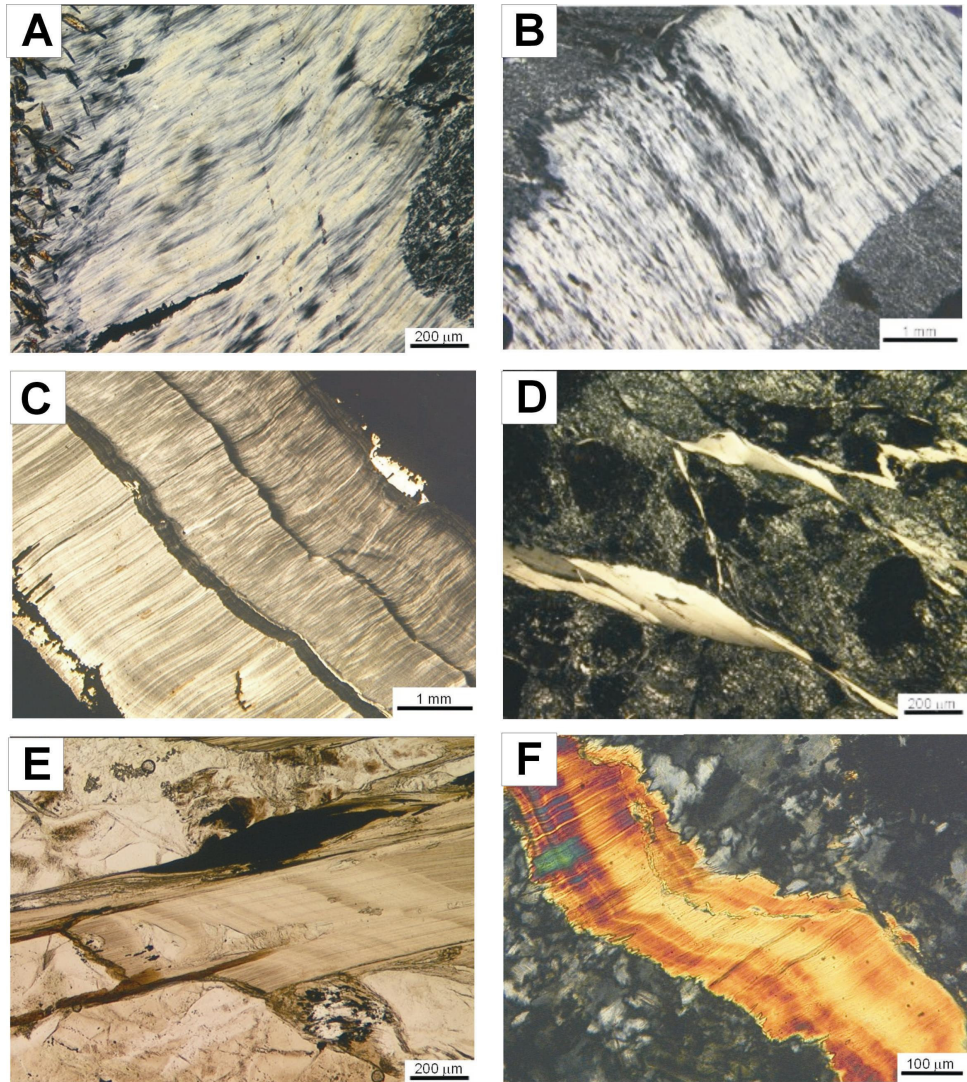


Fig. 3.1 – Antigorite e crisotilo usati come campioni di riferimento: **A)** Antigorite fibrosa (OF2831 - Balangero) pol. X; **B)** Antigorite fibrosa (OF2956 - Traves) pol. X; **C)** Crisotilo (OF2892 – M. Moncuni) pol. X; **D)** Crisotilo (OF2827 – Balangero) pol. X; **E)** Crisotilo (OF2866 – Fubina) solo pol.; **F)** Crisotilo (OF2874 – M. Crusat) pol. X.

Reference samples of fibrous antigorite and chrysotile: **A)** Fibrous antigorite (OF2831 - Balangero) pol. X; **B)** Fibrous antigorite (OF2956 - Traves) pol. X; **C)** Chrysotile (OF2892 – M. Moncuni) pol. X; **D)** Chrysotile (OF2827 – Balangero) pol. X; **E)** Chrysotile (OF2866 – Fubina) PPL. //; **F)** Chrysotile (OF2874 – M. Crusat) XPL.



Fig. 3.2 – Vena di antigorite fibrosa: le fibre hanno lunghezza centimetrica.
Fibrous antigorite veins: the fibers have a centimetric length.

3.3.2 Struttura

Lizardite

La lizardite ha una struttura planare (Whittaker & Zussman, 1956) che compensa la differenza dimensionale tra gli strati tetraedrico ed ottaedrico con una rotazione dei tetraedri SiO_4 nel piano, che porta lo strato tetraedrico da una simmetria esagonale ad una simmetria ditrigonale (vedi ad es. Mellini, 1982; Mellini & Zanazzi, 1987; Mellini & Viti, 1994) (Fig. 3.3). La diminuzione del *misfit* tra i due strati è in parte favorita anche dalla doppia sostituzione, $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-1}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$ (Wicks & Whittaker, 1975; Caruso & Chernosky, 1979), essendo il raggio ionico dell'Al (0.51 Å) maggiore di quello del Si (0.42 Å) e minore di quello del Mg (0.66 Å). Mellini (1982) suggerisce che la doppia sostituzione $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-1}\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}$ determini la formazione di legami H interstrato (Fig. 3.3) i quali, rafforzando le connessioni tra strati adiacenti, favorirebbero la formazione di una struttura planare.

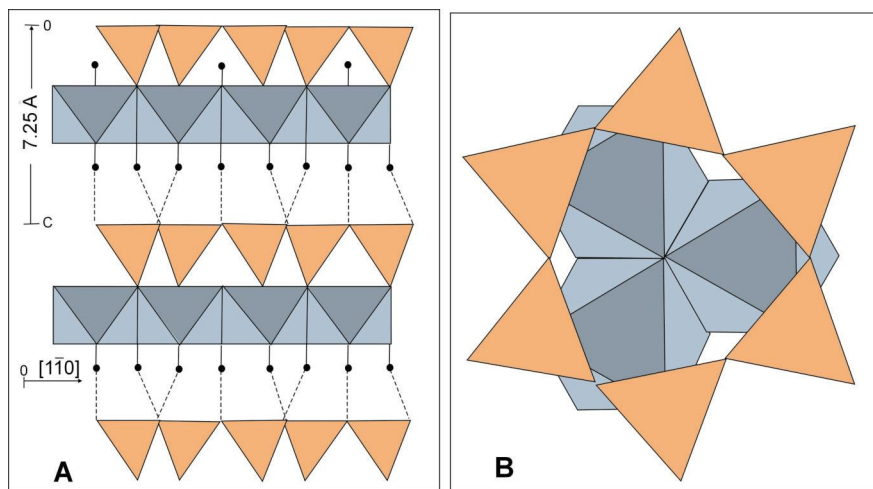


Fig. 3.3 – Struttura della lizardite 1T (Mellini, 1982) vista lungo le direzioni [110] (A) e [001] (B). Le linee tratteggiate rappresentano i legami idrogeno.

Crystal structure of lizardite 1T (Mellini, 1982), viewed along [110] (A) e [001] (B). Dashed lines represent hydrogen bonds.

I lavori di sintesi (Grauby et al., 1998; Roveri, comm.pers.) confermano che l'Al (e il Fe^{+3}) si comportano come inibitori della crescita per le facce (100), favorendo quindi la struttura planare della lizardite.

Crisotilo

Il crisotilo ha una struttura tubulare cilindrica, responsabile del suo abito fibroso (Fig. 3.4A). L'incurvamento degli strati avviene generalmente lungo l'asse x (clino-crisotilo e orto-crisotilo), più raramente lungo l'asse y (para-crisotilo, Whittaker, 1953, 1956; Middleton & Whittaker, 1979). La curvatura del crisotilo può dare origine a strutture cilindriche, a spirale, a elica e, più raramente, coniche (Yada, 1971, 1979; Yada & Iishi, 1974; Wicks & Whittaker, 1975; Devouard et al., 1997; Grauby et al., 1998); la cavità centrale è generalmente vuota ma può anche essere riempita da materiale amorfo.

L'incurvamento degli strati è il meccanismo con cui il crisotilo compensa la differenza dimensionale tra gli strati ottaedrico e tetraedrico: lo *strain* interstrato è minimo per un raggio di curvatura di circa 88 Å (Whittaker, 1957). L'aumento dello *strain* negli strati con raggio di curvatura maggiore o minore rispetto a quello ideale (Chrisholm, 1991; Baronnet & Devouard, 1996) limita la crescita del crisotilo a strutture cilindriche con un raggio interno di circa 35 Å ed un raggio esterno di circa 150 Å (Yada, 1971) fino ad un massimo di 400 Å (Mellini, 1986). Il raggio di curvatura degli strati è funzione delle condizioni nelle quali il crisotilo è cresciuto (Evans, 2004): un'elevata sovrassaturazione favorisce, infatti, lo sviluppo di crisotilo a largo raggio di curvatura (Baronnet & Devouard, 1996), mentre la crescita in piccoli pori determina lo sviluppo di fibre a basso raggio di curvatura.

Serpentino poligonale

La crescita delle fibrille con raggio esterno molto superiore al valore limite del crisotilo comporta una perdita della curvatura ed una transizione a strutture planari. Si sviluppa così il serpentino poligonale (Cressey & Zussman, 1976) detto anche Povlen-crisotilo (Kristanovic & Pavlovic, 1964), che può raggiungere diametri superiori ai 100 nm. L'abito cilindrico è mantenuto anche per diametri così elevati grazie ad una poligonalizzazione della struttura perpendicolarmente all'asse del tubo. I dati TEM mostrano che il serpentino poligonale è composto da 15 o 30 settori di serpentino planare (Cressey & Zussman, 1976; Cressey, 1979; Mellini, 1986; Cressey & Whittaker, 1993; Baronnet et al., 1994; Viti & Mellini, 1997) (Fig. 3.4); la sua struttura è quindi intermedia tra quella del crisotilo e quella della lizardite.

Il serpentino poligonale si forma in genere per ricristallizzazione (poligonalizzazione) e sostituzione di fasci di fibre di crisotilo (Cressey & Zussman, 1976; Mellini, 1986; Grauby et al., 1998; Baronnet & Belluso, 2002) pre-esistente. Evans (2004) suggerisce che la transizione crisotilo \rightarrow serpentino poligonale non sia dovuta a variazioni specifiche di pressione, temperatura o composizione della fase fluida, ma piuttosto al semplice raggiungimento del valore limite del raggio di curvatura per il crisotilo e alla conseguente evoluzione verso una struttura planare.

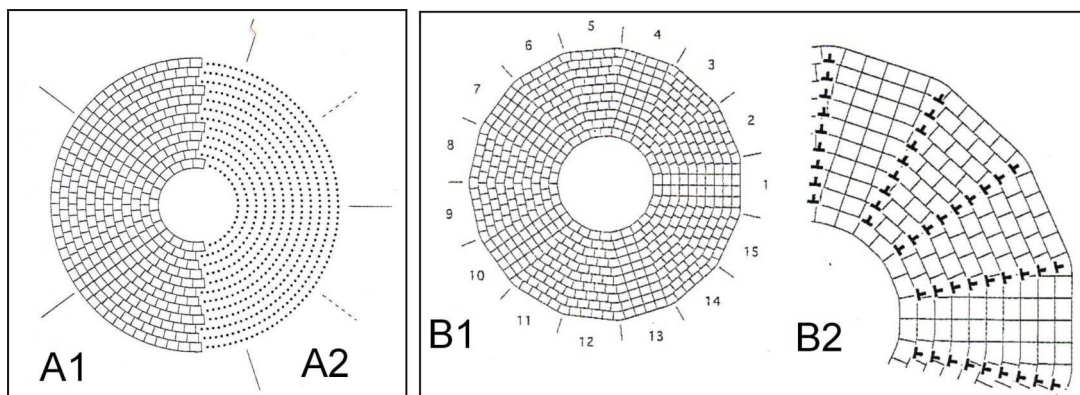


Fig. 3.4 – Strutture cristalline del crisotilo e del serpentino poligonale (Baronnet & Devouard, 1996). A) Reticolo cristallino incurvato del crisotilo visto lungo l'asse della fibra, con la rappresentazione della cella elementare di Bravais (A1) e primitiva (A2). B) Modello di struttura di una fibra di serpentino poligonale a 15 settori vista lungo il suo asse (B1); ingrandimento di B1 che mostra gli allineamenti radiali di dislocazioni ai margini di ciascun settore (B2).

Crystal structures of chrysotile and polygonal serpentine (Baronnet & Devouard, 1996). A) Curved lattice of chrysotile seen along the fiber axis, with Bravais (A1) and primitive (A2) unit-cell representation. B) Model of a 15-sectored polygonal fiber seen along its axis (B1). Enlargement of B1, showing the radiating walls of partial dislocations at sector boundaries.

Antigorite

La struttura dell'antigorite è caratterizzata dall'alternanza di livelli ottaedrici sinusoidali con strati tetraedrici che invertono la loro polarità ogni mezza lunghezza d'onda (Fig. 3.6). Esistono due tipi di inversione di polarità (*reversal*), indicati come *8-reversal* e *6-reversal* per la presenza di anelli ad 8 e 6 tetraedri rispettivamente (Capitani & Mellini, 2004). Le inversioni del tipo *6-reversal* corrispondono alla composizione chimica ideale $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, mentre per ogni *8-reversal* vengono perse 3 unità brucitiche $Mg(OH)_2$. L'antigorite, quindi, non è un polimorfo di lizardite e crisotilo: la sua formula chimica ideale è descritta da Kunze (1961) come $Mg_{3m-3}Si_{2m}O_{5m}(OH)_{4m-6}$, dove m corrisponde al numero di tetraedri lungo un'intera lunghezza d'onda. Questa formula definisce una serie polisomatica (Splinner, 1985) intermedia tra le composizioni di crisotilo/lizardite ($m = \infty$) e della brucite (m decrescente) (Fig. 3.5).

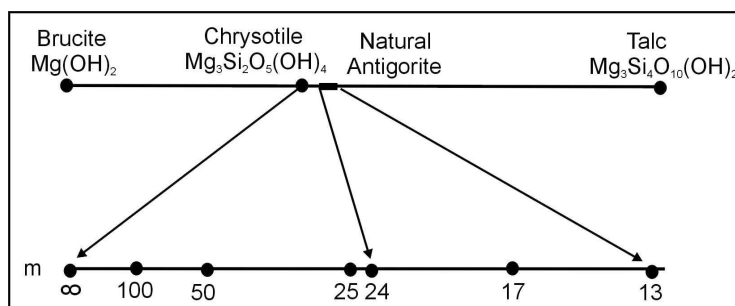


Fig. 3.5 – Proiezione chemografica dei polisomi dell'antigorite lungo il giunto brucite – talco (modificato da Mellini et al., 1987). Nella parte bassa della figura, che rappresenta un ingrandimento della proiezione, sono riportate le composizioni individuali dei polisomi dell'antigorite.

Chemographic projection of antigorite polysomes along the tie-line brucite-talc (modified after Mellini et al., 1987). Individual compositions of antigorite polysomes are shown in the lower part of the figure, which represents an enlarged portion of the projection.

Questa serie polisomatica può, quindi, essere rappresentata lungo la congiungente brucite-talco come una serie discreta di punti compresi tra $m = \infty$ (composizione di crisotilo e lizardite) e il valore di m più piccolo possibile per l'antigorite ($m = 13$, Mellini et al., 1987).

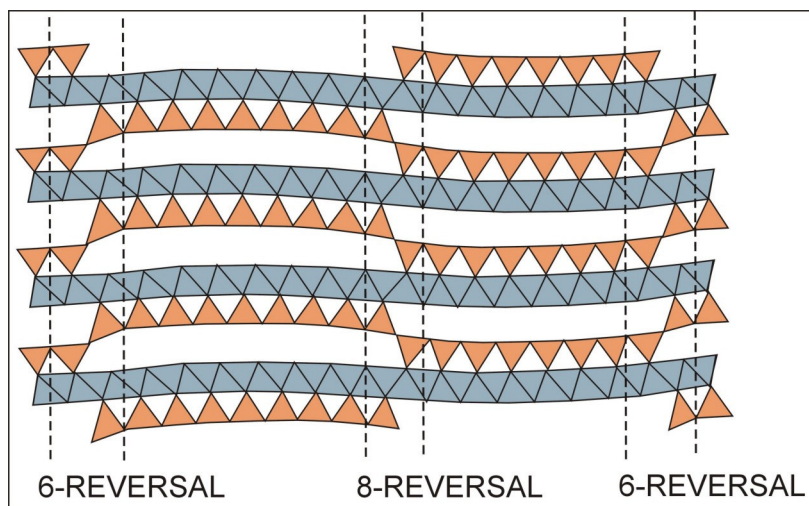


Fig. 3.6 – Modello strutturale dell'antigorite ($m=17$) visto lungo la direzione $[010]$, caratterizzato da livelli sinusoidali che invertono la loro polarità ogni mezza lunghezza d'onda (Mellini et al., 1987).

The alternating wave model of the crystal structure of antigorite ($m=17$) (Mellini et al., 1987), as seen along the $[010]$.

La modulazione strutturale dell'antigorite può essere descritta, oltre che tramite il parametro m , anche con il periodo di superstruttura a . La lunghezza d'onda della modulazione può variare da $a = 33 \text{ \AA}$ ad $a = 50 \text{ \AA}$ (Kunze, 1961; Uehara & Shirozu, 1985), cui corrispondono valori di m compresi tra 13 e 19; periodicità fino ad $a = 109 \text{ \AA}$ ($m = 40$) sono state riportate da Zussman et al. (1957). La lunghezza d'onda più comune riscontrata nell'antigorite è $a = 43 \text{ \AA}$, cui corrisponde $m = 17$ (Mellini et al., 1987).

Calcoli termodinamici dimostrano che il periodo di superstruttura a (ed il parametro m) dell'antigorite sono funzione della temperatura e, in misura minore, della pressione (Uehara & Shirozu, 1985; Mellini et al., 1987; Wunder et al., 2001). Anche se Mellini et al. (1987) affermano che un geotermometro basato sul parametro m ha una scarsa applicabilità a causa dell'elevata variabilità assunta da m anche all'interno di uno stesso cristallo, è stato dimostrato (Wunder et al., 2001) che il valore di m più frequente dell'antigorite decresce all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione (Fig. 3.7). Nel sistema MSH, l'antigorite ha valori stabili del parametro m compresi nel ristretto intervallo 14-18. Wunder et al. (2001) sottolineano, inoltre, che il parametro m non è soltanto funzione della temperatura e della pressione, ma anche di ulteriori fattori tra i quali: (i) la paragenesi stabile con l'antigorite; (ii) l'attività dell' H_2O durante la formazione dell'antigorite, e (iii) la composizione dell'antigorite (specialmente il contenuto di Al e Fe).

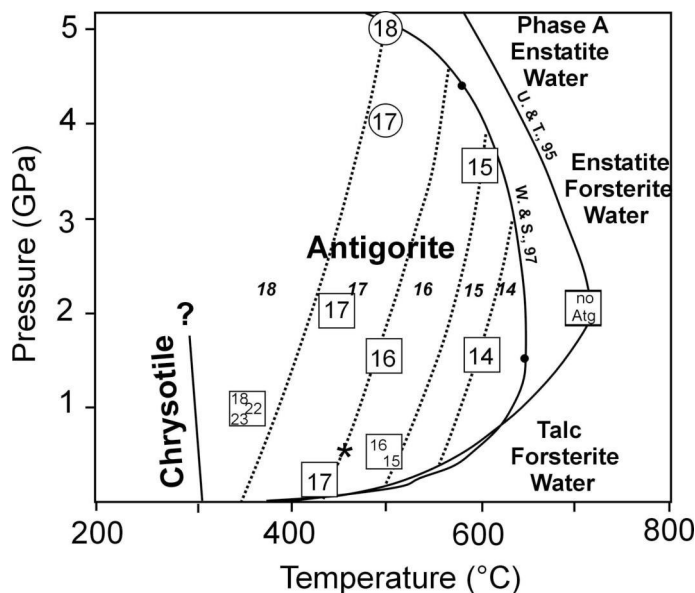


Fig. 3.7 – Relazione tra P-T e i valori più frequenti del parametro m (Wunder et al., 2001), determinata sulla base della distribuzione delle periodicità di antigoriti sintetiche appartenenti a diverse paragenesi (forsterite + antigorite: numeri all'interno dei quadrati; brucite + antigorite: numeri cerchiati). Le linee puntinate limitano gli intervalli di pressione e temperatura per diversi valori del parametro m (numeri in corsivo). * indica il valore di m determinato da Mellini et al. (1987) per una antigorite naturale. Il campo di stabilità dell'antigorite alle alte temperature è vincolato dalle reazioni sperimentali di Ulmer & Trommsdorff (1995) (U & T, 95) e Wunder & Schreyer (1997) (W & S, 97). La reazione crisotilo \leftrightarrow antigorite è ricavata da Evans et al. (1976).

P,T-dependence of the most frequent m -values as determined from the periodicity distribution of synthetic antigorite from different parageneses (forsterite + antigorite: squared numbers; brucite + antigorite: circled numbers). Dotted lines limit P,T-ranges for different m -values (labelled by italic numbers). * indicates the m -value of a natural antigorite as determined by Mellini et al. (1987). Maximum stability fields of antigorite are shown as determined experimentally by Ulmer & Trommsdorff (1995) (U & T, 95) and Wunder & Schreyer (1997) (W & S, 97). The chrysotile to antigorite transformation is taken from Evans et al. (1976).

3.3.3 Campo di stabilità

Antigorite

L'antigorite è normalmente considerata il serpentino stabile alle alte temperature, nell'intervallo compreso tra circa 250 e 500°C. L'estrema lentezza della transizione crisotilo/lizardite \rightarrow antigorite alle basse temperature è dimostrata sia dalle evidenze naturali sia dagli studi sperimentali (Evans et al., 1976): la transizione avviene infatti in un intervallo di temperature di circa 200°C (Trommsdorff, 1983) e molto spesso crisotilo e lizardite rimangono metastabili nel campo di stabilità dell'antigorite (Frost, 1975). Il limite di stabilità dell'antigorite alle basse temperature (assumendo la tipica composizione $m = 17$) è dato dalla reazione: $17\text{lizardite/crisotilo} \rightarrow \text{antigorite} + 3\text{brucite}$ (1) che si verifica a circa 310°C (a 1 bar) e si sposta a più basse temperature all'aumentare della pressione (Evans et al., 1976). Questa reazione è responsabile della sostituzione di crisotilo e lizardite da parte di lamelle di antigorite, frequentemente osservata durante il metamorfismo progrado (Wicks & Whittaker, 1977; Wicks & Plant, 1979; O'Hanley et al., 1989).

Il campo di stabilità dell'antigorite è limitato, alle alte temperature, dalle tre reazioni di disidratazione (Berman, 1988):



antigorite \rightarrow clinoenstatite + fase A + H₂O

(4)

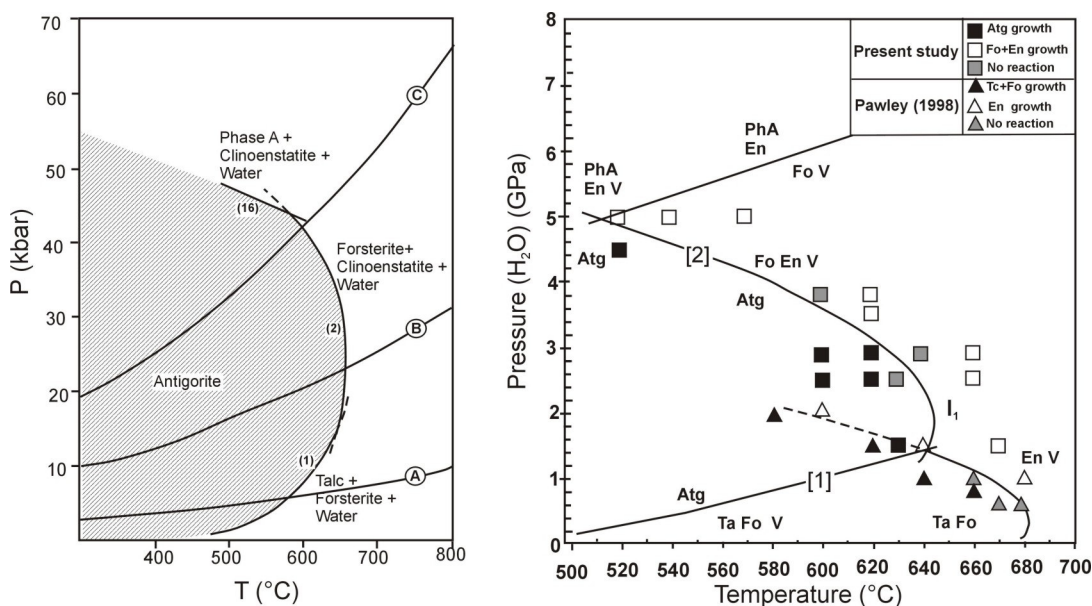


Fig. 3.8 – A sinistra: Campo di stabilità dell'antigorite determinato da Wunder & Schreyer (1997). Le linee indicate con A, B e C sono traiettorie P-T-t teoriche per la subduzione della crosta oceanica secondo il modello di Peacock (1990). **A destra:** Campo di stabilità dell'antigorite (Bromiley & Powley, 2003) vincolato alle alte temperature dalle reazioni: [1] antigorite = talco + forsterite + H₂O (Evans et al., 1976), [2] antigorite = forsterite + enstatite + H₂O (Bromiley & Powley, 2003). La reazione antigorite = talco + forsterite + H₂O (triangoli) è tratta da Evans et al. (1976).

Left: Stability field of antigorite determined by Wunder & Schreyer (1997). Lines labeled as A, B and C are theoretical PT-t-paths for the subduction of oceanic crust of different ages as modeled by Peacock (1990). **Right:** Stability field of antigorite (Bromiley & Powley, 2003) constrained at high temperatures by the reactions: [1] antigorite = talc + forsterite + H₂O (Evans et al., 1976), [2] antigorite = forsterite + enstatite + H₂O (Bromiley & Powley, 2003). The reaction antigorite = talc + forsterite + water is from Evans et al. (1976).

La reazione (2) delimita il campo di stabilità dell'antigorite alle basse pressioni, mentre la (3) e la (4) lo delimitano alle alte pressioni. Le reazioni sono state modellizzate recentemente da Ulmer & Trommsdorff (1995a), Wunder & Schreyer (1997), Bose & Navrotsky (1998) e Bromiley & Pawley (2003) (Fig. 3.8). Il punto invariante che collega le curve di reazione (2) e (3) è stato calcolato a 730°C/21 kbar, 650°C/15 kbar e 640°C/13kbar rispettivamente da Ulmer & Trommsdorff (1995), Wunder & Schreyer (1997) e Bromiley & Powley (2003). Il punto invariante derivante dall'intersezione tra le curve di reazione (3) e (4) è stato calcolato rispettivamente a 490°C/51 kbar, 640°C/60 kbar e 510°C/50 kbar da Wunder & Schreyer (1997), Bose & Navrotsky (1998) e Bromiley & Powley (2003). Le differenze esistenti tra questi risultati sperimentali sono probabilmente legati alla scelta del materiale di partenza (composizione e struttura dell'antigorite) e ai metodi sperimentali.

È, comunque, sperimentalmente dimostrato che l'antigorite rimane stabile fino a pressioni di 70 kbar a 500°C (Ulmer & Trommsdorff, 1995). Bromiley & Powley (2003) dimostrano, inoltre, che la sostituzione $Al^{IV}Si_{-1}Al^{VI}Mg_{-1}$ influenza il campo di stabilità dell'antigorite espandendolo verso le alte pressioni.

Crisotilo e lizardite

Lizardite e crisotilo sono generalmente stabili a più basse temperature rispetto all'antigorite. I dati termodinamici relativi al sistema MSH per le basse temperature sono scarsamente vincolati a causa di numerosi fattori, tra i quali: (i) l'uso di differenti materiali di partenza; (ii) inadeguata caratterizzazione delle fasi (polimorfi e politipi; possibili trasformazioni di fase durante l'esperimento); (iii) polisomatismo dell'antigorite (parametro m). I dati sperimentali indicano, comunque che, nel sistema MSH, lizardite e crisotilo si formano a partire da temperature ambiente fino a circa 300°C: il campo di stabilità della lizardite aumenta verso le alte temperature all'aumentare della sostituzione $Al^{IV}Si_{1-x}Al^{VI}Mg_x$ (Caruso & Chernosky, 1979; Wicks & Plant, 1979; O'Hanley & Offer, 1992), andando a sovrapporsi a quello dell'antigorite. Ci sono indicazioni della persistenza metastabile di crisotilo e lizardite a temperature superiori a 400°C (Wicks & Plant, 1979, Mellini et al., 1987; Evans, 2004; Groppo & Compagnoni, 2005).

Nonostante i campi di stabilità di crisotilo e lizardite siano praticamente sovrapposti, i loro ambienti di formazione sono considerevolmente differenti. Evans (2004) suggerisce che la formazione di crisotilo e lizardite sia controllata non tanto dalle condizioni di pressione e temperatura, ma soprattutto dal contesto in cui nucleano e crescono. In particolare, i fattori che favorirebbero la formazione del crisotilo sono: (i) alto rapporto fluido-roccia, quindi alto contenuto di H₂O ed elevata porosità; (ii) modesta sovrassaturazione della fase fluida; (iii) crescita da un fluido. Al contrario, la nucleazione e la crescita della lizardite sarebbero favorite da: (i) basso rapporto fluido roccia; (ii) bassa sovrassaturazione e (iii) crescita per idratazione dell'olivina (cristallizzazione allo stato solido). In altre parole, la prevalenza della lizardite rispetto al crisotilo nelle peridotiti idratate deriverebbe non tanto dalla sua maggiore stabilità in termini di pressione e temperatura, ma dalle condizioni di crescita: scarsità di H₂O, assenza di spazi vuoti e presenza di uno *stress* associato ad un'espansione, tutte condizioni che si verificano ai bordi dei granuli di olivina progressivamente sostituita dalla lizardite. Quando le condizioni per la cristallizzazione della lizardite non sono presenti, come nelle fratture in cui circola una fase fluida, la forma di serpentino dominante a bassa temperatura diventa il crisotilo. I due ambienti di formazione possono essere spazialmente anche molto vicini, così che lizardite e crisotilo crescono contemporaneamente nelle stesse condizioni di pressione e temperatura. Evans (2004) suggerisce che il crisotilo non abbia un proprio campo di stabilità nel sistema MSH; le forme di serpentino stabili alle basse e alte temperature sarebbero rispettivamente la lizardite e l'antigorite.

3.3.4 Composizione chimica

Campi composizionali di lizardite, crisotilo e antigorite

Le variazioni composizionali dei serpentini sono state analizzate in dettaglio in molti lavori (ad es.: Page, 1968b; Whittaker & Wicks, 1970; Wicks & Plant, 1979; Cogulu & Laurent, 1984; O'Hanley & Dyar, 1993; Viti, 1995; Viti & Mellini, 1996; Viti & Mellini, 1997), ed una chiara/esauriente sintesi è riportata in O'Hanley (1996). La caratterizzazione composizionale dei serpentini è resa difficile dal frequente concrescimento alla scala sub-microscopica di due o più minerali del gruppo, che può dare origine ad analisi miste.

In linea del tutto generale si può affermare che:

- la lizardite ha contenuti di MgO e SiO₂ prossimi a quelli della composizione ideale $[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]$, ma contenuti di H₂O leggermente più alti (Page, 1969; Whittaker & Wicks, 1970; Viti, 1995). La sostituzione del Mg da parte di Fe e Al può essere modesta o significativa, con valori del rapporto $FeO/(FeO+Fe_2O_3+Al_2O_3)$ generalmente inferiori a

0.07. Le lizarditi con scarsa sostituzione del Mg da parte di Fe e Al hanno composizioni che si sovrappongono in parte a quelle dei crisotili caratterizzati da alti valori di sostituzione in Al (Whittaker & Wicks, 1970; Dungan, 1979a; Wicks & Plant, 1979). Anche la sostituzione del Si da parte di Al^{IV} e/o Fe^{3+} è maggiore nella lizardite rispetto agli altri serpentini.

- il crisotilo, come la lizardite, ha contenuti di MgO e SiO_2 prossimi a quelli della composizione ideale, ma maggiori contenuti di H_2O (Page, 1969; Whittaker & Wicks, 1970; Viti, 1995; Viti & Mellini, 1997). Rispetto agli altri serpentini, il crisotilo ha più bassi contenuti di Fe e Al.
- l'antigorite ha contenuti di Al_2O_3 minori, e MgO e H_2O minori rispetto alla composizione ideale degli altri due minerali del gruppo (Whittaker & Wicks, 1970; Evans et al., 1976; Dungan, 1979a). La sostituzione del Si da parte di Al^{IV} e/o Fe^{3+} è la più bassa tra tutti i serpentini, mentre il rapporto $FeO/(FeO+Fe_2O_3+Al_2O_3)$ è generalmente maggiore di 0.20 (Whittaker & Wicks, 1970). La somma dei cationi ottaedrici nell'antigorite è sistematicamente inferiore a 3 (Viti, 1995).

Nelle serpentiniti naturali, lizardite, crisotilo e antigorite sono in genere composizionalmente distinti. Tuttavia, le differenze composizionali non sono sempre evidenti quando si confrontano lizardite, crisotilo e antigorite senza tenere conto delle variazioni chimiche globali della roccia e dell'entità dei processi di serpentizzazione, ricristallizzazione e sostituzione (O'Hanley, 1996).

La sostituzione $(Al, Fe^{+3})^{IV}Si_{1-x}Al^xMg_{1-x}$

La sostituzione di Si da parte di cationi trivalenti come Al e Fe^{+3} determina una diminuzione del *misfit* tra foglio ottaedrico e foglio tetraedrico favorendo le strutture planari come quelle della lizardite (Wicks & Whittaker, 1975). All'aumentare del contenuto di Al, l'azione combinata della sostituzione $(Al, Fe^{+3}) \leftrightarrow Si$ nello strato tetraedrico e della sostituzione $Al \leftrightarrow Mg$ in quello ottaedrico annulla il *misfit* tra i due strati, eliminando la possibilità di realizzare strutture incurvate come quelle di crisotilo e antigorite, distruggendo la relazione polimorfica tra lizardite e crisotilo (O'Hanley et al., 1989). Ci si aspetta, dunque, che la lizardite sia il minerale del gruppo dei serpentini maggiormente interessato da queste sostituzioni. Ciò è particolarmente vero per le lizarditi che costituiscono le "bastiti", cioè le pseudomorfosi di serpentino sugli ortopirosseni (Whittaker & Wicks, 1970; Wicks & Plant, 1979), che possono contenere fino al 7% in peso di Al_2O_3 e in genere hanno anche elevati contenuti in Cr_2O_3 .

Tuttavia, analoghe sostituzioni, meno frequenti e meno sostanziali, si possono verificare anche nel crisotilo. O'Hanley & Dyar (1998) riportano la presenza di crisotilo e lizardite con elevati contenuti di Al e Fe nelle serpentiniti di Woodsreef (Australia), Jeffrey e Cassiar (Canada). Essi osservano un maggiore contenuto di Al^{IV} e di Fe^{+2} nel crisotilo rispetto alla lizardite. Analisi simili, anche se sporadiche, sono riportate in Wicks & Plant (1979).

Crisotilo e lizardite con deficit di MgO

L'antigorite si caratterizza, generalmente, per il minore contenuto di MgO rispetto alla formula ideale di crisotilo e lizardite; in altre parole, l'antigorite è caratterizzata da un maggiore rapporto Si/Σ_{Ott} (Σ_{Ott} = somma dei cationi con coordinazione VI, cioè ottaedrica) rispetto agli altri serpentini. Tuttavia, esistono casi isolati in cui lizardite e/o crisotilo sono caratterizzati da un anomalo arricchimento in SiO_2 . Wicks & Plant (1979) descrivono serpentini ricchi in Fe con un eccesso in Si provenienti dal complesso di Stillwater; analoghi dati vengono riportati anche da Brindley & Wan (1975) e Golightly & Arancibia (1979). Questi ultimi osservano

come, in lizarditi alterate provenienti da Soroako (Indonesia), la deficienza in cationi ottaedrici tenda ad aumentare al crescere del contenuto di Fe e Ni. Dati simili vengono riportati anche da Viti (1995) per vene di crisotilo dell'Isola d'Elba con fibre disposte ortogonalmente alle salbande della vena. L'aumento del rapporto Si/Mg per questo crisotilo viene attribuito a particolari meccanismi di alterazione chimica, in seguito ai quali le fibre di crisotilo attaccate da soluzioni acide porterebbero alla formazione di materiale con composizione $MgSi_2O_5$ (Pundsack & Reimschuessel, 1956; Suquet, 1989).

Qualunque sia il meccanismo che determina l'impoverimento in cationi ottaedrici ed il conseguente arricchimento in SiO_2 (verosimilmente legato a processi di alterazione), è da sottolineare che crisotilo e lizardite di questo tipo hanno composizioni che si sovrappongono in parte al campo composizionale tipico dell'antigorite.

REPRESENTATIVE EDS and WDS ANALYSES of CHRYSOTILE and ANTIGORITE

Sample	OF2892	OF2892	OF2827	OF2827	OF2866	OF2866	OF2874	OF2874	OF2856	OF2956	OF2831	OF2831
Mineral	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Atg	Atg	Atg	Atg
Analyses	4.5	4.1	1.1	1.1	3.1	3.1	1.1	1.1	8.3	2.1	3.5	1.1
SiO ₂	43.47	43.13	41.77	41.65	39.44	39.54	42.25	42.13	42.95	42.53	42.53	42.56
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.03	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.97	0.93	3.54	3.15	4.92	5.02	2.84	2.93	2.14	2.03	2.71	1.94
Cr ₂ O ₃	0.00	0.02	0.00	0.21	0.40	0.32	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	2.95	3.83	3.43	2.87	3.15	3.05	2.98	2.92	2.46	3.88	3.07	3.32
NiO	0.00	0.14	0.00	0.27	0.73	0.33	1.13	1.24	0.00	0.07	0.00	0.03
MnO	0.00	0.05	0.00	0.05	0.00	0.06	0.00	0.13	0.00	0.15	0.00	0.14
MgO	40.30	38.48	38.38	38.83	37.97	38.22	37.90	37.40	39.63	38.21	38.80	38.67
CaO	0.00	0.06	0.00	0.08	0.00	0.03	0.00	0.09	0.00	0.02	0.00	0.02
Total	87.69	86.64	87.12	87.14	86.61	86.63	87.10	87.07	87.17	86.89	87.10	86.69
Si	2.013	2.031	1.951	1.947	1.868	1.867	2.003	1.978	2.015	1.997	2.004	1.998
Ti	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.001	0.000	0.000
Al(IV)	0.000	0.000	0.049	0.052	0.132	0.131	0.000	0.020	0.000	0.002	0.000	0.002
Al(VI)	0.053	0.052	0.146	0.121	0.142	0.148	0.159	0.142	0.118	0.111	0.150	0.106
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.001	0.000	0.008	0.015	0.012	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.114	0.151	0.134	0.112	0.125	0.120	0.118	0.115	0.096	0.152	0.121	0.130
Ni	0.000	0.001	0.000	0.001	0.003	0.001	0.043	0.047	0.000	0.003	0.000	0.001
Mn	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.002	0.000	0.005	0.000	0.006	0.000	0.006
Mg	2.780	2.699	2.671	2.704	2.678	2.688	2.678	2.616	2.771	2.673	2.725	2.704
Ca	0.000	0.003	0.000	0.004	0.000	0.002	0.000	0.005	0.000	0.001	0.000	0.001

Tab. 3.1 – Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS e EMPA-WDS) di crisotilo e antigorite scelti come standard. Le analisi sono state normalizzate in base anidra a sette ossigeni; l'Al è stato collocato nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS and EMPA-WDS analyses of chrysotile and antigorite chosen as reference samples. Chemical analyses of chrysotile and antigorite were normalised on the basis of seven anhydrous oxygen; Al has been allocated into both octahedral and tetrahedral sites to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

Risultati

I tre crisotili scelti come campioni di riferimento sono caratterizzati da contenuti molto diversi di Al. Il campione proveniente dal M. Moncuni (OF2892) contiene meno dell'1% in peso di Al_2O_3 ; al contrario, i campioni provenienti da Balangero (OF2827), Fubina (OF2866) e M. Crusat (OF2874) sono caratterizzati da un maggiore contenuto di Al, che si colloca sia nel sito tetraedrico sia in quello ottaedrico (

Tab. 3.1). Dal momento che la composizione chimica di crisotilo, lizardite e antigorite è funzione non solo della particolare struttura di questi ultimi, ma anche della composizione chimica globale della roccia e dell'entità dei processi di serpentinizzazione, ricristallizzazione e sostituzione (O'Hanley, 1996), si è scelto di riportare le analisi ottenute sui campioni di riferimento e sugli altri serpentini di vena e della roccia incassante, suddividendole per zone di campionamento. In questo modo vengono minimizzate le variazioni composizionali legate al

chimismo globale della roccia, mentre vengono sottolineate quelle legate alla differenza di struttura dei serpentini.

Le analisi chimiche ottenute tramite SEM-EDS ed EMPA-WDS sono state proiettate in un diagramma binario che riporta il contenuto di Al in funzione del rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$. Il rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ è utile per distinguere l'antigorite ($\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ maggiore) da crisotilo e lizardite ($\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ minore). Il contenuto di Al, invece, può essere utile per discriminare crisotilo e lizardite, anche se lizarditi con bassi contenuti di Al possono sovrapporsi composizionalmente ai crisotili con elevato contenuto di Al (Whittaker & Wicks, 1970; Dungan, 1979a; Wicks & Plant, 1979).

Nelle serpentinità di Balangero (Fig. 3.9) il campo composizionale delle antigoriti (antigorite di vena e della matrice) è nettamente distinto da quello degli altri due serpentini e si caratterizza per un elevato rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ e per contenuti relativamente bassi di Al. Il campo composizionale del crisotilo può essere, invece, distinto in due parti. Le vene di crisotilo con basso contenuto di Al sono caratterizzate da un rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ maggiore rispetto a quelle con alto contenuto di Al (in cui parte del Si è infatti sostituito da Al^{IV}). Il campo composizionale della lizardite (lizardite di vena e dell'incassante) si sovrappone a quello del crisotilo con elevato contenuto di Al; pochi punti analisi, invece, si sovrappongono al crisotilo povero di Al.

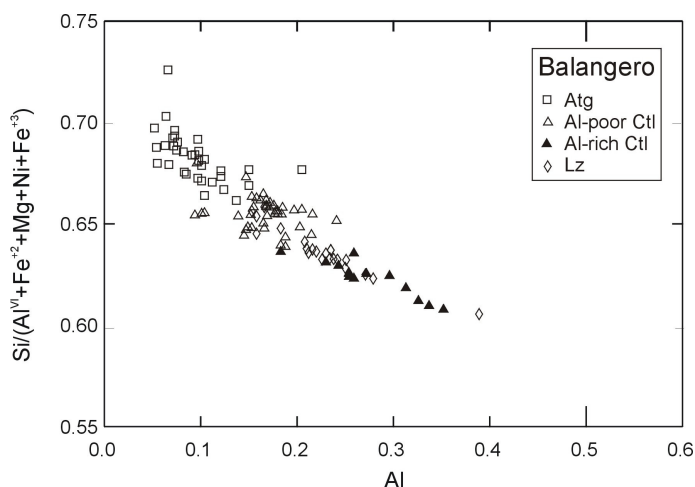


Fig. 3.9 – Diagramma Al vs. $\text{Si}/(\Sigma \text{ cationi ottaedrici})$ per crisotilo, antigorite e lizardite provenienti dalle serpentinità di Balangero. Antigorite, crisotilo e lizardite mostrano campi composizionali distinti, anche se i crisotili ricchi di Al (triangoli neri) si sovrappongono ai punti analisi delle lizarditi.

Al vs. $\text{Si}/(\Sigma \text{ octahedral cations})$ diagram for chrysotile, antigorite and lizardite from Balangero serpentinites. Antigorite, chrysotile and lizardite show distinct compositional fields, but Al-rich chrysotiles (black triangles) are overlapped on the lizardite compositional data.

Per le serpentinità di Fubina e del M. Crusat (Fig. 3.10) i risultati sono pressoché identici; si osserva, tuttavia, una tendenza di crisotilo e lizardite ad arricchirsi in Al, probabilmente a causa della composizione chimica totale della roccia. Il crisotilo con un minore contenuto di Al ha un rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ relativamente elevato: si tratta delle vene di crisotilo del M. Crusat, caratterizzate da elevati contenuti di Fe e Ni, simili a quelli descritti in Golightly & Arancibia (1979). Il campo composizionale dell'antigorite è sempre molto ben riconoscibile.

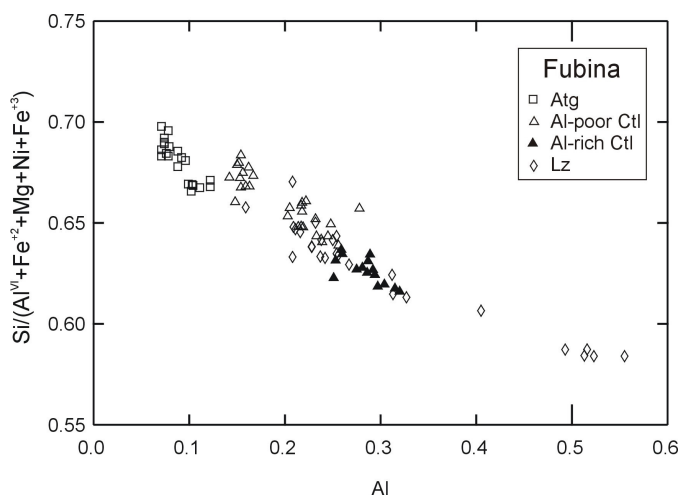


Fig. 3.10 - Diagramma Al vs. $\text{Si}/(\Sigma \text{ cationi ottaedrici})$ per crisotilo, antigorite e lizardite provenienti dalle serpentiniti di Fubina e del M. Crusat. Antigorite, crisotilo e lizardite mostrano campi composizionali distinti, anche se i crisotili ricchi di Al (triangoli neri) si sovrappongono ai punti analisi delle lizarditi.

Al vs. $\text{Si}/(\Sigma \text{ octahedral cations})$ diagram for chrysotile, antigorite and lizardite from Fubina and M. Crusat serpentinites. Antigorite, chrysotile and lizardite show distinct compositional fields, but Al-rich chrysotiles (black triangles) are overlapped on the lizardite compositional data.

Le analisi relative ai campioni provenienti dal M. Moncuni (Fig. 3.11), invece, sono nettamente differenti rispetto ai due gruppi precedenti. La maggior parte delle analisi sono state effettuate su crisotilo fibroso di “tipo *cross*” e/o “picrolitico”; le analisi di lizardite e antigorite, invece, si riferiscono alle “bastiti” sull’ortopirosseno. Dal diagramma è evidente come il crisotilo di queste vene sia caratterizzato da un forte arricchimento in Si e da un contenuto relativamente basso di Al. Il suo campo composizionale si sovrappone in parte a quello delle antigoriti di Balangero e Fubina. In accordo con Viti (1995), l’impoverimento in cationi ottaedrici di questo crisotilo può essere spiegato ipotizzando meccanismi complessi di alterazione chimica.

Dal confronto dei diagrammi sopra riportati si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- l’antigorite è sempre ben differenziabile da crisotilo e lizardite, essendo caratterizzata da un elevato rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ (>0.66) e da un basso contenuto di Al.
- crisotilo e lizardite sono, invece, più difficilmente differenziabili. La lizardite è in genere caratterizzata da un maggiore contenuto di Al e, quindi, da un minore rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$. Tuttavia, il campo composizionale del crisotilo ricco in Al, ritrovato sia nei campioni di Balangero sia in quelli di Fubina, si sovrappone in parte a quello della lizardite, rendendo impossibile la distinzione delle due fasi tramite la sola composizione chimica. La massima quantità di Al riscontrata nel crisotilo è di 0.34 a.p.u.f., corrispondente a 6.05% in peso di Al_2O_3 ; valori più elevati di Al (fino ad un massimo di 0.55 a.p.u.f., corrispondente a 10.05% in peso di Al_2O_3) sono osservabili soltanto nella lizardite.
- esistono casi “anomali” come quelli del M. Moncuni (e in parte del M. Crusat), in cui il crisotilo è caratterizzato da valori del rapporto $\text{Si}/\Sigma_{\text{ott}}$ tipici dell’antigorite e da bassissimi contenuti di Al.

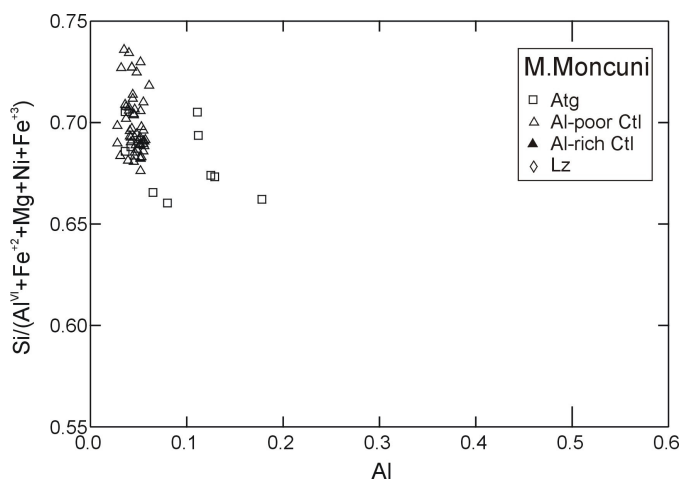


Fig. 3.11 - Diagramma Al vs. $Si/(\Sigma \text{ cationi ottaedrici})$ per crisotilo, antigorite e lizardite provenienti dalle serpentiniti del M. Moncuni. Il campo composizionale del crisotilo si sovrappone a quello tipico dell'antigorite (cfr. Fig. 3.9 e Fig. 3.10).

Al vs. $Si/(\Sigma \text{ octahedral cations})$ diagram for chrysotile and antigorite from M. Moncuni serpentinites. The chrysotile compositional field overlaps on typical antigorite field (cfr. Fig. 3.9 and Fig. 3.10).

Questi casi, anche se non rappresentano la norma, vanno tenuti in considerazione, perché dimostrano come la sola composizione chimica non sia sufficiente a caratterizzare i minerali del serpentino.

3.3.5 Diffrazione elettronica

Le osservazioni morfologiche effettuate al TEM e l'interpretazione delle immagini di diffrazione (SAED) confermano la presenza di sole fasi del gruppo del serpentino nei campioni esaminati. Le fasi fibrose di OF2892 e OF2827 sono risultate essere crisotili, in cui il canale cavo centrale è in genere ben visibile. Il campione OF2866, invece, è costituito da prevalenti fibre di crisotilo del diametro compreso tra 200 e 350 Å e con canale cavo centrale e minori fibre di serpentino poligonale con diametro maggiore di 2000 Å. Le figure di diffrazione, pur molto simili, confermano la coesistenza di queste due fasi (Fig. 3.12). Il campione OF2956 è risultato essere costituito da un'antigorite fibrosa. Le fibre sono sempre ben sviluppate, e hanno spesso tendenza aghiforme. OF2831, invece, è costituito prevalentemente da antigorite, con abito fibroso ma tozzo (anche se il rapporto lunghezza/diametro è sempre superiore a 3:1), e da minore crisotilo in fibre lunghe e sottili.

Nel complesso i dati TEM si sono rivelati particolarmente utili per verificare l'esistenza o meno di concrescimenti tra fasi serpentinicche alla scala sub-microscopica e per il riconoscimento del serpentino poligonale, di cui non esistono in letteratura dati relativi agli spettri μ -Raman e IR. In ultimo, le osservazioni TEM hanno consentito di confermare i risultati ottenuti con le altre tecniche. La preparazione dei campioni per macinazione, tuttavia, non consente di esaminare i rapporti tra i diversi minerali di vena e tra vena e incassante, indispensabili per trarre conclusioni petrologiche.

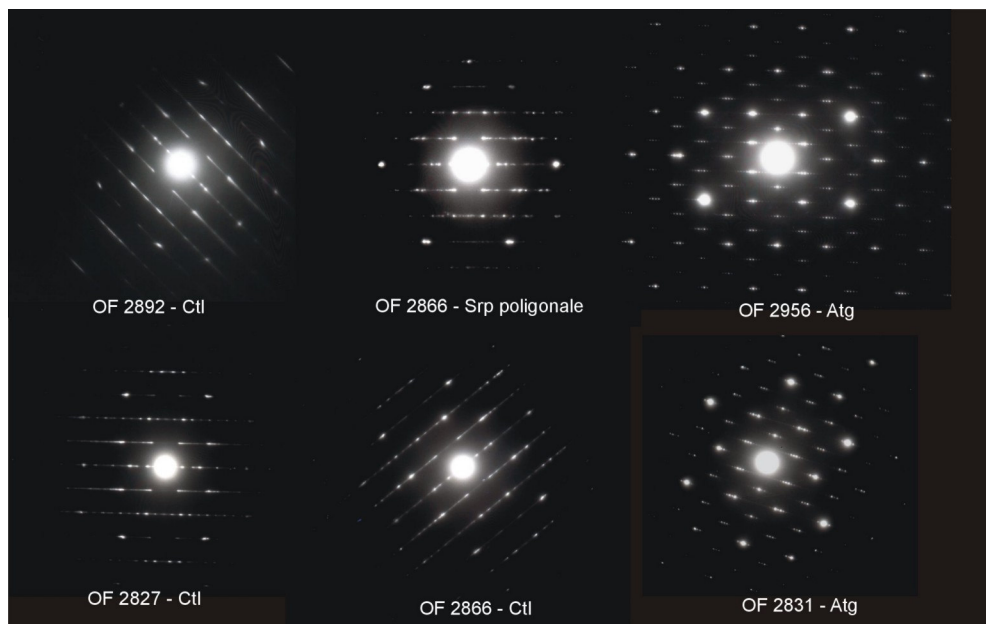


Fig. 3.12 – Spettro di diffrazione elettronica (SAED) di crisotilo, serpentino poligonale e antigorite scelti come campioni di riferimento (OF2892, OF2827, OF2866, OF2956 e OF2831).

Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns of fibrous chrysotile, polygonal serpentine and antigorite chosen as reference samples (OF2892, OF2827, OF2866, OF2956 and OF2831).

3.3.6 Spettroscopia μ -Raman

Riconoscimento di lizardite, crisotilo e antigorite

Studi specifici sugli spettri Raman dei serpentini sono scarsi. Gli spettri Raman di lizardite, crisotilo e antigorite sono stati solo recentemente pubblicati e interpretati da Rinaudo et al. (2003), mentre quello del crisotilo è stato riportato anche da Lewis et al. (1996), Bard et al. (1997) e Klopogge et al. (1999). I dati raccolti nel corso di questo lavoro sono riportati in Groppo et al. (2006).

Gli spettri Raman di crisotilo, antigorite e lizardite, nell'intervallo compreso tra 180 e 1200 cm^{-1} , sono stati studiati da Rinaudo et al. (2003) e Groppo et al. (2006). Essi sono costituiti da:

- due picchi negli intervalli 191-202 cm^{-1} e 212-214 cm^{-1} , di cui il primo è assegnato alle vibrazioni dei gruppi $\text{Mg}(\text{O},\text{OH})_6$;
- un picco molto intenso, compreso nell'intervallo 230–236 cm^{-1} , legato alle vibrazioni dei gruppi O-H-O;
- una coppia di picchi negli intervalli 345–350 cm^{-1} (media intensità) e 378-394 cm^{-1} (molto intenso), corrispondenti rispettivamente alle vibrazioni di *bending* dei gruppi SiO_4 e alle vibrazioni di *stretching* simmetriche dei tetraedri SiO_4 ;
- un picco debole attorno ai 463 cm^{-1} , legato ai modi di traslazione dei gruppi Mg-OH e ai modi di vibrazione ν_6 dei tetraedri SiO_4 ;
- un picco debole nell'intervallo 510-520 cm^{-1} , legato ai modi di deformazione $\text{SiO}_4 - \text{AlO}_4$: la presenza di questo picco è fortemente influenzata dal grado di sostituzione del Si da parte di Al^{IV} ;
- un picco mediamente intenso nell'intervallo 620-635 cm^{-1} , corrispondente ai modi di traslazione dei legami OH-Mg-OH;

- una coppia di picchi molto intensi negli intervalli 683-695 cm^{-1} e 1040-1045 cm^{-1} corrispondenti rispettivamente ai modi di *stretching* simmetrici e antisimmetrici dei legami Si-O_b-Si (con O_b = O *bridged*, quindi legami Si-O nel piano);
- un picco debole nella regione 1096-1105 cm^{-1} , legato allo *stretching* antisimmetrico dei legami Si-O_{nb} (con O_{nb} = O *non bridged*, quindi legami Si-O perpendicolari al piano).

Usando il laser a 632 nm si verificano fenomeni di fluorescenza a frequenze superiori ai 1100 cm^{-1} , soprattutto nel caso del crisotilo. Sono stati, inoltre, frequentemente riscontrati problemi di interferenza con la resina epossidica utilizzata nella preparazione delle sezioni sottili. Essi si manifestano con la comparsa di un picco a 640 cm^{-1} , parzialmente sovrapposto ai modi di traslazione dei legami OH-Mg-OH dei serpentini (620-635 cm^{-1}) (Fig. 3.13, Fig. 3.14).

Antigorite, crisotilo e lizardite possono essere facilmente distinti sulla base del loro spettro Raman (Rinaudo et al., 2003; Groppo et al., 2006). In particolare:

- le vibrazioni dei legami Si-O_b-Si generano un picco a circa 684 cm^{-1} nell'antigorite: lo stesso picco cade a $690 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ sia nel crisotilo che nella lizardite (Fig. 3.13);
- crisotilo e lizardite possono essere riconosciuti sulla base dei modi di *bending* dei gruppi SiO₄, che cadono a 390 cm^{-1} nel crisotilo, mentre nella lizardite tra 380 and 388 cm^{-1} in funzione della sostituzione Al \leftrightarrow Si nel sito tetraedrico (Fig. 3.13, Fig. 3.14).

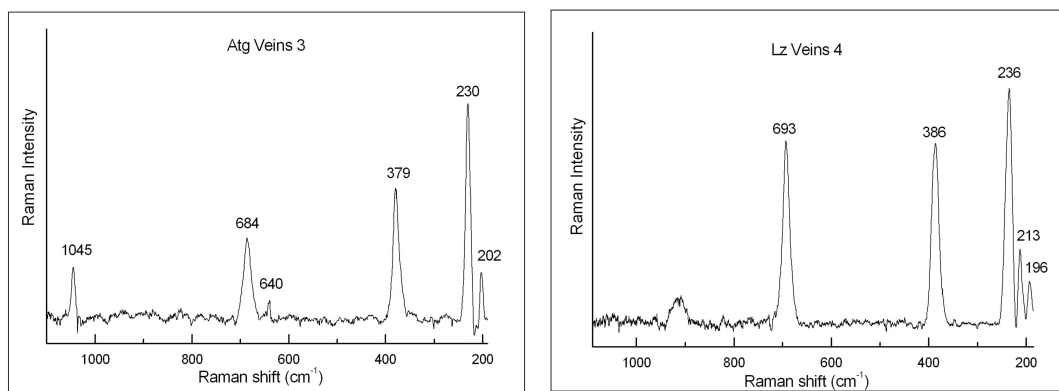


Fig. 3.13 – Spettri μ -Raman rappresentativi per l'antigorite (campione di riferimento OF2831) e la lizardite (Groppo et al., 2006).

Representative μ -Raman spectra of antigorite (reference sample OF2831) and lizardite (Groppo et al., 2006).

La sostituzione $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-x}\text{Al}^{\text{IV}}\text{Mg}_{1-x}$

Gli effetti della doppia sostituzione $(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-x}\text{Al}^{\text{IV}}\text{Mg}_{1-x}$ sono stati studiati in dettaglio sui campioni di crisotilo di riferimento e su vene di lizardite caratterizzati da un differente contenuto di Al₂O₃. È stato possibile dimostrare (Groppo et al., 2006) (Fig. 3.14) che:

- nei serpentini caratterizzati da una significativa sostituzione Al \leftrightarrow Mg nel sito ottaedrico compare una banda molto ampia nella regione spettrale compresa tra 900 e 950 cm^{-1} : questa banda è, invece, completamente assente nel crisotilo con meno dell'1% in peso di Al₂O₃. L'intensità della banda aumenta al crescere del contenuto di Al; ciò indica che esiste una buona correlazione tra la comparsa di questa banda e la presenza di Al nel sito ottaedrico;
- nei crisotili caratterizzati da un'elevata sostituzione Al^{IV} \leftrightarrow Si nel sito tetraedrico (Al^{IV} > 40% rispetto all'Al_{tot}) si osserva uno spostamento di 3-4 cm^{-1} per il picco legato alle vibrazioni dei tetraedri SiO₄ (da 390 a 394 cm^{-1});

- nella lizardite, il picco legato alle vibrazioni di *bending* $\nu_5(e)$ dei gruppi SiO_4 è traslato verso più basse frequenze all'aumentare della sostituzione $\text{Al}^{\text{IV}} \leftrightarrow \text{Si}$ nel sito tetraedrico.

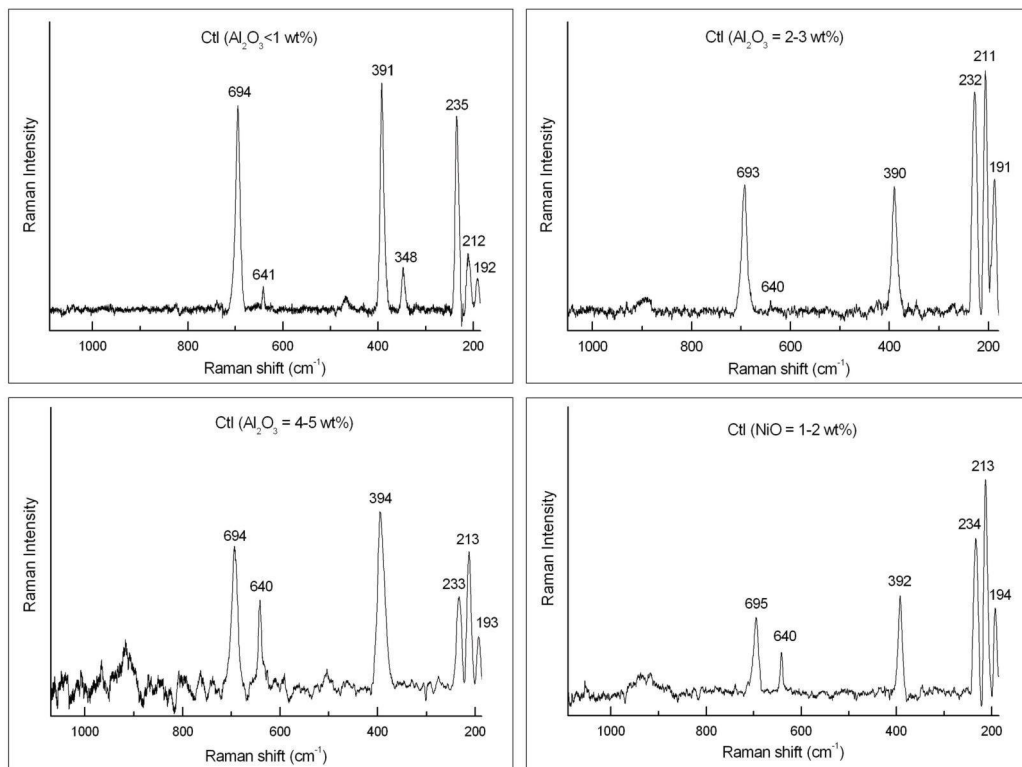


Fig. 3.14 – Spettri μ -Raman rappresentativi per i campioni di crisotilo caratterizzati da diversi contenuti di Al e Ni (OF2892, OF2827, OF2866 e OF2874) (Groppo et al., 2006). All'aumentare del contenuto di Al compare una banda molto ampia a frequenze intorno a 900-950 cm^{-1} .

Representative μ -Raman spectra of chrysotile characterized by different Al and Ni contents (OF2892, OF2827, OF2866 e OF2874) (Groppo et al., 2006). A large band appears at 900-950 cm^{-1} with the increase in the Al content.

3.3.7 Spettroscopia FTIR

Riconoscimento di lizardite, crisotilo e antigorite

Tra tutte le tecniche spettroscopiche, la spettroscopia IR è sicuramente quella più utilizzata per distinguere i minerali del gruppo del serpentino, perché le differenze strutturali di crisotilo, lizardite e antigorite determinano spettri di assorbimento IR piuttosto differenti (Brindley & Zussman, 1959; Heller-Kallai et al., 1975; Yariv & Heller-Kallai, 1975; Uehara & Shirozu, 1985; Viti, 1995; Viti & Mellini, 1996; Viti & Mellini, 1997). In particolare, la spettroscopia IR è stata utilizzata per lo studio del legame OH (Velde & Martinez, 1981; Kubicki et al., 1993) e per l'analisi dell'influenza della sostituzione di Si e Mg da parte di altri cationi, come Al e Ni (Serna et al., 1977; Golightly & Arancibia, 1979; Serna et al., 1979; Velde, 1980).

Gli spettri IR di lizardite, crisotilo e antigorite risultano caratterizzati da (Viti, 1995):

- Segnali dovuti alle vibrazioni di *stretching* del legame OH compresi nella regione spettrale 3690-3400 cm^{-1} . La vibrazione del legame OH interno allo strato T-O produce un segnale a 3680-3690 cm^{-1} , che tende a migrare verso frequenze minori all'aumentare dell' Al^{IV} (Velde, 1980). La vibrazione del legame OH esterno (OH di interstrato) produce, invece,

un segnale a frequenze minori: crisotilo e antigorite mostrano un segnale debole a 3650-3640 cm^{-1} , a volte addirittura assente; la lizardite, in cui la sostituzione del Si da parte di Al^{IV} è maggiore, mostra tipicamente un segnale a 3400-3460 cm^{-1} , spesso a forma di campana. La comparsa di tale segnale nello spettro della lizardite è stata interpretata come la conseguenza della formazione di un legame H, favorito dalla sostituzione di Si e Mg da parte di Al (Heller-Kallai et al., 1975; Serna et al., 1979).

- Segnali dovuti alle vibrazioni di *stretching* del legame Si-O. Si osserva sempre un segnale a 1070-1090 cm^{-1} , corrispondente alle vibrazioni dei legami Si-O perpendicolari al piano basale (Si-O_{nb}), non particolarmente discriminante per i diversi serpentini. Comportamenti spettrali diversi derivano, invece, dalla vibrazione dei legami Si-O nel piano ($\text{Si-O}_{\text{b-Si}}$): nel crisotilo si ha un segnale caratteristico a 1020-1030 cm^{-1} , assente in antigorite e lizardite, ed un picco intenso a 950-960 cm^{-1} . Quindi, questa regione è caratterizzata, nel caso del crisotilo, da un tripletto. L'antigorite ha un picco principale a 980-990 cm^{-1} , che mostra spesso un flesso a circa 960 cm^{-1} (regione interessata da un doppietto). La lizardite ha un picco principale a 950 - 960 cm^{-1} , spesso interessato da una spalla a circa 980 cm^{-1} (regione interessata da un doppietto, ma con posizione e forma dei picchi diversi da quelli dell'antigorite).
- La regione dello spettro IR a frequenze minori di 750 cm^{-1} è di più difficile interpretazione, essendo caratterizzata dalla sovrapposizione di diversi effetti vibrazionali, tra i quali quelli legati alla vibrazione del legame Mg-O, al *bending* dei legami Si-O e dei legami O-H. In generale, compare sempre un segnale intenso a 610-620 cm^{-1} non particolarmente discriminante; lizardite e crisotilo mostrano un segnale intenso a 435-450 cm^{-1} , mentre l'antigorite a 450-455 cm^{-1} . L'antigorite, inoltre, è facilmente distinguibile per la presenza di due picchi a 570 e 400 cm^{-1} , assenti in crisotilo e lizardite.

I risultati ottenuti sui campioni di riferimento sono in accordo con i dati della letteratura e vengono riportati nelle Fig. 3.15 e Fig. 3.16.

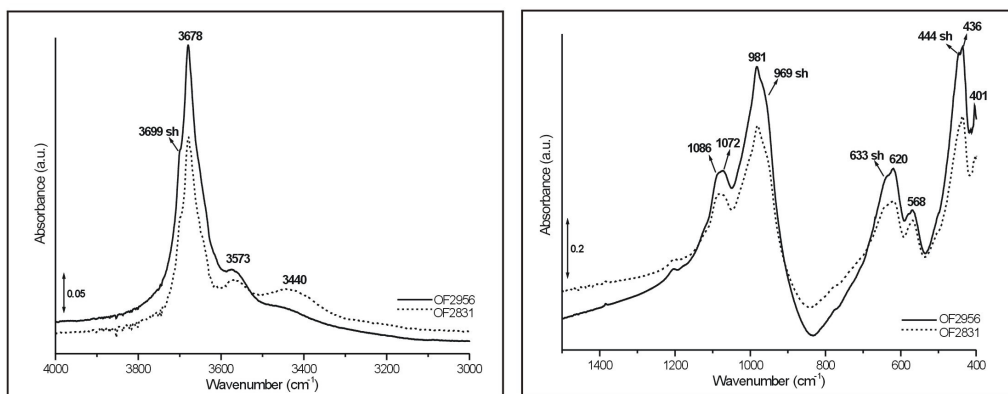
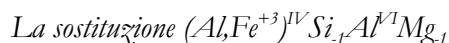


Fig. 3.15 – Spettri IR rappresentativi per l'antigorite (OF2831, OF2956) negli intervalli 4000-3000 cm^{-1} (A) e 1500-400 cm^{-1} (B).

Representative IR spectra of antigorite (OF2831, OF2956) in the frequency ranges 4000-3000 cm^{-1} (A) and 1500-400 cm^{-1} (B).



Come per la spettroscopia μ -Raman, sono stati studiati in dettaglio gli effetti della doppia sostituzione $(\text{Al,Fe}^{+3})^{\text{IV}}\text{Si}_{1-x}\text{Al}^{\text{IV}}\text{Mg}_{1-x}$ nel crisotilo, ponendo particolare attenzione alla regione

compresa tra 3000 e 4000 cm^{-1} , in cui compaiono i segnali dovuti alle vibrazioni di *stretching* del legame OH e per i quali i dati di letteratura suggeriscono l'esistenza di una relazione tra posizione dei picchi e contenuto di Al (Fig. 3.16 A e B).

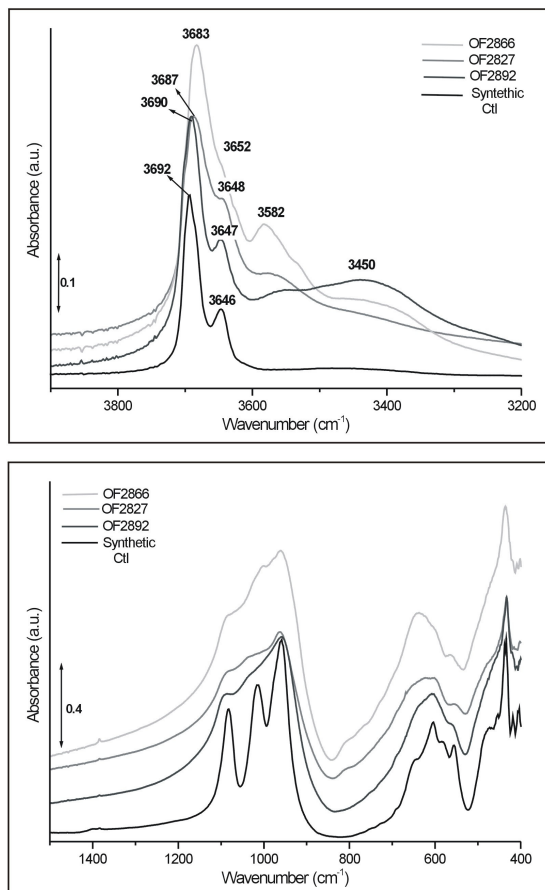


Fig. 3.16 – Spettri IR rappresentativi per i crisotili caratterizzati da diversi contenuti di Al (OF2892, OF2827, OF2866) negli intervalli 4000-3000 cm^{-1} e 1500-400 cm^{-1} . Il crisotilo sintetico è stato fornito dal Prof. Roveri (Dip. Chimica “G. Ciamician” – Univ. di Bologna) e non contiene Al.

Representative IR spectra of chrysotile characterized by different Al contents (OF2892, OF2827, OF2866) in the frequency ranges 4000-3000 cm^{-1} and 1500-400 cm^{-1} , respectively. Synthetic chrysotile, kindly provided by Prof. Roveri (Dept. of Chemistry “G. Ciamician” – Bologna Univ.) doesn't contain Al.

Il crisotilo OF2892 ha la composizione più prossima a quella ideale, con un contenuto di Al molto basso ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\%$ in peso). Analogamente al crisotilo sintetico, mostra due picchi distinti rispettivamente a 3647 e 3691 cm^{-1} : il primo picco è legato alle vibrazioni dei gruppi OH esterni (interstrato) agli strati T-O, mentre il secondo picco è associato alle vibrazioni dei gruppi OH interni (Serna et al., 1979; Velde, 1980; Viti, 1995). Il crisotilo OF2827, che ha un contenuto medio di Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2\text{-}3\%$ in peso), mostra il picco degli OH interni a 3688 cm^{-1} , ed il picco degli OH esterni a 3648 cm^{-1} ; quest'ultimo è decisamente meno intenso se confrontato con quello del campione OF2892. Il crisotilo OF2866, infine, ha un contenuto estremamente elevato di Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 4\%$ in peso). In esso si riconosce il picco degli OH interni posizionato a 3683 cm^{-1} , mentre il picco degli OH esterni si colloca a 3652 cm^{-1} . In questo

campione, inoltre, compaiono due picchi molto ampi attorno ai 3580 e 3450 cm^{-1} . Nei crisotili caratterizzati da un elevato contenuto di Al (OF2827-2866), inoltre, compare un picco attorno a 810 cm^{-1} , assegnato alle vibrazioni dei legami apicali Al-O nei tetraedri AlO_4 (Farmer, 1974; Serna et al., 1979; Velde, 1980; Viti & Mellini, 1997). La sua intensità aumenta all'aumentare del contenuto di Al nel sito tetraedrico.

È stato, quindi, dimostrato, in accordo con i dati di Golightly & Arancibia (1979), Serna et al. (1979) e Velde (1980), che al crescere del contenuto di Al nel crisotilo:

- il picco relativo alle vibrazioni degli OH interni allo strato tetraedrico si sposta verso frequenze più basse (da 3690 a 3683 cm^{-1}) (Fig. 3.16);
- il picco relativo alle vibrazioni degli OH esterni allo strato tetraedrico (OH interstrato) si sposta verso frequenze più alte (da 3646 a 3652 cm^{-1}) (Fig. 3.16);
- compaiono due bande molto ampie a frequenze tra 3570-3580 cm^{-1} e a 3450 cm^{-1} ; queste bande sono state assegnate ad una significativa sostituzione $\text{Al}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}\text{Al}^{\text{IV}}\text{Si}_{-1}$ (Farmer, 1974; Viti & Mellini, 1997). Una banda analoga a 3570 cm^{-1} compare anche nei campioni di antigorite di riferimento, che contengono ridotte percentuali di Al. Questa banda è stata interpretata da Uehara & Shirozu (1985) come per il crisotilo (Fig. 3.16);
- compare un picco a 810 cm^{-1} , la cui intensità aumenta all'aumentare del contenuto di Al^{IV} (Fig. 3.16).

Osservazioni analoghe sono state effettuate per la sostituzione $\text{Fe}^{\text{VI}}\text{Mg}_{-1}\text{Fe}^{\text{IV}}\text{Si}_{-1}$ (Balan et al., 2002; Foresti et al., 2005) in crisotili di sintesi.

3.4 Balangeroite

3.4.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche

La balangeroite è un silicato idrato di Mg, Fe e Mn scoperto nel 1983 nella sua varietà fibrosa (Compagnoni et al., 1983) all'interno delle serpentiniti della miniera di asbesto di Balangero (Torino). La sua varietà prismatica, riconosciuta solo recentemente (Grosso & Compagnoni, 2003; Grosso et al., 2004) è, talvolta, così abbondante da dover essere considerata un costituente principale di alcune serpentiniti: tuttavia, finora la balangeroite è stata segnalata solo in quattro località della porzione settentrionale del Massiccio di Lanzo (Compagnoni et al., 1983; Belluso & Ferraris, 1991; Belluso, com.pers.).

Sul campione a mano la balangeroite fibrosa forma fasci di fibre marroni e rigide che possono raggiungere una lunghezza di decine di centimetri lungo la direzione [001]: essa è generalmente associata a crisotilo a fibra lunga (Compagnoni et al., 1983; Grosso et al., 2005a). La balangeroite prismatica, dove riconoscibile macroscopicamente, si presenta in piccoli cristalli da prismatico-allungati fino ad aciculari. In sezione sottile, entrambe le varietà, fibrosa e prismatica, mostrano un marcato pleocroismo da incolore a marrone chiaro (Fig. 3.17).

La balangeroite prismatica mostra due sistemi di sfaldatura all'incirca ortogonali tra loro (110; $\bar{1}\bar{1}0$), rilievo medio (≈ 1.68), allungamento positivo, debole birifrangenza (con colori anomali di interferenza) e $2V\gamma \approx 70^\circ$ (Grosso et al., 2004, 2005a) (Fig. 3.17 e Fig. 3.18).

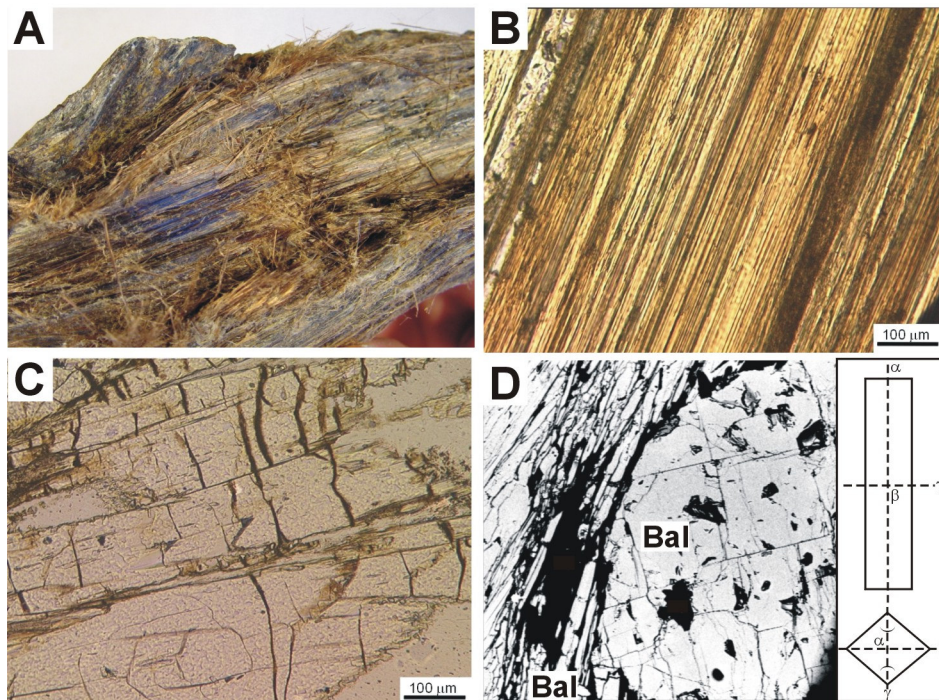


Fig. 3.17 – A) Balangeroite fibrosa osservata sul campione a mano. Le fibre sono lunghe 10 cm circa. **B)** Balangeroite fibrosa osservata in sezione sottile al microscopio ottico (solo pol.). **C)** Balangeroite prismatic vista in sezione sottile al microscopio ottico (solo pol.). **D)** Balangeroite nelle varietà prismatic e fibrosa osservate al SEM. Si notino nella varietà prismatic due sistemi di sfaldature a circa 90°. Nel riquadro è riportata l'orientazione dell'indicatrice ottica.

A) Fibrous balangeroite as seen on the hand sample. The fibers are 10 cm long. **B)** Fibrous balangeroite as seen at optical microscope (PPL). **C)** Prismatic balangeroite as seen in thin section under the optical microscope (PPL). **D)** Prismatic and fibrous balangeroite as seen at SEM. The prismatic variety is characterized by cleavages at around 90°. In the inset, the orientation of the optical indicatrix is reported.

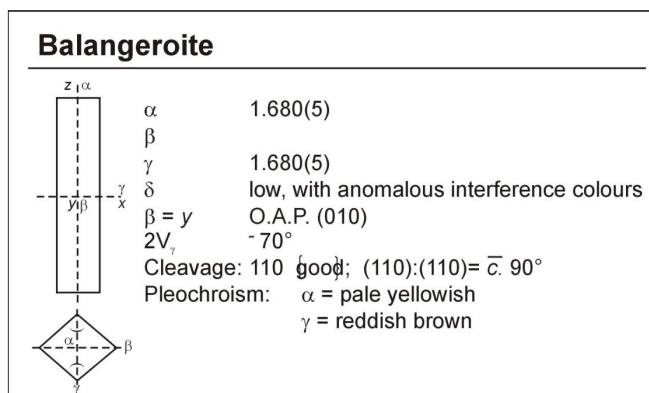


Fig. 3.18 – Proprietà ottiche della balangeroite prismatic e fibrosa, determinate sulla base dei dati di Compagnoni et al. (1983) e di questo lavoro.

Optical properties of prismatic and fibrous balangeroite, determined on the basis of the data from Compagnoni et al. (1983) and this work.

3.4.2 Struttura

La struttura cristallina della balangeroite è basata su un'impalcatura ottaedrica in cui catene singole di tetraedri silicatici occupano canali [001] (Ferraris et al., 1987). Secondo il modello proposto da Ferraris et al. (1987) queste catene T_4O_{12} sono connesse all'impalcatura ottaedrica tramite i loro vertici non condivisi con i tetraedri adiacenti, "pizzicando" in mezzo filari di 3 x 1 ottaedri (Fig. 3.19). La formula chimica ideale normalizzata ad una cella elementare è: $M_{42}O_6(OH)_{40}(T_4O_{12})_4$, dove M e T indicano rispettivamente i cationi ottaedrici (approssimativamente: $Mg_{0,62}+Fe^{2+}_{0,19}+Fe^{3+}_{0,10}+Mn_{0,05}+$ minori Al, Ca, Cr e Ti) e tetraedrici. I sei atomi di ossigeno che non appartengono alla catena tetraedrica, sono coordinati a sei cationi ottaedrici e localizzati nella parte centrale di colonne costituite da 2 x 2 ottaedri (Fig. 3.19). Gli ossidrili corrispondono ad anioni coordinati a soli tre cationi ottaedrici: il loro numero è probabilmente inferiore a 40 a causa della sostituzione $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^-$ quando i cationi coordinanti hanno carica superiore a 2 (Ferraris et al., 1987).

Dallo studio in diffrazione elettronica della varietà fibrosa (Ferraris et al., 1987) è risultato che la balangeroite è isostrutturale con la gageite, suo analogo ricco in Mn. L'analisi dei pattern di diffrazione elettronica (SAED) ottenuti al TEM mostra che, mentre la gageite ha due politipi (2M e 1Tc), la balangeroite fibrosa sembra essere caratterizzata soltanto dal politipo 2M. Entrambi i minerali hanno una sub-struttura ortorombica con parametri di cella approssimativamente pari a $a = 13.80$, $b = 13.60$, and $c = 3.25$ Å, ma deboli diffrazioni suggeriscono che il parametro c si triplichi.

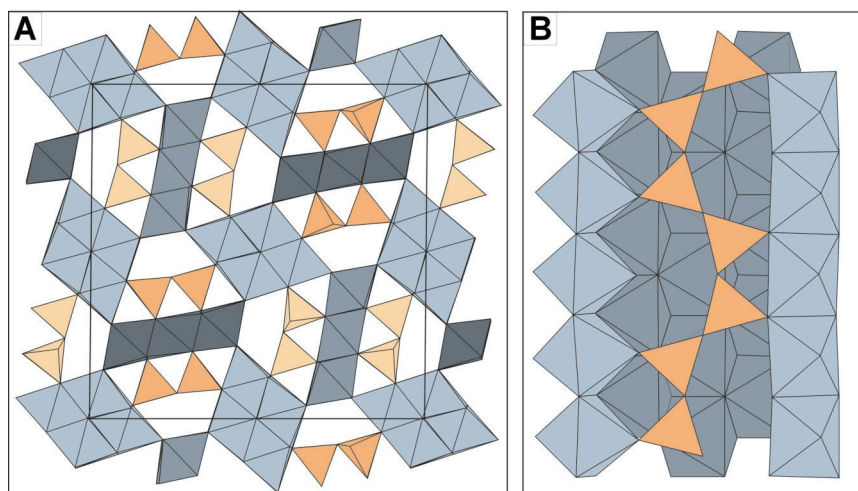


Fig. 3.19 – A) Proiezione lungo la direzione [001] della struttura cristallografica della balangeroite. La struttura dei due politipi differisce soltanto nella connessione tra la catena tetraedrica (arancione scuro e chiaro) e le pareti ottaedriche (diverse tonalità di grigio). Si noti come la struttura sia dominata dall'impalcatura ottaedrica; da un punto di vista strutturale, quindi, la balangeroite è assimilabile a un ossido. **B)** Connessione tra la catena silicatica tetraedrica (arancione) e l'impalcatura ottaedrica, vista lungo la direzione [110].

A) Crystal structure of balangeroite projected along the [001] direction. The structure of the two polytypes differs only in the connection between the silicate chain (dark and light orange) and the octahedral walls (different gray scales). Note that the octahedral framework dominates the structure; thus, balangeroite is mainly an oxide. **B)** Connection between tetrahedral silicate chains (orange) and octahedral framework as seen along [110].

Attraverso uno studio per diffrazione da cristallo singolo (diffrattometro Nonius Kappa CCD, Institute of Mineralogy and Crystallography, Vienna University), è stato dimostrato da Groppo et al. (2004) che la balangeroite prismatica, contrariamente a quanto osservato per la varietà fibrosa, mostra entrambi i politipi già menzionati per la gageite. La buona qualità dei

dati di diffrazione ha permesso il raffinamento della struttura di entrambi i politipi, confermando il modello proposto da Ferraris et al. (1987). I parametri di cella dei due politipi della balangeroite prismatica sono:

$$P2/n: a = 19.179(4), b = 19.218(4), c = 9.601(1) \text{ \AA}, \gamma = 90.52(1)^\circ$$

$$P1: a = 14.012(4), b = 13.891(4), c = 9.602(2) \text{ \AA}, \alpha = 76.67(2), \beta = 76.79(2), \gamma = 86.99(2)^\circ$$

3.4.3 Composizione chimica

Numerosi campioni di balangeroite fibrosa e prismatica sono stati analizzati al SEM-EDS e EMPA-WDS; i dati grezzi sono stati normalizzati a 16 Si, come suggerito in Belluso & Ferraris (1991).

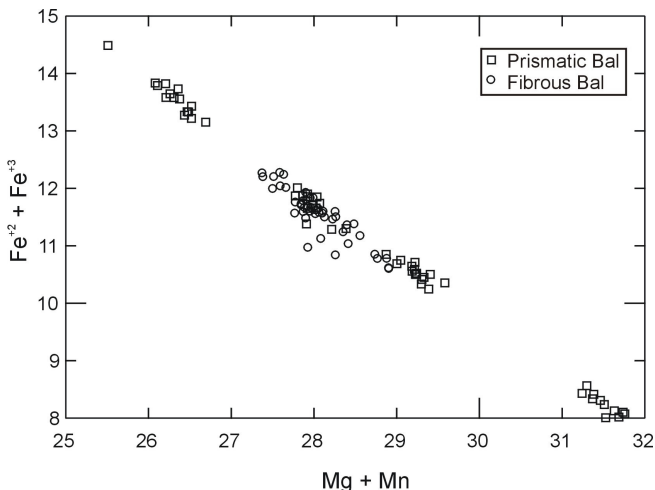


Fig. 3.20 – Diagramma (Mg+Mn) vs. (Fe²⁺+Fe³⁺) per la balangeroite prismatica (quadrati) e fibrosa (cerchi). Si noti come, al contrario della balangeroite fibrosa caratterizzata da una composizione chimica piuttosto omogenea, la varietà prismatica copre un campo più esteso, suggerendo l'esistenza di una soluzione solida tra un termine ricco in Fe e uno ricco in Mg.

(Mg+Mn) vs. (Fe²⁺+Fe³⁺) diagram for prismatic (squares) and fibrous (circles) balangeroite. Note that, unlike fibrous balangeroite, characterized by a quite constant chemical composition, the prismatic variety has a wide range in the Mg, Fe and Mn contents, suggesting the existence of a solid solution between a Fe-rich and a Mg-rich end member.

Al contrario della balangeroite fibrosa, caratterizzata da una composizione chimica costante e confrontabile con quella dell'olotipo descritto da Compagnoni et al. (1983), la varietà prismatica mostra contenuti di Mg e Fe (e Mn) estremamente variabili (Fig. 3.20; Tab. 3.2), suggerendo l'esistenza di una soluzione solida tra due termini puri rispettivamente ricchi in Fe e Mg. I termini più ricchi in Mg sono generalmente caratterizzati da colori di assorbimento più pallidi e da un pleocroismo meno marcato. A parità di composizione, la balangeroite fibrosa è sempre più colorata di quella prismatica, probabilmente a causa del diverso stato di ossidazione del Fe (Fe³⁺ al posto di Fe²⁺).

REPRESENTATIVE SEM-EDS and WDS ANALYSES of BALANGEROITE								
Locality	Fibrous balangeroite			Prismatic balangeroite				
	Balangero	Lanzo	Varisella	Balangero	Lanzo	Lanzo	Varisella	Varisella
Sample	OF2837	OF2855	NI44	NI21	OF2855	OF1645	NI45	NI45
Analyses	3.2	5.1	2.2	5.1	9.2	1.6	2.1	347
SiO ₂	27.84	28.15	28.54	27.96	28.37	29.05	27.76	28.49
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	25.82	24.11	24.91	24.90	23.29	18.21	28.58	24.51
MgO	32.78	32.67	34.41	33.05	35.19	38.46	31.34	35.90
MnO	2.58	3.80	1.46	2.81	2.62	3.36	1.50	0.64
CaO	0.00	0.24	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.07
Total	89.02	88.97	89.32	88.97	89.47	89.08	89.18	89.67
H ₂ O (calc.)	10.98	11.03	10.68	11.03	10.53	10.92	10.82	10.33
Number of cations pfu. calculated on the basis of 16Si (Belluso & Ferraris, 1991)								
Si	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	12.41	11.46	11.68	11.91	10.98	8.39	13.77	11.51
Mg	28.09	27.68	28.76	28.20	29.59	31.58	26.93	30.06
Mn	1.26	1.83	0.69	1.36	1.25	1.57	0.73	0.31
Ca	0.00	0.15	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.04
H (calc.)	42.09	41.82	39.94	42.10	39.61	40.12	41.60	38.71
S cat VI	41.75	41.12	41.13	41.63	41.82	41.53	41.44	41.91
O	94.79	94.03	93.10	94.68	93.63	93.59	94.23	93.31

Tab. 3.2 – Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS e EMPA-WDS) della balangeroite prismatica e fibrosa, con l'indicazione delle località di campionamento. Le analisi sono state normalizzate a 16 Si, come suggerito da Belluso & Ferraris (1991); l'H₂O è stata calcolata come differenza a 100.

Representative SEM-EDS and EMPA-WDS analyses of prismatic and fibrous balangeroite, with the sample localities. Balangeroite chemical analyses were calculated on the basis of 16 Si, as suggested by Belluso & Ferraris (1991); H₂O was estimated as the difference to 100 wt%.

3.4.4 Spettroscopia μ -Raman

Gli spettri Raman della balangeroite, ottenuti sia sulla varietà fibrosa sia su quella prismatica, risultano pressoché identici, indipendentemente dalla composizione chimica. Il suo spettro Raman è caratterizzato da 4 picchi principali, verosimilmente attribuibili alle vibrazioni simmetriche e antisimmetriche dei tetraedri SiO₄ (Rinaudo, com. pers.); nella regione dello spettro a più basse frequenze compaiono picchi di minore intensità, non ancora attribuiti. I picchi principali sono localizzati a 684, 980, 1066 e 1112 cm⁻¹, quelli minori a 494, 448, 411, 370, 278 e 230 cm⁻¹ (Fig. 3.21A). Nella regione compresa tra 4000 e 3000 cm⁻¹ compaiono le bande relative ai modi vibrazionali dei gruppi OH (Fig. 3.21B). L'esistenza di diversi tipi di legami metallo – OH (Mg-OH, Fe-OH e Mn-OH) determina la comparsa di numerose bande, le principali delle quali sono localizzate a: 3509, 3526, 3558, 3569, 3624, 3642, 3659, 3675 e 3716 cm⁻¹. A differenza dei serpentini la balangeroite non mostra quasi mai fluorescenza nell'intervallo 200-1200 cm⁻¹.

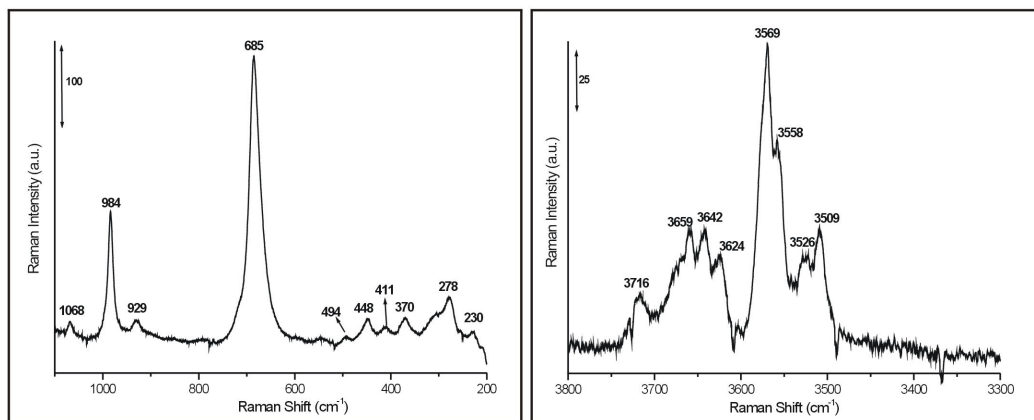


Fig. 3.21 – Spettri μ -Raman della balangeroite prismatica (campione di riferimento OF2950) nell'intervallo di frequenza 200-1200 cm^{-1} **(A)** e 3300-3800 cm^{-1} **(B)**.

μ -Raman spectra of prismatic balangeroite (reference sample OF2950) in the frequency ranges 200-1200 cm^{-1} **(A)** and 3300-3800 cm^{-1} **(B)**, respectively.

3.4.5 Spettroscopia ATR

Lo spettro ATR della balangeroite prismatica è riportato in Fig. 3.22. Nell'intervallo di frequenza 400-1200 cm^{-1} (Fig. 3.22A), dove compaiono i moti di vibrazione reticolari, lo spettro ATR della balangeroite si differenzia nettamente dallo spettro Raman, sia per la posizione dei picchi che per la loro intensità. Nell'intervallo 3300-3800 cm^{-1} (Fig. 3.22B), invece, l'andamento dello spettro ATR è molto simile a quello dello spettro Raman anche se l'intensità relativa dei picchi cambia: a picchi Raman corrispondono spesso flessi ATR e viceversa. Ciò è un'ulteriore conferma dell'esistenza di diversi tipi di legami metallo – OH (Mg-OH, Fe-OH e Mn-OH), che determinano la complessità dello spettro in questa regione.

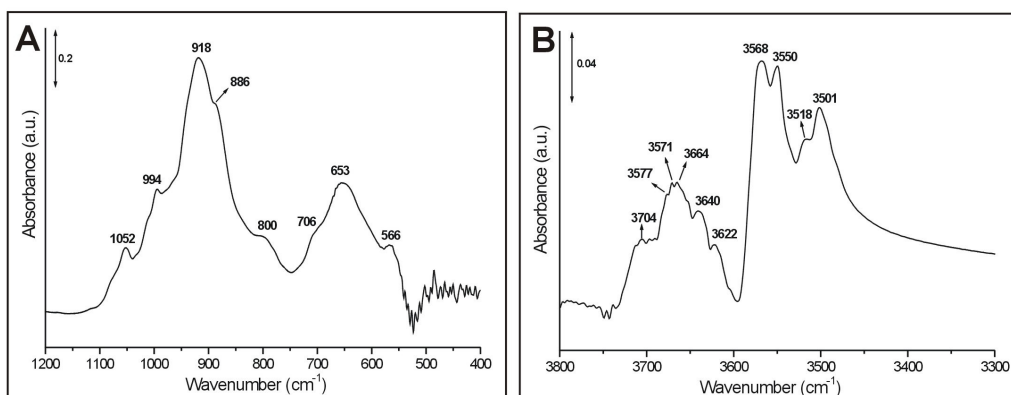


Fig. 3.22 - Spettri ATR della balangeroite prismatica (campione di riferimento OF2950) nell'intervallo di frequenza 400-1200 cm^{-1} **(A)** e 3300-3800 cm^{-1} **(B)**.

ATR spectra of prismatic balangeroite (reference sample OF2950) in the frequency ranges 400-1200 cm^{-1} **(A)** and 3300-3800 cm^{-1} **(B)**, respectively.

3.5 Diopside

3.5.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche

Il diopside è un pirosseno calcico con formula ideale $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, generalmente caratterizzato da un abito prismatico tozzo. Nelle vene delle serpentiniti esaminate, tuttavia, si presenta spesso con abito fibroso, formando fasci di fibre rigide e fragili, di colore bianco-giallino (difficilmente riconoscibili dalla tremolite), in associazione con olivina, Ti-clinohumite e antigorite (Fig. 3.23A). Se osservati al microscopio ottico dopo una blanda macinazione, i cristalli di diopside mantengono raramente il loro abito fibroso, ma tendono a fratturarsi in direzione trasversale all'allungamento, dando origine a prismi tozzi. Le proprietà ottiche del diopside sono schematicamente riportate in Fig. 3.24.

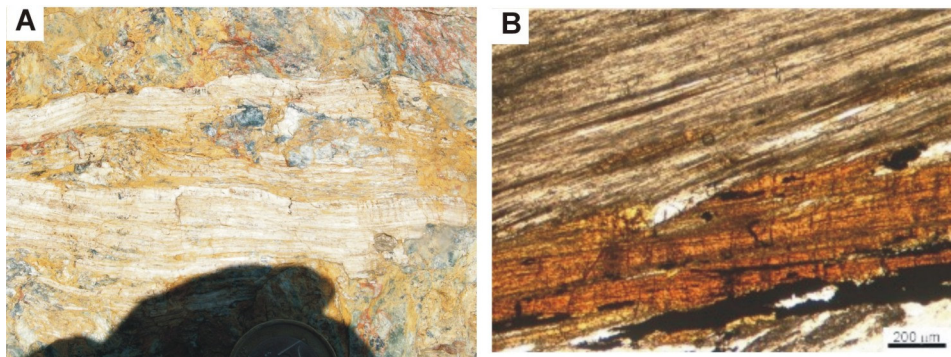


Fig. 3.23 – A) Diopside fibroso visto sul campione a mano. **B)** Diopside fibroso usato come campione di riferimento (OF2954), solo pol. Nella foto è associato a Ti-clinohumite fibrosa (in arancione).

A) Fibrous diopside as seen on the hand sample. **B)** Reference sample of fibrous diopside (OF2954), PPL. In the microphoto, fibrous diopside is associated with fibrous Ti-clinohumite (orange).

Diopside $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	
α	1.664 - 1.695
β	1.672 - 1.701
γ	1.694 - 1.721
δ	0.024-0.031
$2V_c$	49° - 64°
	$\beta = \gamma$ O.A.P. (010)
Cleavage:	110 good; 100, 010, partings; (110):(110)= 87°
Pleochroism:	non pleochroic; more Fe-rich members may show weak pleochroism
	α pale green
	β pale greenish brown
	γ pale brownish green

Fig. 3.24 – Proprietà ottiche del diopside (modificato da Deer et al., 1992).
Optical properties of diopside (after Deer et al., 1992, modified).

3.5.2 Struttura

La struttura del diopside consiste di catene infinite di tetraedri $(\text{SiO}_3)^{2-}$ parallele all'asse z , dove ciascun tetraedro ha la base approssimativamente parallela al piano (001). Le catene sono legate lateralmente a livelli di ottaedri contenenti cationi M a coordinazione 6 e 8. I cationi M dei livelli ottaedrici occupano due posizioni diverse, M1 e M2. I cationi M1 (Mg) sono localizzati tra gli apici delle catene SiO_3 , mentre gli atomi M2 (Ca) giacciono tra le basi delle catene (Fig. 3.25). La coordinazione degli O attorno al Mg è ottaedrica, mentre la

coordinazione dei siti M2 occupati dal Ca è 8 (Deer et al., 1992). Il diopside forma una soluzione solida con l'hedenbergite, il corrispondente termine di Fe. La sostituzione Mg-Fe nei siti M1 è accompagnata soltanto da impercettibili variazioni nella configurazione delle catene Si-O.

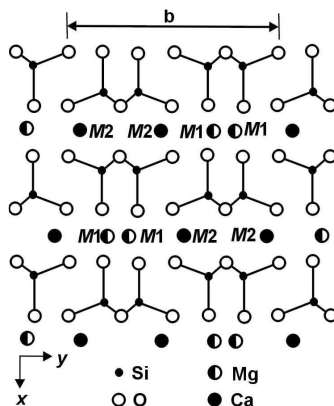


Fig. 3.25 – Proiezione lungo z della struttura ideale del diopside, in cui si notano le catene pirosseniche e i due distinti siti cationici $M1$ e $M2$ (modificato da Deer et al., 1992).

Projection along z of the ideal diopside structure, showing the pyroxene chains and the two distinct cation sites $M1$ and $M2$ (modified after Deer et al., 1992).

3.5.3 Composizione chimica

Il campione di diopside fibroso di riferimento è stato analizzato al SEM-EDS e EMPA-WDS; i dati grezzi sono stati normalizzati a 6 O. Le analisi ottenute mostrano che la composizione chimica del diopside fibroso è prossima a quella del termine puro, con una quantità modesta di sostituzione $Mg \leftrightarrow Fe$ nel sito M1 (Tab. 3.3).

REPRESENTATIVE SEM-EDS and WDS ANALYSES of Di					
Sample	OF2954	OF2956	OF2957	OF1645	OF2955
Analyses	1.14	2.3	1.2	5.1	9.2
SiO ₂	56.15	55.54	55.26	54.73	54.80
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
FeO	0.58	2.11	1.86	1.28	1.37
MnO	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00
MgO	18.48	17.49	18.13	18.00	17.50
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	25.60	25.16	25.12	25.45	25.29
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00
Total	100.81	100.30	100.37	99.69	99.30
Si	2.01	2.01	2.00	1.99	2.00
Fe ³⁺	0.00	0.00	0.01	0.03	0.00
Ti	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe ²⁺	0.02	0.06	0.05	0.01	0.04
Mn	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Mg	0.99	0.95	0.98	0.97	0.95
Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ca	0.98	0.98	0.97	0.99	0.99
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tab. 3.3 - Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS e EMPA-WDS) del diopside fibroso di riferimento (OF2954) e di altri diopsidi fibrosi. Le analisi sono state normalizzate a 6 ossigeni.

Representative SEM-EDS and EMPA-WDS analyses of the reference fibrous diopside (sample OF2954) and of other fibrous diopsides. Diopside chemical analyses were normalised to 6 oxygens.

3.5.4 Spettroscopia μ -Raman

Lo spettro Raman dei pirosseni di Mg, Fe e Ca è caratterizzato (Huang et al., 2000) da:

- modi di *stretching* dei legami Si-O a frequenze superiori a 800 cm^{-1} ;
- modi di *bending* dei legami Si-O tra 500 e 760 cm^{-1} ;
- modi di rotazione dei gruppi SiO_4 e modi di traslazione dei legami metallo-ossigeno a frequenze inferiori a 500 cm^{-1} .

Lo spettro Raman acquisito sul campione di diopside fibroso di riferimento è caratterizzato dalle bande seguenti (Fig. 3.26A), assegnate sulla base delle indicazioni di Huang et al. (2000):

- tre bande a 220, 327 e 394 cm^{-1} , assegnate ai modi di *stretching* dei legami Mg-O;
- due bande a 242 e 360 cm^{-1} , legate alle vibrazioni di *stretching* dei legami Ca-O;
- una banda a 561 cm^{-1} , assegnata ai modi di *bending* dei legami O-Si-O;
- una banda a 669 cm^{-1} , legata alle vibrazioni di *bending* dei legami Si-O-Si;
- due bande a 1014 e 1070 cm^{-1} , legate alle vibrazioni di *stretching* dei legami Si-O_b.

La sostituzione del Mg da parte del Fe nel sito M1 non è sufficiente per produrre la traslazione dei picchi verso più basse frequenze, come testimoniato da Huang et al. (2000) per la soluzione solida diopside – hedenbergite.

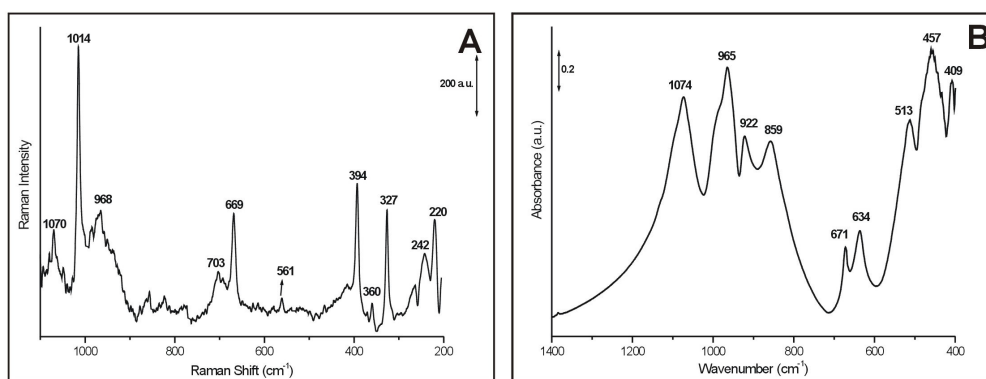


Fig. 3.26 – Spettri μ -Raman (A) e IR (B) del diopside fibroso. I due spettri forniscono informazioni complementari, in quanto le intensità relative di ciascun picco sono diverse nei due spettri.

μ -Raman spectrum (A) and IR spectrum (B) of fibrous diopside. The two spectra gives complementary informations, since the relative intensities of each peak are different in the two spectra.

3.5.5 Spettroscopia FTIR

Sulla base dei dati riportati da Omori (1971), lo spettro IR del diopside è caratterizzato da:

- picchi relativi ai modi vibrazionali dei gruppi Si-O_b-Si e Si-O_{nb}, nella regione 1100 - 600 cm^{-1} ;
- picchi relativi ai modi di *bending* dei legami metallo – ossigeno nella regione 600–370 cm^{-1} ;
- picchi relativi ai modi di *bending* dei legami Si-O e ai modi di *stretching* dei legami metallo-ossigeno a frequenze inferiori a 370 cm^{-1} .

Sul campione di riferimento è stato acquisito uno spettro FTIR nella regione 400 – 4000 cm^{-1} : non sono, quindi, visibili le bande relative ai modi di *stretching* dei legami metallo – ossigeno. Lo spettro è caratterizzato dai seguenti picchi (Fig. 3.26B), assegnati sulla base delle indicazioni fornite da Omori (1971):

- due bande intense a 1074 e 965 cm^{-1} , attribuite alle vibrazioni di *stretching* dei legami Si-O_b;

- due bande di media intensità a 922 e 859 cm^{-1} , legate ai modi di *stretching* dei legami Si-O_{nb};
- due bande deboli a 671 e 634 cm^{-1} , attribuite ai modi di *bending* dei legami O_{nb}-Si-O_{nb};
- due bande a 513 (debole) e 457 (intensa) cm^{-1} , legate al *bending* dei legami O_{nb}-Mg-O_{nb};
- una banda a 409 cm^{-1} , attribuita ai modi di *bending* dei legami O_{nb}-Ca-O_{nb}.

3.6 Tremolite

3.6.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche

La tremolite è un anfibolo calcico con formula ideale $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$: nelle vene delle serpentiniti analizzate la tremolite si presenta in genere con abito da prismatico allungato a fibroso ed è spesso associata a carbonati (calcite), che possono assumere abito fibroso (Fig. 3.27). Le fibre di colore bianco, che possono raggiungere lunghezza centimetrica, sono morbide e flessibili; i cristalli con abito prismatico allungato, invece, hanno un aspetto rigido e sono difficilmente distinguibili dal diopside sul campione a mano. Analogamente al diopside fibroso, i cristalli di tremolite, osservati al microscopio ottico dopo una blanda macinazione, mantengono raramente il loro abito fibroso in quanto tendono a fratturarsi perpendicolarmente all'allungamento. Le proprietà ottiche della tremolite sono schematicamente riportate in Fig. 3.28.

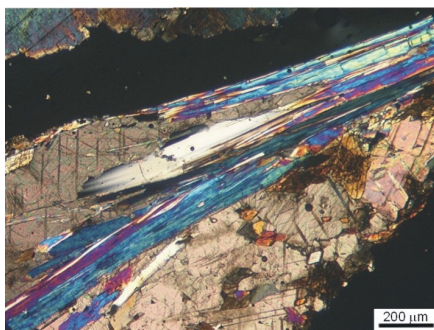


Fig. 3.27 - Tremolite fibrosa usata come campione di riferimento (campione OULX) pol. X. Nella foto è associata a calcite.

Reference sample of fibrous tremolite (sample OULX) XPL. In the microphotograph, fibrous tremolite is associated with calcite.

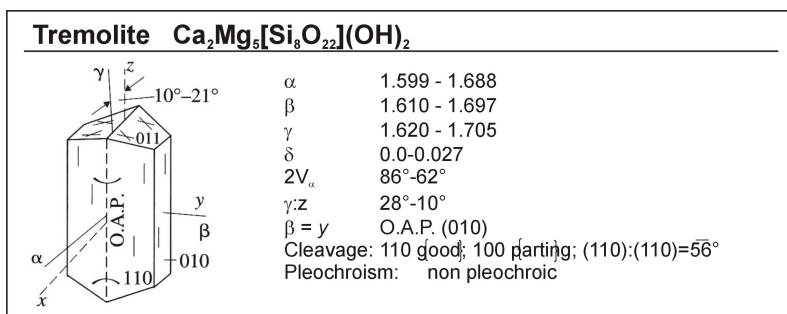


Fig. 3.28 - Proprietà ottiche della tremolite (modificato da Deer et al., 1992).
Optical properties of tremolite (after Deer et al., 1992, modified).

3.6.2 Struttura

La struttura della tremolite è caratterizzata dalla presenza di tetraedri SiO_4 legati tra loro a formare catene di spessore doppio rispetto a quelle dei pirosseni, con composizione Si_4O_{11} . Queste catene sono separate lateralmente da colonne di ottaedri MO_6 , gli ossigeni dei quali formano gli apici delle catene tetraedriche. Nella tremolite i siti M1, M2 ed M3 sono occupati dal Mg, mentre il sito M4 è occupato dal Ca; il sito A è vacante. La tremolite forma una soluzione solida con la Fe-attinolite, il corrispondente termine di Fe. Le sostituzioni del Ca da parte del Na e del Mg da parte dell'Al sono generalmente basse, riflettendo una limitata soluzione solida tra anfiboli calcici e anfiboli alcalini.

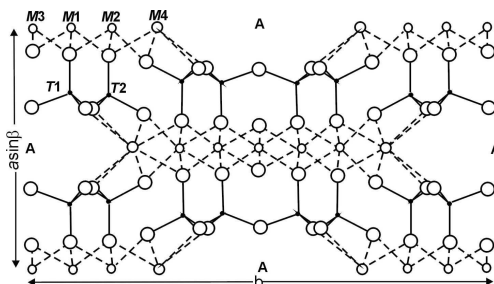


Fig. 3.29 – Proiezione della struttura ideale della tremolite vista lungo l'asse z (modificato da Deer et al., 1992). Idealized projection of the tremolite structure as viewed along the z axis (modified after Deer et al., 1992).

3.6.3 Composizione chimica

I campioni di tremolite fibrosa di riferimento sono stati analizzati al SEM-EDS: i dati grezzi sono stati normalizzati a 23 ossigeni. Le tremoliti analizzate si differenziano tra loro per il rapporto $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe}^{2+})$ (minore nel campione Trlz proveniente da Lanzo) e per la presenza o meno di Na (Tab. 3.4).

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of Tr						
Sample	Trlz	Trlz MU/10572	MU/10572	Oulx	Oulx	Oulx
Analyses	1.2	1.7	1.5	2.1	1.4	1.2
SiO ₂	58.15	58.29	58.32	58.03	58.32	58.70
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	2.57	2.46	1.91	1.63	1.64	1.55
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	23.08	23.29	24.14	24.30	22.12	24.41
CaO	13.82	13.95	13.94	14.32	15.91	13.70
Na ₂ O	0.52	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00
K ₂ O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.13	98.31	98.31	98.29	97.99	98.37
Si	7.955	7.952	7.931	7.899	7.984	7.954
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ²⁺	0.294	0.281	0.217	0.185	0.188	0.176
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	4.703	4.734	4.891	4.928	4.511	4.927
Ca	2.024	2.038	2.030	2.088	2.333	1.988
Na	0.137	0.084	0.000	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tab. 3.4 – Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS) delle tremoliti fibrose di riferimento (Trlz, MU/10572 e OULX). Le analisi sono state normalizzate a 23 ossigeni.

Representative SEM-EDS analyses of reference tremolites (Trlz, MU/10572 and OULX). Chemical analyses were normalised to 23 oxygens.

I dati composizionali proiettati nel diagramma degli anfiboli calcici (Leake, 1978; Leake et al., 1997) cadono tutti nel campo delle tremoliti (Fig. 3.30), confermando la relativa purezza dei campioni esaminati.

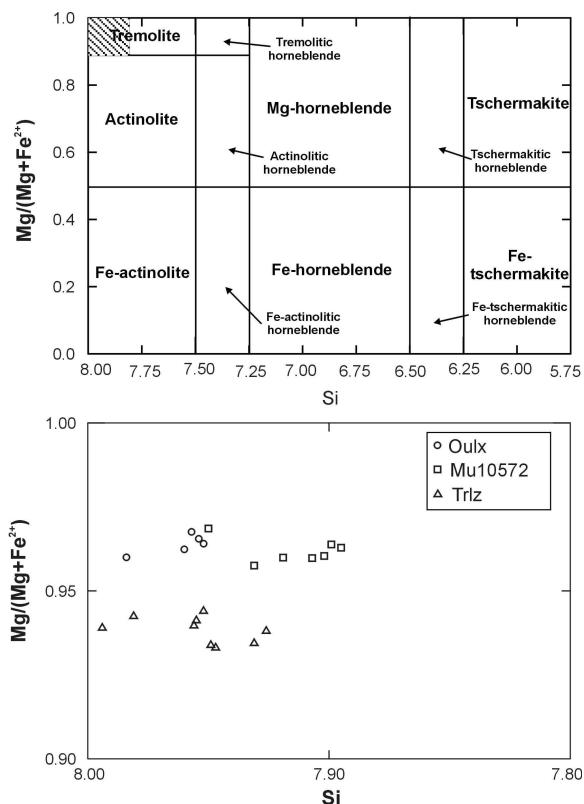


Fig. 3.30 – *In alto*: Diagramma classificativo degli anfiboli calcici [(Ca+Na)_B≥1.34; Na_B<1.67; (Na+K)_A<0.50; Ti<0.50] (Leake, 1978; Leake et al., 1997). *In basso*: Dettaglio del riquadro evidenziato nel diagramma, con i punti analisi relativi alle tremoliti di riferimento.

Above: Classification diagram for the calcic amphiboles [(Ca+Na)_B≥1.34; Na_B<1.67; (Na+K)_A<0.50; Ti<0.50] (Leake, 1978; Leake et al., 1997). **Below:** Detail of the inset, with the point analysis of the tremolite reference sample.

3.6.4 Spettroscopia μ -Raman

Lo spettro Raman della tremolite è stato interpretato da Blaha & Rosasco (1978), Lewis et al. (1996), Bard et al. (1997) e, recentemente, da Rinaudo et al. (2004). In Rinaudo et al. (2004), a differenza dei precedenti lavori, il campione di tremolite è stato prima analizzato in dettaglio tramite XRD, SEM-EDS e TEM-EDS.

Lo spettro Raman della tremolite è caratterizzato (Rinaudo et al., 2004) da:

- modi di *stretching* simmetrici e antisimmetrici dei legami Si-O_b-Si e O-SiO a frequenze superiori a 600 cm⁻¹;
- modi di rotazione dei gruppi SiO₄ e modi di traslazione dei legami metallo-ossigeno a frequenze inferiori a 500 cm⁻¹.

Lo spettro Raman del campione di tremolite proveniente dalla Valle d'Aosta (MU10572) mostra le seguenti bande (Fig. 3.31), assegnate sulla base delle indicazioni di Rinaudo et al. (2004):

- due bande intense a 1062 e 1032 cm^{-1} , che Rinaudo et al. (2004), sulla base dei dati di Lazarev (1972) e Klopogge et al. (2001), assegnano alle vibrazioni di *stretching* antisimmetriche ν_{as} dei legami $\text{Si-O}_b\text{-Si}$;
- una banda intensa a 933 cm^{-1} , attribuita ai modi di *stretching* simmetrici dei legami O-SiO- ;
- una banda molto intensa a 676 cm^{-1} , prodotta dalle vibrazioni di *stretching* simmetrico ν_s dei gruppi $\text{Si-O}_b\text{-Si}$;
- una banda poco intensa a 253 cm^{-1} e due bande molto intense a 234 e 224 cm^{-1} , attribuite alle vibrazioni dei legami O-H-O . L'esistenza di più gruppi O-H-O vibranti a frequenze simili ma non identiche è giustificata, secondo Rinaudo et al. (2004) dalla presenza di due diversi cationi a coordinazione 6 legati ai gruppi OH (Mg e Fe^{2+}) e dalla presenza del Ca con coordinazione 8;
- due bande a 3674 e 3660 cm^{-1} , attribuite ai modi di vibrazione dei gruppi OH.

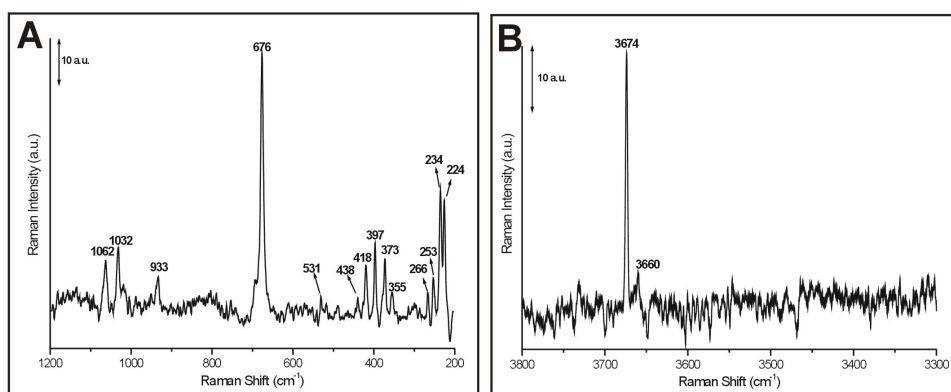


Fig. 3.31 – Spettri μ -Raman della tremolite (campione di riferimento MU10572) negli intervalli di frequenza 200-1200 cm^{-1} (A) e 3300-3800 cm^{-1} (B).

μ -Raman spectra of tremolite reference sample MU10572 in the frequency ranges 200-1200 cm^{-1} (A) and 3300-3800 cm^{-1} (B), respectively.

3.6.5 Spettroscopia FTIR

Sulla base di quanto riportato da Lewis et al. (1996), lo spettro IR della tremolite è caratterizzato da:

- picchi relativi alle vibrazioni di *stretching* dei gruppi OH, nella regione 3800 – 3500 cm^{-1} ;
- picchi relativi ai modi vibrazionali, simmetrici e antisimmetrici, dei gruppi $\text{Si-O}_b\text{-Si}$ e Si-O_{nb} , nella regione 1500-700 cm^{-1} .

Non vengono riportati dati per frequenze inferiori a 700 cm^{-1} dove dovrebbero comparire i picchi relativi alle vibrazioni dei legami metallo – ossigeno.

Gli spettri IR ottenuti sulle tremoliti di riferimento sono pressoché identici in entrambe le regioni e caratterizzate dalle bande seguenti (Fig. 3.32), assegnate sulla base delle indicazioni fornite da Lewis et al. (1996):

- due picchi a 3674 (intenso) e 3660 (debole) cm^{-1} , legati ai modi vibrazionali dei gruppi OH;
- tre picchi a 1102 (intenso), 1067 e 1039 (deboli) cm^{-1} , attribuiti alle vibrazioni di *stretching* antisimmetriche dei legami Si-O-Si ;
- tre picchi a 995 e 951 e 919 (intensi) cm^{-1} , legati ai modi di *stretching* simmetrici dei legami O-SiO- ;

- tre picchi a 756 (intenso), 724 (debole) e 685 (intenso) cm^{-1} ; legati alle vibrazioni simmetriche dei legami Si-O-Si;
- una serie di picchi a 663, 643, 543, 507, 460 e 444 cm^{-1} , di cui manca l'attribuzione, probabilmente legati all'azione combinata delle vibrazioni dei legami metallo – ossigeno e ai modi di *bending* dei gruppi SiO_4 .

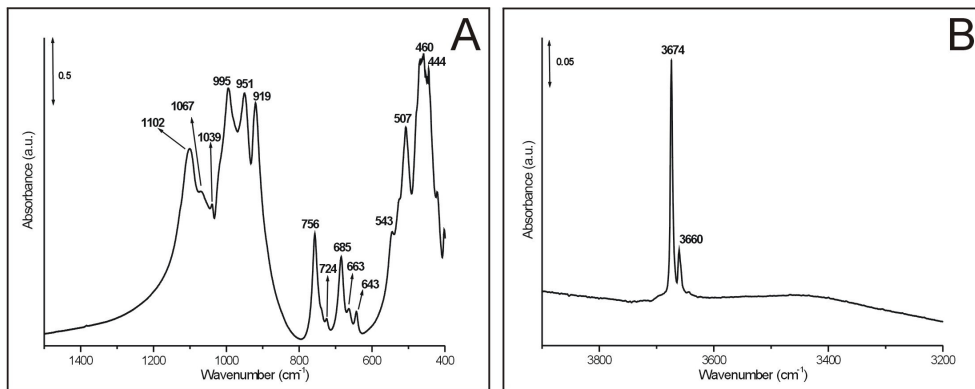


Fig. 3.32 – Spettri FTIR della tremolite (campione di riferimento OULX) nell'intervallo di frequenza 400-1500 cm^{-1} **(A)** e 3200-3900 cm^{-1} **(B)**.

FTIR spectra of the reference tremolite (sample OULX) in the frequency ranges 400-1500 cm^{-1} **(A)** and 3200-3900 cm^{-1} **(B)**, respectively.

3.7 Carlosturanite

3.7.1 Modalità di giacitura e proprietà ottiche

La carlosturanite è un silicato idrato di Mg, Fe, Ti, Mn e Al con abito fibroso, scoperto da Compagnoni et al. (1985) nelle serpentiniti della miniera di Auriol (Sampeyre) in Val Varaita e successivamente individuato in numerose località della Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi (Valli di Viù, Po, Varaita e Maira) da Belluso & Ferraris (1991).

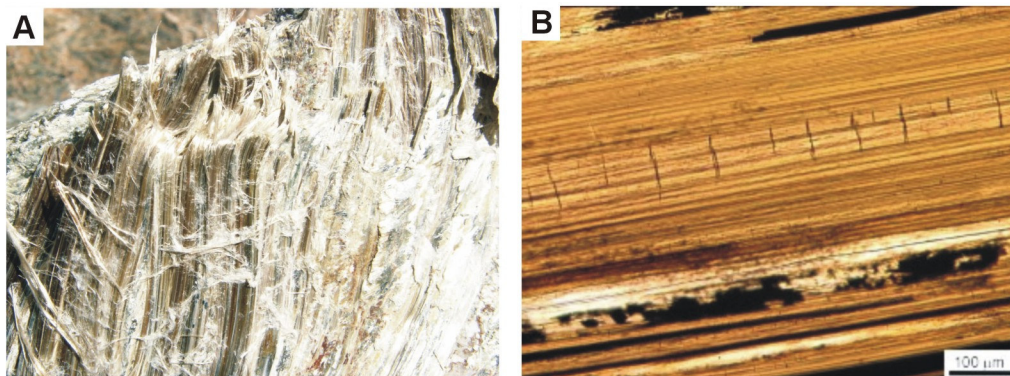


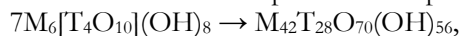
Fig. 3.33 – **A)** Carlosturanite associata a crisotilo a fibra lunga, osservata sul campione a mano. Le fibre sono lunghe circa 10 cm. **B)** Carlosturanite osservata in sezione sottile al microscopio ottico (solo pol.). Si noti la fatturazione perpendicolare all'allungamento.

A) Carlosturanite associated to long fiber chrysotile, as seen on the hand sample. The fibers are 10 cm long. **B)** Carlosturanite as seen under the optical microscope (PPL). Fractures perpendicular to the fiber elongation are evident.

Sul campione a mano la carlosturanite forma fasci di fibre di colore marrone chiaro e rigide che possono raggiungere una lunghezza di decine di centimetri lungo la direzione [001]. Le osservazioni al TEM (Compagnoni et al., 1985; Mellini et al., 1985) mostrano frequenti concrescimenti con diopside fibroso ed una parziale sostituzione da parte di crisotilo e brucite. In sezione sottile la carlosturanite mostra un marcato pleocroismo da marrone a beige chiaro nelle direzioni [010] e [001] rispettivamente; l'estinzione è retta e l'allungamento positivo. Le fibre mostrano un evidente sistema di sfaldatura [001] ed un sistema di frattura perpendicolare all'allungamento. La birifrangenza è bassa, talvolta con colori anomali di interferenza ed il segno ottico è positivo (da pseudouniassica a biassica con angolo $2V\gamma$ basso). In sezione sottile la carlosturanite è molto simile alla balangeroite, da cui si distingue per il minore rilievo, il pleocroismo meno intenso ed il segno di allungamento positivo.

3.7.2 Struttura

La struttura della carlosturanite è strettamente correlata a quella dei serpentini (Mellini et al., 1985), dalla quale si differenzia per la presenza di filari infiniti di vacanze nello strato tetraedrico. Più in dettaglio, la struttura della carlosturanite si ottiene mantenendo lo strato ottaedrico dei serpentini ma introducendo vacanze ordinate nello strato tetraedrico; gruppi OH e/o molecole d'H₂O sostituiscono gli atomi di O nelle posizioni ora legate ad un solo atomo di Si. Ciò si traduce in una sostituzione di un settimo dei gruppi [Si₂O₇]⁶⁻ da parte di gruppi [(OH)₆H₂O]⁶⁻. Partendo dalla cella elementare del serpentino moltiplicata 7 volte:



la sostituzione di 12 ossidrili e di due molecole di H₂O da parte di atomi di O e l'eliminazione di 4 atomi T porta alla formula chimica ideale:



dove M = (Mg,Fe,Ti,Mn,Cr,□) e T = (Si,Al).

Secondo il modello di struttura proposto da Mellini et al. (1985), la carlosturanite non sarebbe quindi un fillosilicato ma un silicato a catene multiple, costituito da uno strato ottaedrico continuo e da uno strato tetraedrico interrotto ogni tre catene di tetraedri SiO₄. La carlosturanite rappresenta quindi, un nuovo modo di superare la differenza dimensionale tra gli strati tetraedrico ed ottaedrico.

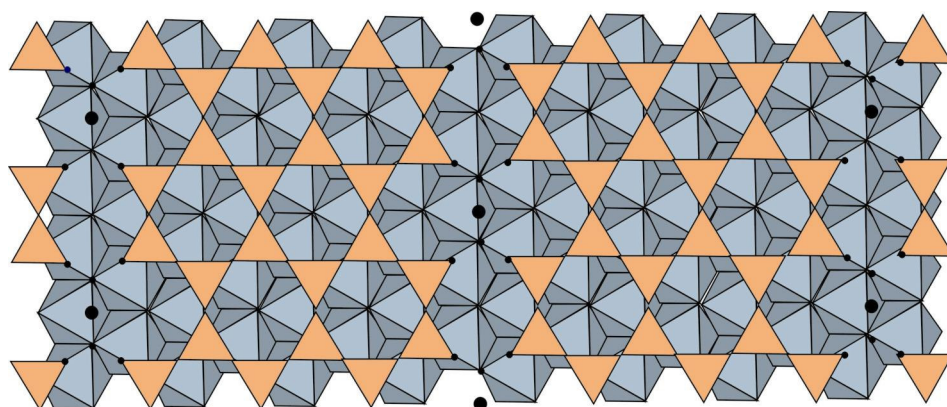
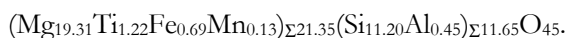


Fig. 3.34 – Modello di struttura della carlosturanite (Mellini et al., 1985). I cerchi piccoli rappresentano gli ossidrili, quelli grandi molecole d'H₂O.

Structural model of carlosturanite (Mellini et al., 1985). Small filled circles are hydroxyl anions, large filled circles are water molecules.

3.7.3 Composizione chimica

I pochi campioni di carlosturanite provenienti dalla Val di Viù sono stati analizzati tramite SEM-EDS; i dati grezzi sono stati normalizzati a 33 cationi e 63 ossigeni (Compagnoni et al., 1985; Belluso & Ferraris, 1991). I dati ottenuti (Tab. 3.5) sono in accordo con quelli di Compagnoni et al. (1985) e Belluso & Ferraris (1991): la quantità di Ti è leggermente superiore rispetto alla media delle analisi riportata in Belluso & Ferraris (1991), mentre il Fe è leggermente inferiore. Sulla base di 45 O per unità di formula (Belluso & Ferraris, 1991), la formula cristallografica risultante è:



REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of Cst						
Sample	OF2864	OF2864	OF2864	OF2864	OF2864	OF2864
Analyses	1.1	1.3	1.5	3.1	3.3	6.1
SiO ₂	34.62	35.52	34.71	33.99	33.84	34.35
TiO ₂	5.20	4.65	5.40	5.37	5.35	5.28
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	1.22	1.50	0.90	0.94	0.94	1.14
FeO	3.08	0.78	2.49	2.57	2.90	2.57
MnO	0.50	0.51	0.55	0.40	0.56	0.43
MgO	40.32	39.25	40.61	41.29	40.33	40.74
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.81	100.04	100.52	100.45	99.64	100.37
Si	11.113	11.488	11.155	10.895	10.976	11.039
Ti	1.255	1.131	1.304	1.294	1.304	1.276
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.461	0.572	0.341	0.356	0.360	0.432
Fe ₃	0.744	0.750	0.601	0.619	0.709	0.621
Fe ₂	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mn	0.135	0.140	0.151	0.110	0.153	0.117
Mg	19.293	18.921	19.448	19.727	19.497	19.515
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tab. 3.5 – Analisi chimiche (SEM-EDS) rappresentative della carlosturanite (OF2864). Le analisi sono state normalizzate a 33 cationi e 63 ossigeni.

Representative SEM-EDS analyses of carlosturanite (OF2864). Chemical analyses were normalised to 33 cations and 63 oxygens.

3.7.4 Spettroscopia μ -Raman

Lo spettro Raman della carlosturanite (Fig. 3.35) è piuttosto complesso e la sua interpretazione non è stata completata. Dal confronto con gli spettri Raman ottenuti sui minerali del gruppo del serpentino (cfr. § 3.3.6), la cui struttura è per molti versi assimilabile, si può tentativamente affermare che:

- i picchi a 238–248 cm⁻¹ sono legati alle vibrazioni dei gruppi O-H-O;
- il picco a 369 cm⁻¹ potrebbe essere legato alle vibrazioni simmetriche dei legami Mg-OH (Kloprogge et al., 1999);
- il picco a 391 cm⁻¹ può essere assegnato alle vibrazioni di *stretching* dei gruppi SiO₄;
- il picco a 453 cm⁻¹ potrebbe essere legato ai modi di traslazione dei gruppi Mg-OH. Questo picco è in realtà piuttosto ampio e potrebbe nascondere anche i modi di traslazione dei legami cationi VI-OH;
- i picchi a 695 e 1045 cm⁻¹ possono essere assegnati ai modi di *stretching* simmetrici e antisimmetrici dei legami Si-O_b-Si;

- la banda ampia centrata attorno a 882 cm^{-1} potrebbe essere legata alle vibrazioni dei legami $\text{Fe}^{3+}\text{Al-OH}$ e MgAl-OH , in accordo con i dati IR riportati da Farmer (1974);
 - nella regione di vibrazione dei legami OH compaiono due picchi a 3686 e 3696 cm^{-1} .
- Rimangono ancora da interpretare numerosi picchi, anche molto intensi, che sono probabilmente legati alla complessità chimica e strutturale della carlosturanite.

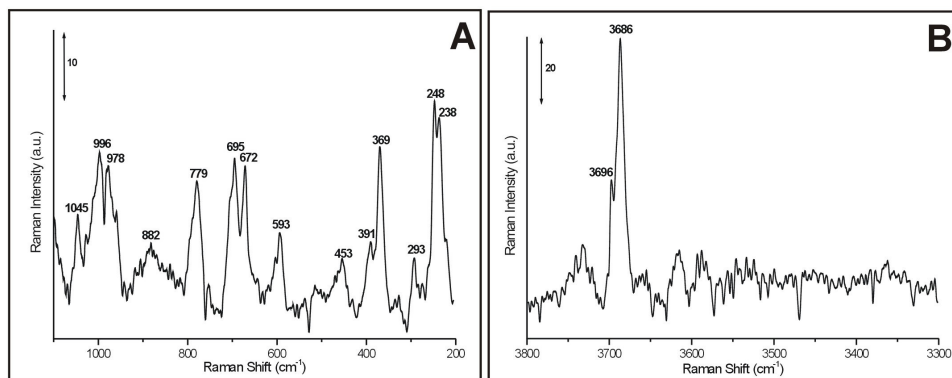


Fig. 3.35 – Spettri μ -Raman della carlosturanite (OF2864) nell'intervallo di frequenza $200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (A) e $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (B).

μ -Raman spectra of carlosturanite (OF2864) in the frequency range $200\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (A) and $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (B), respectively.

3.7.5 Spettroscopia ATR

Lo spettro ATR della carlosturanite è riportato in Fig. 3.36. Nell'intervallo di frequenza $500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.36A), dove compaiono i modi di vibrazione del *bulk*, compaiono picchi a 555 , 601 , 625 , 700 , 728 , 763 , 793 , 912 , 970 e 1084 cm^{-1} . Nell'intervallo $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.36B), lo spettro ATR della carlosturanite appare più complesso rispetto allo spettro Raman, presentando picchi a 3522 , 3583 , 3615 e 3680 cm^{-1} ed una banda molto ampia attorno a 3365 cm^{-1} .

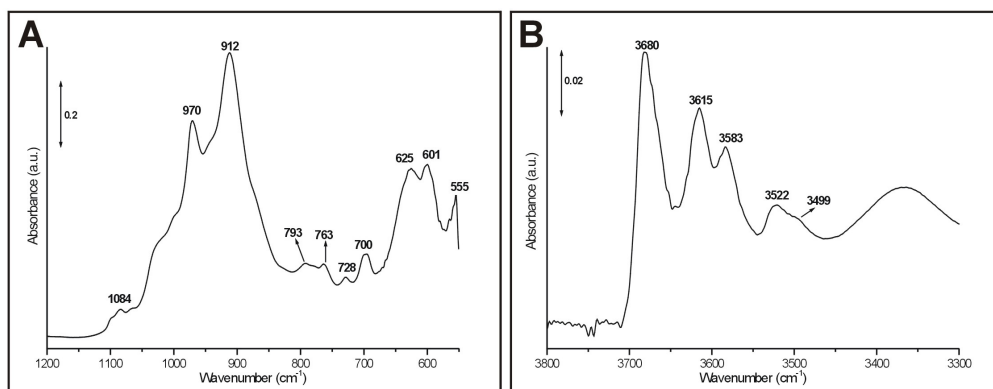


Fig. 3.36 – Spettri ATR della carlosturanite (campione di riferimento OF2864) negli intervalli di frequenza $500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (A) e $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (B).

ATR spectra of the reference carlosturanite (sample OF2864) in the frequency ranges $500\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ (A) and $3300\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ (B), respectively.

Capitolo 4

Studio petrologico delle serpentiniti

Abstract

Petrologic study of serpentinites

Even if the ultramafic system is chemically relatively simple, serpentinites are often difficult to interpret petrologically. They are, in fact, characterized by a great variety of microstructures that reflect different P-T-fluid-strain conditions of formation; furthermore, their parageneses are often difficult to identify only by means of the optical microscope because the serpentine minerals have very similar optical properties, and are often very fine-grained and/or sub-microscopically intergrown. For this reasons, in addition to the polarizing microscope, different analytical techniques have been used in the past to identify the serpentinite minerals: among them, the X-ray powder diffraction (XRPD) technique, the infrared spectroscopy (IR) and the Electron MicroProbe Analyzer (EMPA) or Scanning Electron Microscope with Energy Dispersion System (SEM-EDS). Among the conventional techniques used to identify the serpentine minerals without losing microstructural information, the only Transmission Electron Microscopy with EDS (TEM-EDS) gives unambiguous results: however, sample preparation is not simple and time-consuming, and the interpretation of the electron diffraction patterns not easy. Recently, it has been demonstrated (Rinaudo et al., 2003; Groppo et al., 2006 and § 3.3.6) that micro-Raman (μ -Raman) spectroscopy is a reliable and simple method to distinguish the three serpentine minerals. As a consequence, μ -Raman spectroscopy has been used as a routine technique complementary to the optical and electron microscopy for the mineralogic and petrologic characterization of the serpentinites.

Serpentinites are involved in three different **processes**: the serpentinization, the replacement/recrystallization and the deserpentinization processes. The first one consists in the hydration of the peridotitic protolith with the consequent crystallization of serpentine minerals at the expenses of the anhydrous minerals. Serpentinization reactions generally occur at low or very low oxygen fugacity conditions. Serpentinites formed through this process are generally characterized by a mesh or hourglass microstructure. Serpentinites generated from the recrystallization/replacement process show interpenetrating or interlocking microstructures, derived from the pervasive recrystallization of serpentine minerals in the matrix. The deserpentinization process consists in the dehydration of serpentine minerals to give less hydrous or anhydrous minerals.

In the Lanzo Massif and in the Piemonte Zone, the ultramafic rocks reflect different serpentinization degrees of the peridotitic protolith and are characterized by different **microstructures**: they can either preserve several relics of the peridotitic paragenesis or be completely recrystallized. The less recrystallized serpentinites generally show a mesh structure mainly consisting of lizardite (Lz) and, occasionally, Fe-antigorite. Orthopyroxene is replaced by bastite pseudomorphs consisting of Lz, antigorite (Atg) or aggregates of fine-grained diopside (Di). Clinopyroxene is generally preserved, or partially replaced by metamorphic Di, olivine (Ol) + Ti-clinohumite (Ti-chum) or Atg + tremolite (Tr) oriented aggregates. Peridotitic spinel is replaced by magnetite (Mt) at the core and Mg-chlorite at the rim. The

most recrystallized serpentinites generally show an interpenetrating or interlocking microstructure consisting of Atg.

In the **serpentine matrix**, the evidence of the prograde alpine metamorphism is scanty and mainly consists of prismatic balangeroite (Bal). The prograde nature of this mineral has been inferred from microstructural observations, such as the presence of peak metamorphic Ol which statically overgrows Bal. This is in agreement with the occurrence, within prismatic Bal, of small FeNi-alloys and Atg inclusions, suggesting that Bal formed in the Atg stability field during the high pressure prograde metamorphic event, under low oxygen fugacity conditions. In the Internal Piemonte Zone, the eclogite-facies peak metamorphic paragenesis consists of Ol + Ti-chum + Di + Atg + Mg-chlorite. The post-climactic retrograde metamorphic event under greenschist facies conditions is responsible for the late development of Atg, Di, Tr and brucite. Opaque minerals are quite abundant in the analyzed serpentinites, and consist of native metals (FeNi alloys and iron), oxides (Mt) and sulfides (pentlandite, heazlewoodite and pyrrhotite). FeNi-alloys are generally constrained to serpentinites with numerous relics of the peridotitic protolith, their formation being controlled by the serpentinization degree.

Most of the analyzed serpentinites are crosscut by **metamorphic veins**, which give informations about the P-T metamorphic conditions, the nature of the metamorphic fluids, and their genetic deformation mechanisms. Five different generations of metamorphic veins have been recognized and most of them include fibrous minerals. Fibrous veins may form by two different and opposing mechanisms: the one envisages the mineral growth after the opening of a fracture, whereas the other envisages the development of the fibrous veins by replacement in the absence of fracturing. The growth of fibrous minerals inside a fracture is also known as “crack-seal” mechanism: according to this hypothesis, the veins form by incremental opening or cracking events. After each cracking event, the narrow fracture is sealed with the vein forming material. On the contrary, the essence of the “vein growth without fracturing” is the dissolution of matter at certain sites and its precipitation elsewhere: this process is also called “dissolution-precipitation creep” and involves transport of material from one site to another by diffusional mass transfer in a grain boundary fluid.

The first generation of metamorphic veins consists of fibrous Bal + Ctl + Mt + FeNi-alloys and is limited to the serpentinized rim of the Lanzo Ultramafic Massif. These veins are often deformed and folded. Fibrous Bal, associated to FeNi-alloys, is partly replaced by long fiber chrysotile and is statically overgrown by peak metamorphic olivine, thus suggesting that type 1 veins formed during high pressure prograde metamorphic event, under reducing conditions.

The second vein generation consists of Ol + Ti-chum + Di + Atg + Mg-Chl + Mt and is widespread all over the Internal Piemonte Zone. Metamorphic Ol has a Fe-richer composition than the peridotitic one, while Di contains very small amount of Fe. Atg generally occurs as coarse grained, idioblastic flakes and contains about 1-2 wt% of FeO. Both Di and Ti-chum may occur with a fibrous habit. According to the thermobarometric estimates derived from the associated rocks, these veins formed at P = 15-16 kbar and T = 500-550°C.

The third vein generation consists of fibrous Atg + Di and is ubiquitous in both the External and the Internal Piemonte Zone. These veins often show a banded structure parallel to the vein selvages; Di is idioblastic and concentrated in the centre of the vein. Type 3 Atg contains less Fe and Al than peak metamorphic, type 2 Atg, probably reflecting different exchange equilibria with chlorite. The experimentally determined $m = 17$ value of the fibrous antigorite and the thermobarometric estimates, get from the associated basic and rodingitic rocks, suggest that these veins formed under greenschist facies conditions at T = 350-400°C and P = 3-6 kbar, prior to the development of the chrysotile asbestos veins. The vein growth

without fracturing is the most probable mechanism for the development of fibrous Atg, as suggested by the absence of microstructures clearly related to cracking events.

The fourth vein generation consists of Ctl and Mt. These veins are particularly abundant in the northern portion of the Lanzo Massif, where they were exploited in the Balangero asbestos mine. Ctl fibers may be oriented either perpendicular or parallel to the vein selvages. Ctl shows a variable chemical composition, which probably reflects the local bulk rock composition: its Al_2O_3 and FeO contents range from less than 1.0 wt% up to 4.5-5.0 wt% and from less than 1.0 wt% up to 3.0-4.0 wt%. Also the Ni content may be relatively high. Small and discontinuous Lz veins are probably coeval with type 4 Ctl veins. The preferential growth of Ctl instead of Lz is controlled by the nucleation and growth environment: in particular, Ctl crystallization is favoured by a high porosity, a modest supersaturation and a growth from fluid.

The last vein generation consists of Tr + calcite (Cc) and mainly occurs in the small serpentinite outcrops embedded in calcschists of the External Piemonte Zone. The development of tremolite is probably controlled by the fluid composition, i.e. the presence of CO_2 and the $\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ vs μSiO_2 ratio. Other vein types, more rare and discontinuous, consist of carlosturanite + Mt (+Atg?), Br + Mt, andraditic Grt, chalcedony + Cc and fine grained carbonates.

Since most of the reactions in the CMASH system are only temperature dependent, the pressure is poorly constrained. Nevertheless, textural relationships between different vein generations, TEM informations such as the antigorite m parameter, and the thermobarometric data deriving from the associated basic and rodingitic rocks, allow to reconstruct a clockwise **P-T path** similar to those inferred for other Piemonte Zone meta-ophiolites. Type 1 veins developed during the prograde high pressure metamorphism; type 2 veins formed at peak metamorphic conditions. The other three vein generations developed during the retrograde history of the serpentinites. The thermodynamic approach (pseudosections), applied to the ultramafic system, allowed to conclude that: i) the bulk rock composition affects the stability of each paragenesis. In particular, the $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ ratio is responsible for the development of either Di or Tr; ii) the knowledge of the oxygen fugacity is critical for the modelling of the stable paragenesis; iii) at given pressure and temperature the $f\text{O}_2$ may be estimated from the opaque mineral assemblage, giving in mind that, even in the same metamorphic event, the $f\text{O}_2$ may change as a function of the serpentinitization degree; iv) the extension of the magnetite stability field is a function of the $f\text{O}_2$ conditions; v) the $f\text{O}_2$ also influences the chemical composition of the mineral phases: e.g. at a given pressure and temperature, the Fe content of Atg is a function of the $f\text{O}_2$; vi) the H_2O and CO_2 activities influence the development of either Di or Tr.

The metamorphic veins recognised in the serpentinites also give informations on the nature of the fluid present during the different metamorphic events. These fluids were probably extremely reducing during the prograde Alpine metamorphism.

Résumé

Étude pétrologique des serpentinites

Bien que le système ultramafique soit relativement simple, les serpentinites sont souvent difficiles à interpréter d'un point de vue pétrologique. Elles montrent en effet une grande variété de microstructures qui reflètent différentes conditions P-T de formation aussi bien que différentes conditions de contrainte et d'activité des fluides. Aussi, leur paragenèse est souvent difficile à identifier à l'aide du microscope pétrographique seul, car les minéraux du groupe des serpentines ont des propriétés optiques très voisines et sont souvent à grain très fin et/ou en

cristaux sub-microscopiques interpénétrés. Pour ces raisons, en plus du microscope polarisant, différentes techniques ont été utilisées pour l'identification des minéraux des serpentinites, entre autres la diffraction des rayons X sur poudres (XRPD), la spectroscopie infrarouge (IR), la microsonde électronique (EMPA) ou le microscope électronique à balayage flanqué d'un analyseur à dispersion d'énergie (SEM-EDS). Parmi les techniques traditionnelles qu'on utilise pour identifier les minéraux du groupe des serpentines sans perdre l'information structurale, seule la microscopie électronique à transmission complétée par analyse EDS donne des résultats qui ne soient pas ambigus. Toutefois, la préparation de l'échantillon est délicate et prend beaucoup de temps. L'interprétation des diagrammes de diffraction électronique n'est pas toujours facile. On a démontré récemment (Rinaudo et al., 2003 ; Groppo et al., 2005b et § 3.3.6) que la microspectroscopie Raman (μ -Raman) est une méthode simple et fiable pour différencier les trois minéraux des serpentines. On peut l'utiliser comme technique de routine complémentaire des microscopies optique et électronique pour caractériser les serpentinites du point de vue de la minéralogie et de la pétrologie.

Les serpentinites enregistrent en général trois types des phénomènes pétrologiques : la serpentinitisation, le remplacement/re cristallisation et la désertinitisation. La serpentinitisation consiste en l'hydratation du protolithe péridotitique et la cristallisation de minéraux du groupe des serpentines aux dépens des minéraux anhydres. Les réactions de serpentinitisation se produisent en général sous des fugacités d'oxygène faibles ou très faibles. Les serpentinites qui se forment par serpentinitisation montrent en général une microstructure à mailles ou « en sablier », tandis que les serpentinites qui se forment par recristallisation/remplacement montrent de microstructures d'interpénétration ou enchevêtrées issues de la recristallisation pervasive de la serpentine dans la matrice. La désertinitisation correspond à la déshydratation des minéraux serpentiniteux, avec formation de minéraux moins hydratés, ou anhydres.

Dans le Massif de Lanzo et la Zone Piémontaise, les ultramafites montrent différents degrés de serpentinitisation du protolithe péridotitique et des microstructures différentes, pouvant conserver des reliques abondantes de la paragenèse péridotitique primaire, ou bien être complètement recristallisées. Les serpentinites moins recristallisées montrent, en général, une structure à mailles de lizardite (Lz) et parfois d'antigorite ferrifère. L'orthopyroxène est remplacé par des pseudomorphoses bastitiques formées de Lz, antigorite (Atg) et diopside (Di) à grain fin. Le clinopyroxène de la péridotite est en général préservé, ou remplacé partiellement par du Di métamorphique, de l'olivine (Ol) + Ti-clinohumite (Ti-chum), ou par des agrégats orientés de Atg + trémolite (Tr). Le spinelle de la péridotite est remplacé par de la magnétite (au coeur) et de la chlorite magnésienne en bordure. Les serpentinites les plus recristallisées montrent en général une microstructure enchevêtrée d'Atg.

Dans les serpentinites, les traces de l'évolution métamorphique prograde sont rares et représentées surtout par la balangéroïte prismatique. Qu'il s'agisse d'un minéral prograde est évident, au microscope, à cause de la présence d'Ol formée au pic métamorphique qui croît aux dépens de la balangéroïte et qui n'est pas déformée. Cette attribution s'accorde avec la présence, dans la Blg prismatique, de petites inclusions d'alliages Fe-Ni et d'Atg. Ceci suggère que la Blg se soit formée pendant la phase prograde du métamorphisme de haute pression, dans le champ de stabilité de l'Atg sous de basses fugacités d'oxygène. Dans la Zone Piémontaise Interne, la paragenèse formée au pic métamorphique dans le faciès éclogite est représentée par Ol + Ti-chum + Di + Atg + Mg-chlorite. L'évolution métamorphique suivante s'est faite sous des conditions P-T du faciès schistes verts, produisant le développement tardif de Atg, Di, Tr et brucite. Les minéraux opaques sont abondants dans les serpentinites analysées et sont représentés par des métaux natifs (Fe et alliages Fe-Ni), des oxydes (Mt) et des sulfures (pentlandite, heazlewoodite, et pyrrhotite). Les alliages Fe-Ni sont

en général cantonnés aux serpentinites où les reliques du protolithe péridotitique sont encore abondantes, leur formation paraissant contrôlée par le degré de serpentinitisation.

La plupart des serpentinites analysées sont traversées par des veines métamorphiques. Leur étude est susceptible de donner des informations importantes sur les conditions P-T pendant le métamorphisme, la nature des fluides métamorphiques et les mécanismes de déformation responsables de leur formation. Cinq générations de veines métamorphiques ont été identifiées, la plupart d'entre elles incluant dans leur paragenèse des minéraux fibreux. Les veines fibreuses peuvent être formées par deux mécanismes différents. Dans le premier cas la croissance des minéraux se produit après l'ouverture d'une fracture, tandis que dans le second le développement des veines fibreuses se fait par remplacement sans fracturation préalable. La croissance de minéraux fibreux dans une fracture peut s'effectuer selon le mécanisme « crack-seal », pour lequel les veines sont censées se former par la répétition de multiples événements d'ouverture réduite, chaque mince fracture qui s'ouvre étant cicatrisée par la cristallisation de matière minérale au fur et à mesure de l'ouverture. Au contraire, dans le mécanisme de « croissance sans fracturation », la dissolution de matière en certains sites est accompagnée par la précipitation dans d'autres sites, le transport de matière se faisant par le biais d'un fluide intergranulaire (dissolution-précipitation creep).

La première génération de veines métamorphiques est celle à Blg fibreuse + Ctl + Mt + alliages Fe-Ni qu'on trouve seulement dans la bordure serpentinisée du Massif de Lanzo et qui est souvent déformée et plissée. La Blg fibreuse avec alliages Fe-Ni est partiellement remplacée par du chrysotile à fibres longues et de l'olivine non déformée qui se forme au pic métamorphique. Ces observations texturales suggèrent que les veines de type 1 se sont formées sous des conditions réductrices pendant l'évolution prograde de haute pression.

La deuxième génération de veines est à Ol+ Ti-chum+Di+Atg+Mg-Chl+Mt; On la trouve un peu partout dans la Zone Piémontaise Interne. L'Ol métamorphique montre une composition plus riche en fer que l'Ol des péridotites mais le Di est presque dépourvu de Fe. L'Atg est présente en grandes plaques idioblastiques qui montrent de teneurs en FeO de 1-2 poids %, tandis que le Di et la Ti-chum sont souvent présents en fibres. Les estimations thermobarométriques sur les roches associées aux serpentinites indiquent que les veines de Type 2 se sont formées à P=15-16 kbar et T=500-550°C.

La troisième génération est représentée par les veines à Atg fibreuse + Di qui sont ubiquistes dans la Zone Piémontaise Interne et dans la Zone Externe. Ces veines montrent souvent une structure rubanée parallèle à la bordure de la veine. Le Di est idioblastique et se concentre au coeur des veines. L'Atg de Type 3 montre des teneurs de Fe et Al plus basses que dans l'Atg de type 2, probablement liées à différentes réactions d'échange avec la chlorite. La valeur du paramètre m obtenu expérimentalement ($m=17$) pour l'Atg fibreuse et les estimations thermobarométriques obtenues sur les roches basiques et les rodingites associées montrent que les veines de type 3 se sont formées dans des conditions du faciès schistes verts (T=350-450°C et P=3-6 kbar) antérieurement à la formation des veines à asbeste chrysotile. La croissance sans fracturation est le mécanisme le plus probable pour la formation de l'Atg fibreuse, comme le suggère l'absence de microstructures signant des phénomènes de fracturation.

La quatrième génération de veines est à Ctl + Mt. Ces veines sont particulièrement abondantes dans la partie septentrionale du Massif de Lanzo, où elles étaient jadis exploitées dans la mine d'asbeste de Balangero. Les fibres de Ctl dans ces veines sont orientées soit normalement soit parallèlement à la bordure de la veine. Le Ctl montre une composition variable, qui suit probablement la composition chimique de la roche hôte, avec des teneurs en Al₂O₃ et FeO qui vont respectivement de moins de 1.0 % jusqu'à 4-5%, et de moins de 1.0% jusqu'à 3-4%. Les petites veines à Lz sont probablement contemporaines des veines de type 4. La croissance de Ctl à la place de Lz est contrôlée par la nature du milieu dans lequel la

nucléation et la croissance se font. En particulier, la cristallisation de Ctl est favorisée par une porosité élevée, une sursaturation limitée et la présence de fluide.

La dernière génération de veines est représentée par des veines à Tr + calcite (Cc) dans les serpentinites emballées dans le Schistes Lustrés de la Zone Piémontaise Externe. Leur développement est probablement contrôlé par la composition du fluide métamorphique, c'est à dire par la présence de CO₂ et d'un haut rapport $m(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ sur $m(\text{SiO}_2)$. D'autres types de veines tardives, certes moins fréquentes, sont constituées de carlosturanite + Mt (+Atg?), de Br + Mt, de calcédoine + Cc, de grenat andradite, ou bien de carbonates à grain fin.

Comme la plupart des réactions dans le système CMASH dépendent essentiellement de la température, la pression de formation des veines dans les serpentinites n'est connue qu'imparfaitement. Toutefois, les relations texturales entre les différentes générations de veines, les informations obtenues par les études au TEM (tel que le paramètre m de l'Atg), et les données thermobarométriques sur les roches basiques et les rödingites associées aux serpentinites conduisent à établir pour ces roches un chemin P-T horaire cohérent avec les chemins déterminés à partir des autres lithologies de la Zone Piémontaise. Au total, les veines de type 1 se sont formées pendant le chemin prograde de haute pression, les veines de type 2 pendant le pic métamorphique, tandis que les générations suivantes se sont formées pendant le chemin de décompression rétrograde.

L'application d'une approche thermodynamique (méthode des pseudo sections) à l'étude de l'évolution métamorphique dans les serpentinites a permis de montrer que: i) la composition globale de la roche contrôle la stabilité des paragenèses. En particulier, i) les variations du rapport $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ contrôlent l'apparition du Di ou de la Tr; ii) une connaissance de la fugacité d'oxygène est indispensable pour modéliser la paragenèse stable; iii) à des pressions et températures données, la $f\text{O}_2$ peut être estimée à partir de l'association des minéraux opaques, gardant toutefois à l'esprit que la $f\text{O}_2$ peut changer pendant le même stade métamorphique en fonction du degré de serpentinitisation; iv) l'ampleur du champ de stabilité de la Mt est fonction de la $f\text{O}_2$; v) ce même paramètre contrôle aussi la composition chimique des phases minérales: par exemple, à une température et pression données, le teneur de Fe dans l'Atg est fonction de la $f\text{O}_2$; vi) les activités de l'eau et de la CO₂ contrôlent la formation de Di ou de Tr.

4.1 Introduzione

Anche se il sistema ultramafico è chimicamente relativamente semplice – può essere interamente descritto con il sistema MASH (O’Hanley et al., 1989) – le serpentiniti sono spesso difficili da interpretare dal punto di vista petrologico. Esse sono infatti caratterizzate da una grande varietà di microstrutture (Wicks & Whittaker, 1975; Wicks & Whittaker, 1977; Wicks & Plant, 1979, Wicks & O’Hanley, 1988) che riflettono differenti condizioni di pressione e temperatura, diversi tipi di fluidi e differenti gradi di deformazione. Inoltre, le paragenesi delle serpentiniti sono spesso difficili da identificare tramite la sola microscopia ottica per i seguenti motivi: i) i minerali del gruppo del serpentino hanno proprietà ottiche molto simili; ii) le serpentiniti sono spesso a grana fine; iii) i serpentini sono spesso concresciuti a scala sub-microscopica, soprattutto quando hanno abito fibroso, come nelle vene.

Per queste ragioni, oltre alla microscopia ottica in luce polarizzata, numerose tecniche analitiche sono state utilizzate in passato per identificare i minerali del gruppo del serpentino. La diffrazione a raggi X per polveri (XRPD) è stata più volte utilizzata con successo (Whittaker & Zussman, 1956; Wicks & O’Hanley, 1988): tuttavia, ad eccezione della micro-diffrazione (Wicks & Zussmann, 1975), l’XRPD richiede la macinazione del campione, e distrugge quindi le originarie relazioni microstrutturali tra le diverse fasi mineralogiche. Anche la spettroscopia infrarosso (IR) è stata molto utilizzata in passato, in quanto lizardite, crisotilo e antigorite sono caratterizzati da spettri IR significativamente differenti (Brindley & Zussman, 1959; Heller-Kallai et al., 1975; Yariv & Heller-Hallai, 1975; Uehara & Shirozu, 1975; Serna et al., 1977; Golightly & Arancibia, 1979; Serna et al., 1979; Velde, 1980; Velde & Martinez, 1981; Kubicki et al., 1993; Viti, 1995; Viti & Mellini, 1996, 1997). Anche questa tecnica come l’XRPD, tuttavia, richiede la macinazione del campione.

Le analisi in microsonda elettronica (EMPA) o SEM-EDS non sono generalmente sufficienti per distinguere i serpentini, per i motivi già discussi in precedenza (cfr. § 3.3.4). Tra le tecniche convenzionali usate per identificare i minerali del gruppo del serpentino senza perdere le informazioni microstrutturali, soltanto la microscopia elettronica in trasmissione con associata microanalisi (TEM-EDS) fornisce risultati non ambigui, ma la preparazione del campione è piuttosto complicata e l’interpretazione degli spettri di diffrazione non è semplice.

È stato, invece, dimostrato (cfr. § 3.3.6) che la microspettroscopia Raman consente di riconoscere rapidamente e con certezza crisotilo, lizardite e antigorite. La micro-spettroscopia Raman è stata, quindi, utilizzata come tecnica complementare alla microscopia ottica ed elettronica (SEM-EDS), rivelandosi come un metodo nuovo, rapido e preciso per la caratterizzazione petrologica delle serpentiniti, consentendo il riconoscimento di ciascun minerale del gruppo, ed associando le informazioni microstrutturali e composizionali (Grosso et al., 2006).

La dettagliata caratterizzazione minero-petrografica e petrologica delle vene e delle serpentiniti incassanti svolta nell’ambito di questo lavoro, ha consentito il riconoscimento di differenti paragenesi corrispondenti a diversi momenti della storia evolutiva delle serpentiniti. In questo capitolo verranno, quindi, descritte in dettaglio le microstrutture e le paragenesi riconosciute nelle serpentiniti esaminate: verranno dapprima presi in considerazione i processi di serpentinitizzazione e i meccanismi di formazione delle vene e verranno poi esaminate le caratteristiche della matrice e delle vene metamorfiche. Si dimostrerà, infine, come l’analisi delle relazioni microstrutturali tra le diverse generazioni di vene metamorfiche, le informazioni derivanti dallo studio petrologico delle serpentiniti, e i dati raccolti al SEM-EDS e al TEM consentano di ricostruire una traiettoria P-T per le serpentiniti della zona Piemontese.

4.2 Processi di serpentinizzazione, sostituzione/ricristallizzazione e deserpentinizzazione

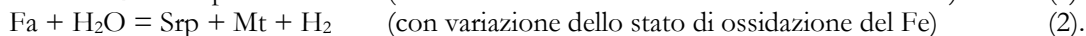
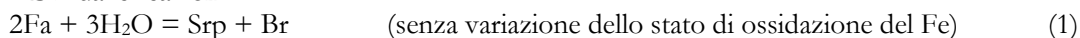
Le serpentiniti possono formarsi o essere coinvolte in tre processi diversi, che danno origine a differenti strutture e paragenesi. Essi sono: il processo di serpentinizzazione, il processo di ricristallizzazione e/o sostituzione ed il processo di deserpentinizzazione (O'Hanley, 1996).

4.2.1 Serpentinizzazione

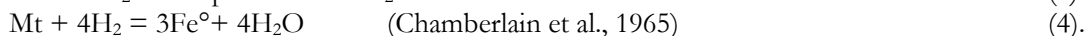
La serpentinizzazione è il processo di idratazione della peridotite con conseguente formazione di serpentino (generalmente lizardite) a partire da minerali anidri o meno idrati pre-esistenti come l'olivina, l'ortopirosseno ed altri silicati ricchi in Mg. Le serpentiniti che si formano secondo questo processo possono preservare relitti mineralogici e strutturali del protolite peridotitico e normalmente sono caratterizzate da una struttura pseudomorfica di tipo *mesh* o *hourglass*. La struttura *mesh* (a maglie), descritta da Wicks & Whittaker (1975) ed interpretata da Wicks et al. (1977), rappresenta il prodotto della serpentinizzazione dell'olivina e consiste di maglie nelle quali è riconoscibile una porzione centrale (*mesh core*) ed una periferia (*mesh rim*) con caratteristiche microstrutturali differenti. Il *mesh rim* è costituito da fibre apparenti orientate perpendicolarmente ai bordi della maglia; il *mesh core* può essere costituito da olivina inalterata o da serpentino isotropo e/o anisotropo (Fig. 4.2A,B,C). Nella struttura *hourglass* (a clessidra), invece, non è più possibile distinguere un *mesh rim* ed un *mesh core*: essa è infatti costituita soltanto dal *mesh rim* che si estende fino al centro della maglia (Fig. 4.2D).

Le reazioni che accompagnano il processo di serpentinizzazione (ad es: olivina + H₂O = lizardite + brucite) sono esotermiche e consumano H₂O. La presenza, nelle peridotiti parzialmente e/o completamente serpentinizzate ma non ricristallizzate, di troilite (FeS), Fe nativo (Fe⁰) e leghe FeNi e CoNi indica che la *f*O₂ può raggiungere valori estremamente bassi durante la serpentinizzazione, valori che possono essere mantenuti una volta che la peridotite è completamente serpentinizzata (Eckstrand, 1975; Frost, 1985; O'Hanley & Dyar, 1993). Il Fe⁰ e il Fe⁺³ si formano entrambi dal Fe⁺² che è contenuto nell'olivina e nei solfuri (pentlandite e pirrotina). Queste trasformazioni implicano che durante il processo di serpentinizzazione possono verificarsi sia fenomeni di ossidazione sia fenomeni di riduzione, cioè agiscono due sotto-processi in competizione tra loro: essi sono testimoniati da un lato dalla formazione di serpentino + magnetite, e dall'altro dalla precipitazione di leghe FeNi e/o di Fe nativo. Entrambi i processi consumano H₂O, ma i prodotti di reazione sono differenti.

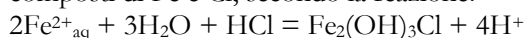
Il primo processo consuma H₂O per formare serpentino e può essere descritto nel sistema MSH dalle reazioni:



Il secondo processo comporta la riduzione del Fe⁺², secondo le reazioni:



Se l'*a*H₂ diventa sufficientemente elevata, leghe FeNi e più raramente Fe nativo possono precipitare a spese della magnetite (Frost, 1985). Durante la serpentinizzazione, quindi, il componente H₂O è rimosso dalla fase fluida per formare il serpentino, con un conseguente aumento della concentrazione degli altri componenti nel fluido. Il relativo aumento della concentrazione del Cl nel fluido rimanente può portare alla precipitazione di composti di Fe e Cl, secondo la reazione:



descritta da Rucklidge & Paterson (1977) (cfr. § 4.4.6).

4.2.2 Ricristallizzazione e sostituzione

Il termine ricristallizzazione descrive il processo durante il quale un minerale del gruppo del serpentino ricristallizza. La sostituzione, invece, è il processo per cui uno o più minerali del gruppo del serpentino vengono sostituiti da uno o più pari del gruppo. Questi processi sono generalmente legati alla circolazione di fluidi e danno origine a due tipi di strutture:

- struttura interpenetrata (*interpenetrating*) (Wicks & Whittaker, 1975): costituita da lamelle di antigorite otticamente identificabili, allungate e compenstrate le une nelle altre (Fig. 4.6A);
- struttura intrecciata (*interlocking*) (Wicks & Whittaker, 1975): costituita da serpentino a grana fine (antigorite, lizardite e/o crisotilo) in granuli non identificabili otticamente (Fig. 4.6B).

Temperatura e pressione non sono i fattori più importanti che influenzano il grado di sostituzione/ricristallizzazione delle serpentiniti (O'Hanley et al., 1989; Schandl et al., 1990; O'Hanley, 1991), mentre lo è molto di più il tipo di interazione fluido-roccia. È infatti possibile distinguere:

- una ricristallizzazione parziale pervasiva, quando il fluido è disperso nella roccia (basso rapporto fluido/roccia) e produce una debole ricristallizzazione;
- una ricristallizzazione completa controllata da fratture, quando il fluido è canalizzato lungo fratture, favorendo un'estesa ricristallizzazione fino a quando viene raggiunto l'equilibrio roccia – fluido.

4.2.3 Deserpentinizzazione

Per deserpentinizzazione si intende il processo attraverso il quale i serpentini si disidratano per formare associazioni di minerali meno idrati come olivina + talco (\pm clorite). Mentre durante la serpentinizzazione si forma lizardite a spese dell'olivina, durante la deserpentinizzazione l'olivina si forma generalmente a spese dell'antigorite, quindi i due processi non sono esattamente uno l'inverso dell'altro. Le reazioni che descrivono la deserpentinizzazione come:



sono endotermiche e producono H_2O (Evans, 1977).

4.3 Serpentiniti: microstrutture e paragenesi

4.3.1 Microstrutture

L'osservazione al microscopio ottico di un centinaio di sezioni sottili ha permesso di riconoscere, nel Massiccio di Lanzo e nelle masse serpentinitiche della Zona Piemontese dal punto di vista microstrutturale, tre diversi tipi di serpentiniti:

- serpentiniti con molti relitti del protolite peridotitico: presentano una struttura massiccia in cui è ancora riconoscibile il sito strutturale dell'olivina (serpentino con struttura a maglie), preservata raramente, e dell'ortopirosseno. Il clinopirosseno mantellico è, invece, generalmente preservato.
- serpentiniti con pochi relitti del protolite peridotitico: sono caratterizzate da pochi relitti di clinopirosseno e ortopirosseno e da una matrice antigoritica con struttura di tipo interpenetrato o intrecciato (Wicks & Whittaker, 1977).
- serpentiniti intensamente deformate con rari relitti di clinopirosseno: sono caratterizzate da una foliazione marcata e talvolta dall'alternanza di bande ad antigorite prevalente con livelli ad olivina neoblastica.

Questi tre tipi di ultramafiti riflettono diversi gradi di serpentinizzazione dell'originaria peridotite e, pur avendo tutti subito il metamorfismo alpino di alta pressione, presentano paragenesi diverse in funzione della deformazione subita e della quantità e tipo di fluidi circolati nei diversi momenti della loro storia evolutiva.

Strutture a maglie (mesh)

Le serpentiniti con molti relitti della peridotite originaria hanno generalmente una matrice con struttura a maglie, derivante dalla progressiva sostituzione dell'olivina primaria da parte di serpentino + magnetite. Come descritto in Wicks et al. (1977), l'olivina incomincia ad essere sostituita in corrispondenza ad una rete di fratture, formando una tipica struttura a maglie irregolari, spesso sottolineate da fini allineamenti di magnetite. L'olivina è raramente preservata al centro di queste maglie (M. Moncuni, Balangero, alta Val di Susa) (Fig. 4.2A), mentre nella maggior parte dei casi anche la parte centrale delle maglie è costituita da serpentino (Fig. 4.2 B,C), che rappresenta probabilmente un relitto della serpentinizzazione oceanica.

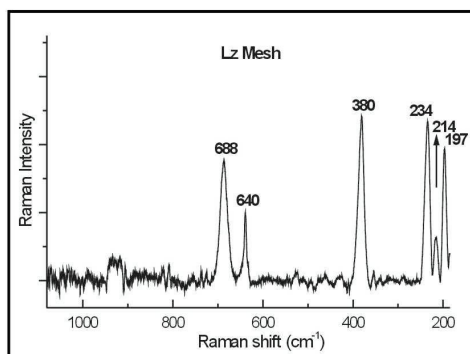


Fig. 4.1 – Spettro μ -Raman della lizardite nelle strutture a maglie (OF2866), nell'intervallo di frequenza 200-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

μ -Raman spectra of lizardite in mesh structure (OF2866), in the frequency range 200-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

Le analisi ottenute al SEM-EDS (Tab. 4.1) e i dati raccolti con la spettroscopia μ -Raman (Fig. 4.1) mostrano che la fase serpentinicca costituente la struttura a maglie è generalmente lizardite, anche se non si può escludere che localmente la lizardite sia concresciuta con crisotilo a grana più fine rispetto alla risoluzione spaziale di entrambe le tecniche (Boudier, 1971; Wicks & Whittaker, 1977; Wicks & Plant, 1979; Viti, 1995). Come già sottolineato da Wicks & Plant (1979), nonostante l'originaria olivina non contenga Al, nella lizardite che costituisce il nucleo e i bordi delle maglie, è sempre presente Al in quantità più o meno elevata.

La spettroscopia μ -Raman e i dati ottenuti alla microsonda (SEM-EDS e EMPA) hanno, inoltre, dimostrato che in un campione di serpentinite proveniente dalla Valle Argenteria (Cesana), la matrice con struttura a maglie è essenzialmente costituita da antigorite ricca in Fe (Tab. 4.1). La Fe-antigorite, descritta da Di Pierro et al. (2005) all'interno di rocce oficarbonatiche, è caratterizzata da un intenso pleocroismo verde-giallo (γ = giallo brillante – arancione; α = verde, verde scuro) e da contenuti estremamente elevati in FeO (> 8% in peso).

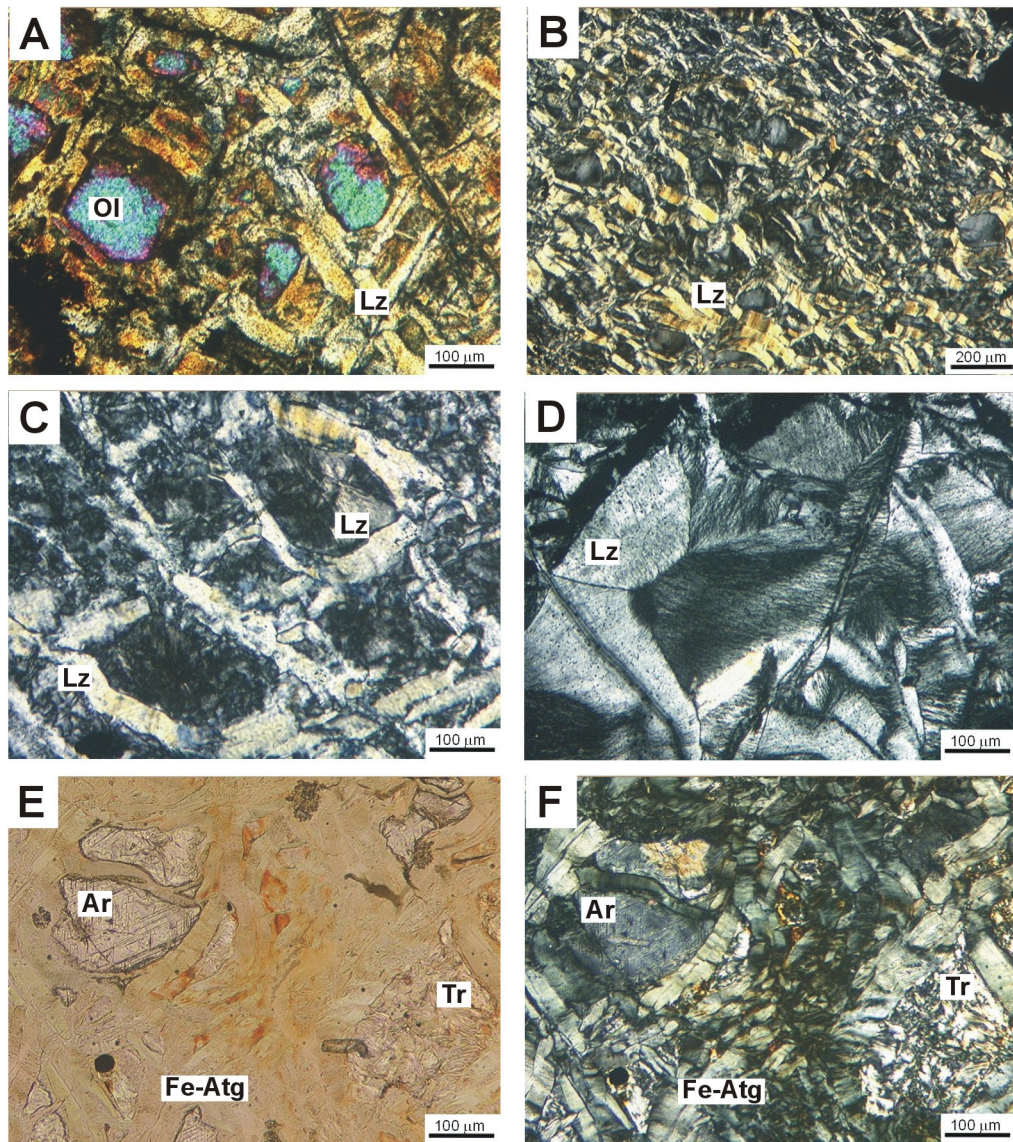


Fig. 4.2 – **A**) Olivina (Ol) peridotitica preservata al nucleo della struttura a maglie costituita da lizardite (Lz). OF2890, pol.X. **B**) Struttura a maglie costituita da lizardite e debolmente deformata (a sinistra nella foto). OF1439, pol.X. **C**) Dettaglio della struttura a maglie. Il bordo della maglia è costituito da fibre apparenti di lizardite orientate perpendicolarmente ai bordi della maglia; il nucleo della maglia è costituito da prevalente lizardite a grana fine. OF2830, pol.X. **D**) Lizardite con struttura a clessidra. OF1427, pol.X. **E**) e **F**) Struttura a maglie costituita da Fe-antigorite (Fe-Atg) ai bordi e da tremolite (Tr) o aragonite (Ar) al nucleo. C1, solo pol. (E) e pol.X (F).

A) Peridotitic olivine (Ol) preserved at the core of the lizardite (Lz) mesh structure. OF2890, XPL. **B**) Lizardite mesh structure weakly deformed (left side of the microphotograph). OF1439, XPL. **C**) Detail of the lizardite mesh structure. The mesh rim consists of apparent fibers oriented perpendicular to the mesh boundaries; the mesh core mainly consists of fine grained lizardite. OF2830, XPL. **D**) Lizardite with hourglass texture. OF1427, XPL. **E**) and **F**) Mesh structure consisting of Fe-rich antigorite (Fe-Atg) at the rim and/or tremolite (Tr) or aragonite (Ar) in the core. C1, PPL (E) and XPL (F).

Nel campione della Valle Argentiera i bordi delle maglie sono interamente costituiti da Fe-antigorite, mentre i nuclei delle maglie sono formati da Fe-antigorite quasi isotropa, da aggregati di tremolite a grana fine \pm magnetite \pm pentlandite o da grossi cristalli di aragonite

(quest'ultima riconosciuta tramite spettroscopia μ -Raman) (Fig. 4.2E,F). La Fe-antigorite che costituisce i bordi delle maglie contiene molto più Fe e meno Al rispetto a quella dei nuclei (Tab. 4.1). Di Pierro et al. (2005) ipotizzano che la Fe-antigorite si formi per sostituzione pseudomorfica di strutture a maglie a lizardite \pm crisotilo, in condizioni metamorfiche di bassa temperatura e alta pressione (facies scisti blu).

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of MESH Lz and and Fe-Atg							
Sample	D3	OF2830	OF2866	C1	C1	C1	C1
Analyses	9.5	2.4	2.3	4.4	10.3	4.3	10.2
Mineral	Lz	Lz	Lz	Fe-Atg	Fe-Atg	Fe-Atg	Fe-Atg
	rim	rim	core	rim	rim	core	core
SiO ₂	40.50	40.18	37.28	42.49	40.81	43.08	42.66
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	4.43	4.28	9.50	0.88	0.00	0.62	3.41
FeO	3.20	3.39	2.72	7.57	9.62	5.97	7.38
MgO	38.83	38.76	37.51	36.01	35.33	37.15	31.90
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.96	86.62	87.46	86.95	85.76	86.82	86.18
Si	1.906	1.898	1.742	2.052	2.010	2.068	2.106
Al(IV)	0.095	0.102	0.258	0.000	0.000	0.000	0.000
Al(VI)	0.151	0.137	0.265	0.050	0.000	0.035	0.198
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.126	0.134	0.106	0.306	0.396	0.240	0.305
Mg	2.723	2.729	2.612	2.592	2.594	2.658	2.347
Cr	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Tab. 4.1 – Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS) della lizardite e dell'antigorite ricca in Fe nelle strutture a maglie. Le analisi sono state normalizzate a 7 ossigeni anidri; l'Al è stato collocato sia nei siti tetraedrici che in quelli ottaedrici, in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS analyses of lizardite and Fe-rich antigorite in the mesh structures. Chrysotile and antigorite chemical analyses were normalised to 7 anhydrous oxygens; Al has been allocated into octahedral and tetrahedral sites to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

Le bastiti e le altre pseudomorfose sui minerali primari della peridotite

Il termine “bastite” viene utilizzato per descrivere la sostituzione di inosilicati o fillosilicati come pirosseni, anfiboli o talco da parte di minerali del gruppo del serpentino. Nelle rocce esaminate, le bastiti si sviluppano essenzialmente a spese degli originari ortopirosseni e clinopirosseni e sono frequenti sia nelle serpentiniti caratterizzate da numerosi relitti del protolite peridotitico, sia in quelle con pochi relitti della peridotite.

L'ortopirosseno fresco, di maggiori dimensioni rispetto al clinopirosseno, è conservato molto raramente anche nelle peridotiti poco serpentinite (M. Moncuni). Gli spettri μ -Raman (Fig. 4.4) mostrano che le “bastiti” limpide, perché prive di inclusioni di magnetite, sono costituite da prevalenti lizardite e/o antigorite, quest'ultima in lamelle anche di grosse dimensioni spesso isoorientate (Fig. 4.3A,B). Le sostituzioni bastitiche sono abbondanti nei campioni di Fubina e del M. Crusat, più rare in quelli di Balangero; le bastiti costituite da lizardite sono probabilmente relitti della serpentinitizzazione oceanica. I serpentinini che sostituiscono l'ortopirosseno sono in genere caratterizzati da un elevato contenuto in Al e in Cr (Tab. 4.2), in accordo con i dati riportati da Dungan (1979b). Nelle serpentiniti provenienti dal Massiccio di Lanzo, l'ortopirosseno è spesso sostituito da un aggregato di diopside a grana molto fine (cui si aggiunge talvolta Mg-clorite e Ti-clinohumite), torbido e di colore bruno, praticamente irrisolvibile al microscopio ottico (Fig. 4.3C). In alcune serpentiniti dell'alta Val di Susa il sito strutturale dell'ortopirosseno è costituito da antigorite e granato; il granato cresce lungo le originarie tracce di sfaldatura del pirosseno, assumendo un abito allungato (Fig. 4.3H).

Il clinopirosseno è il minerale peridotitico meglio conservato e si presenta, in genere, in piccoli individui corrosi con orlo di diopside neoblastico (Fig. 4.3D,E). Gli originari smistamenti di ortopirosseno sono sostituiti da serpentino. Le analisi in microsonda mostrano che i clinopirosseni peridotitici contengono quantità variabili di Na, Al, Ti e Cr, come già riportato da Pognante et al. (1985), Peretti et al. (1992) e Scambelluri et al. (2001) (Tab. 4.2). Essi rappresentano, quindi, una delle principali fonti di Al (oltre allo spinello) nel sistema ultramafico. Dove non è più preservato, il clinopirosseno può essere sostituito da: i) diopside secondario a grana fine nella maggior parte dei casi; ii) olivina + Ti-clinohumite (Val d'Ala) (Fig. 4.3F); iii) antigorite + tremolite (Valle Argentiera) (Fig. 4.3G).

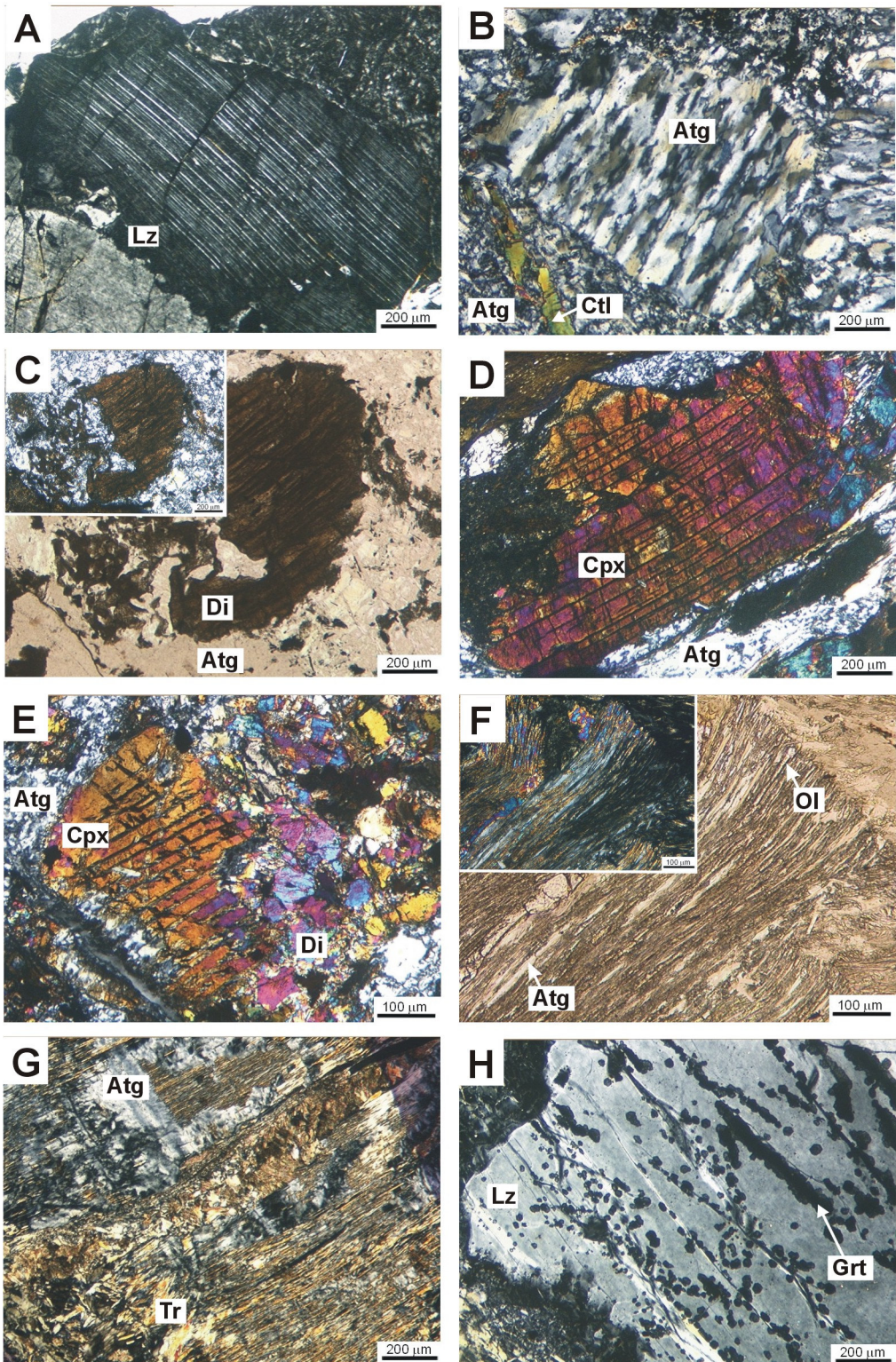
REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of FRESH CPX and of BASTITIC PHASES after OPX and CPX									
Sample	OF2953	OF2953	Sample	OF2889	OF2892	OF2874	OF2957	Sample	A1
Mineral	cpx	cpx	Mineral	Lz	Lz	Atg	Atg	Mineral	Ol
Analyses	7.5	9.5	Analyses	4.1	3.3	2.1	1.7	Analyses	1.11
SiO ₂	50.15	48.78	SiO ₂	40.95	41.73	42.49	39.32	SiO ₂	41.14
TiO ₂	0.00	0.76	Cr ₂ O ₃	1.59	1.17	0.78	0.97	TiO ₂	0.00
Cr ₂ O ₃	1.24	1.05	Al ₂ O ₃	1.42	2.29	1.79	5.03	Cr ₂ O ₃	0.00
Al ₂ O ₃	4.62	6.01	FeO	2.69	3.10	1.83	2.67	Al ₂ O ₃	0.00
FeO	2.48	3.73	MgO	39.78	38.18	40.30	38.38	FeO	11.45
MgO	16.59	14.98	NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	MnO	0.00
CaO	24.97	24.00	Total	86.43	86.48	87.19	86.36	MgO	48.16
Na ₂ O	0.00	0.79						NiO	0.00
Total	100.05	100.10						Total	100.75
Si	1.825	1.780	Si	1.942	1.990	1.989	1.864	Si	1.008
Ti	0.000	0.021	Cr	0.060	0.044	0.029	0.036	Ti	0.000
Al (IV)	0.175	0.200	Al (IV)	0.058	0.010	0.011	0.000	Cr	0.000
Al (VI)	0.023	0.059	Al (VI)	0.022	0.119	0.088	0.281	Al	0.000
Cr	0.036	0.030	Fe ₂	0.107	0.124	0.072	0.106	Fe ₂	0.235
Fe ₂	0.068	0.103	Mg	2.812	2.713	2.812	2.712	Mn	0.000
Mg	0.900	0.815	Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	Mg	1.758
Ca	0.974	0.938						Ni	0.000
Na	0.000	0.056							

Tab. 4.2 – Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS) del clinopirosseno peridotitico fresco e di alcune delle fasi che costituiscono le bastiti su clino- e ortopirosseno (lizardite, antigorite e olivina). Le analisi del clinopirosseno sono state normalizzate a 6 ossigeni, quelle dei serpentini a 7 ossigeni anidri, quelle dell'olivina a 4 ossigeni; nei serpentini l'Al è stato collocato nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS analyses of fresh peridotitic clinopyroxene and of some of the mineral phases pseudomorphic after clino- and orthopyroxene. Clinopyroxene, serpentine minerals and olivine chemical analyses were normalised on the basis of 6, 7 and 4 oxygens, respectively; in serpentine minerals, Al has been allocated into octahedral and tetrahedral sites to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

Fig. 4.3 – (*Pagina seguente*). **A**) Bastite costituita da lizardite (Lz), cresciuta a spese dell'ortopirosseno peridotitico. Gli originari smistamenti di clinopirosseno sono ancora evidenti, anche se sono sostituiti anch'essi da lizardite. OF2889, pol.X. **B**) Lamelle orientate di antigorite (Atg) sostituiscono il pirosseno peridotitico. OF2874, pol.X. **C**) Aggregato di diopside (Di) a grana fine in sostituzione del clinopirosseno peridotitico. OF2830, solo pol. (e pol.X nel riquadro). **D**) Relitto fresco di clinopirosseno (Cpx). OF2855, pol.X. **E**) Clinopirosseno relitto, parzialmente sostituito da diopside metamorfico a grana fine. OF2830, pol.X. **F**) Aggregato orientato di olivina (Ol) e antigorite cresciute a spese di originario pirosseno. A1, solo pol. (e pol.X nel riquadro). **G**) Aggregato di tremolite (Tr) e antigorite che sostituiscono un originario pirosseno. C1, pol.X. **H**) Bastite di lizardite su un originario ortopirosseno, con piccolo granati (Grt) cresciuti lungo le tracce di sfaldatura. OF1439, pol.X

(*Next page*) **A**) Lizardite (Lz) bastite after peridotitic orthopyroxene. The original clinopyroxene exsolutions are still evident, though totally replaced by lizardite. OF 2889, XPL. **B**) Oriented antigorite (Atg) flakes replacing peridotitic pyroxene. OF2874, XPL. **C**) Fine grained brownish aggregate of diopside (Di) after peridotitic clinopyroxene. OF2830, PPL (and XPL in the inset). **D**) Relict clinopyroxene (Cpx). OF2855, XPL. **E**) Relict clinopyroxene, partially replaced by fine grained metamorphic diopside. OF2830, XPL. **F**) Oriented olivine (Ol) and antigorite aggregate after peridotitic pyroxene. A1, PPL (and pol.X in the inset). **G**) Tremolite (Tr) and antigorite aggregate replacing a former pyroxene. C1, XPL. **H**) Lizardite bastite after peridotitic orthopyroxene, with small garnets (Grt) grown along cleavages. OF1439, XPL.



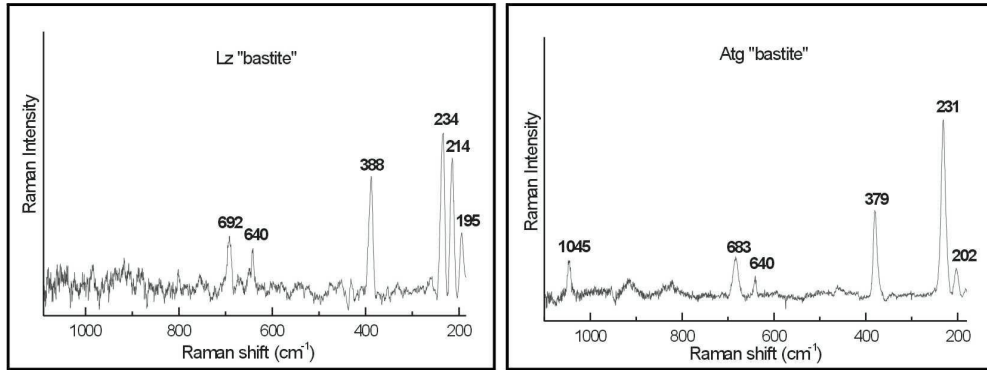


Fig. 4.4 – Spettro μ -Raman di lizardite (OF2889) e antigorite (OF2874) delle bastiti, nell'intervallo di frequenza 200-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

μ -Raman spectra of lizardite bastite (OF2889) and antigorite bastite (OF2874), in the frequency range 200-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

Nei campioni esaminati lo spinello peridotitico non è mai preservato, ma se ne riconoscono spesso gli originari siti strutturali, costituiti da grossi aggregati di minerali opachi circondati da Mg-clorite. La fase opaca è generalmente una magnetite ricca in Cr (da Fe-cromite a Cr-magnetite), ma la quantità di Cr è molto variabile in funzione dell'entità della ricristallizzazione.

La fase opaca è circondata, specie nelle serpentiniti del Massiccio di Lanzo, da un orlo di Mg-clorite (a grana progressivamente crescente verso l'esterno) (Fig. 4.5), interpretato da Compagnoni et al. (1980) come derivante dall'alterazione di originario plagioclasio, localmente ancora preservato in peridotiti poco retrocesse. Come sottolineato in O'Hanley (1996), la formazione della Mg-clorite è probabilmente legata all'originaria presenza di una cromite con alto contenuto di Al ($\text{Cr}\# = 100 \cdot \text{Cr} / [\text{Cr} + \text{Al}] < 55-60$).

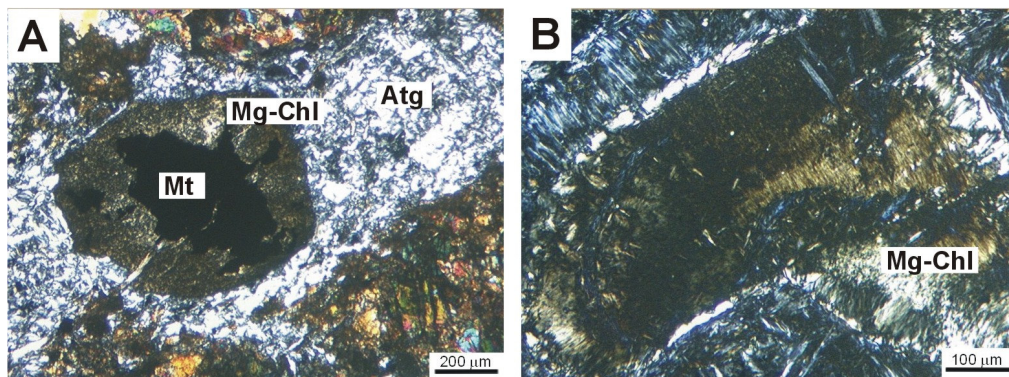


Fig. 4.5 – **A**) Spinello peridotitico completamente sostituito con un nucleo di Cr-magnetite (Mt) e una periferia di Mg-clorite (MgChl) (probabilmente pseudomorfa su originario plagioclasio – Compagnoni et al., 1980). OF2830, pol.X. **B**) Spinello peridotitico completamente sostituito da un aggregato di Mg-clorite. OF1423, pol.X.

A) Peridotitic spinel completely replaced by a core of Cr-magnetite (Mt) and a rim of Mg-chlorite (Mg-Chl) (probably pseudomorphous after former plagioclase - Compagnoni et al., 1980). OF2830, XPL. **B**) Peridotitic spinel completely replaced by an aggregate of Mg-chlorite. OF1423, XPL.

Strutture di tipo interpenetrato e intrecciato

Le serpentiniti con pochi relitti mineralogici della peridotite hanno generalmente una struttura massiccia di tipo interpenetrato (*interpenetrating*) o intrecciato (*interlocking*) (Wicks & Whittaker, 1977) (Fig. 4.6) o foliata a seconda del grado di deformazione. Sulla base delle analisi in microsonda e degli spettri μ -Raman (Fig. 4.7 e Tab. 4.3) è possibile affermare che le strutture interpenstrate e intrecciate sono costituite da antigorite.

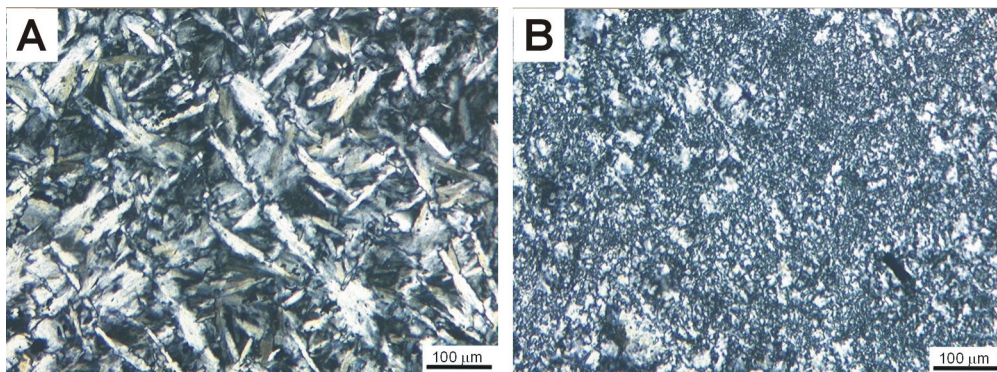


Fig. 4.6 – **A)** Matrice serpentinitica con struttura interpenetrata. OF1816, pol.X. **B)** Matrice serpentinitica con struttura intrecciata. OF2827, pol.X.

A) Serpentinite matrix with interpenetrating microstructure. OF1816, XPL. **B)** Serpentinite matrix with interlocking microstructure. OF2827, XPL.

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of MATRIX Atg

Sample	OF2827	OF2951	OF2833	OF2855
Structure	interlocking	interlocking	interpenetrating	interpenetrating
Analyses	1.4	4.5	9.3	3.7
SiO ₂	42.67	43.45	42.15	42.56
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.48
Al ₂ O ₃	1.81	0.00	2.15	2.12
FeO	3.07	3.58	2.79	3.36
MgO	39.02	38.78	38.57	38.84
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.57	85.81	85.66	87.37
Si	2.022	2.084	2.017	2.005
Cr	0.000	0.000	0.000	0.018
Al(IV)	0.000	0.000	0.000	0.000
Al(VI)	0.101	0.000	0.121	0.118
Fe ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ₂	0.122	0.144	0.111	0.132
Mg	2.756	2.772	2.751	2.727
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000

Tab. 4.3 – Analisi chimiche rappresentative (SEM-EDS) della matrice antigoritica con struttura interpenetrata e intrecciata. Le analisi sono state normalizzate a 7 ossigeni anidri.

Representative SEM-EDS analyses of matrix antigorite with interpenetrating and interlocking structure. Antigorite chemical analyses were normalised to 7 anhydrous oxygens.

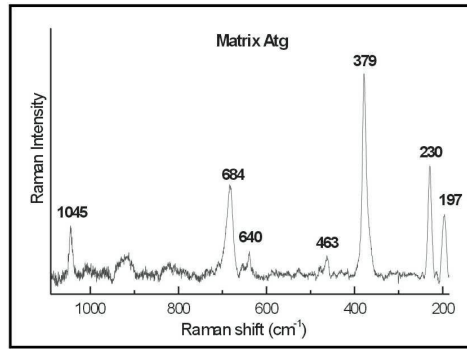


Fig. 4.7 – Spettro μ -Raman dell'antigorite della matrice serpentinitica con struttura intrecciata (OF2827), nell'intervallo di frequenza 190-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

μ -Raman spectra of matrix antigorite with interlocking structure (OF2827), in the frequency range 190-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

4.3.2 Le paragenesi metamorfiche

Oltre alle fasi serpentinitiche già descritte nella matrice e nelle bastiti, durante il metamorfismo alpino si sviluppano nuovi minerali, alcuni dei quali formano paragenesi caratteristiche di particolari condizioni P-T. Alcuni di questi minerali si sviluppano durante l'evento di alta pressione in facies eclogitica, altri durante la successiva evoluzione retrograda in facies scisti verdi connessa con il processo di esumazione. In letteratura non sono noti, per le serpentiniti della Zona Piemontese, ritrovamenti di fasi metamorfiche prograde associate all'evento di subduzione, e mancano quindi riferimenti per la porzione prograde della traiettoria P-T delle serpentiniti.

La paragenesi prograde

In alcuni campioni analizzati, provenienti da Balangero, Lanzo e Varisella (settore NE del Massiccio di Lanzo), sono stati osservati, nella matrice serpentinitica, numerosi individui di balangeroite prismatica (cfr. § 3.4.1) le cui relazioni microstrutturali con le altre fasi suggeriscono che si tratti di una fase prograde. Il campo di stabilità della balangeroite e le sue condizioni genetiche non sono note, ma l'attento esame delle relazioni microstrutturali tra la balangeroite prismatica e i minerali associati suggerisce le conclusioni seguenti (Groppo et al., 2004):

- Pur crescendo anche isolata nella matrice serpentinitica, la balangeroite prismatica tende a svilupparsi staticamente sui siti dell'originario ortopirosseno, ora sostituito prevalentemente da un aggregato torbido e a grana finissima di diopside (Fig. 4.8A). L'ortopirosseno agirebbe, quindi, da sito di nucleazione preferenziale per la balangeroite, che si formerebbe secondo la reazione: $21\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6 + 20\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_{42}\text{O}_6(\text{OH})_{40}(\text{Si}_4\text{O}_{12})_4 + 26\text{SiO}_2$ (Ferraris et al., 1987);
- La balangeroite prismatica è spesso associata a magnetite ed include leghe FeNi (awaruite e/o taenite) (Fig. 4.8B). La presenza delle leghe FeNi suggerisce che si sia formata in condizioni di bassa f_{O_2} e bassa f_{S_2} , simili a quelle che si realizzano durante il processo di serpentinnizzazione (cfr. § 4.2.1).
- La balangeroite prismatica include piccole lamelle di antigorite (Fig. 4.8B): si è, quindi, probabilmente formata nel campo di stabilità dell'antigorite.
- La balangeroite prismatica si sviluppa in parte a spese dell'olivina: ciò suggerisce che si sia formata nel campo di stabilità dell'olivina (Fig. 4.8C,D).

- e) Olivina e Ti-clinohumite associate al picco metamorfico in facies eclogitica sostituiscono localmente la balangeroite prismatica. Ciò implica che essa si sia formata in condizioni prograde a pressioni e temperature inferiori rispetto a quelle del picco metamorfico.

Tutte queste osservazioni permettono di concludere che la balangeroite prismatica, riconosciuta finora soltanto nelle serpentiniti del Massiccio di Lanzo, si è sviluppata in condizioni metamorfiche prograde di alta pressione, durante la serpentinizzazione del protolite peridotitico. Si tratta quindi del primo relitto progrado riconosciuto nelle serpentiniti della Zona Piemontese.

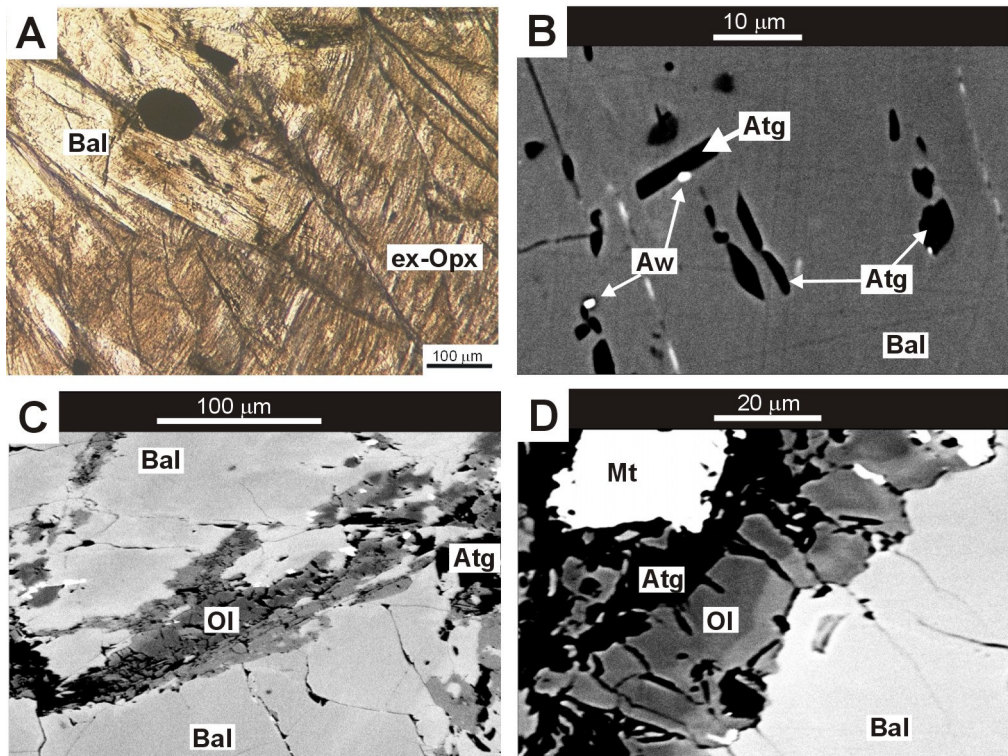


Fig. 4.8 – A) Balangeroite (Bal) prismatica cresciuta staticamente su un aggregato di diopside a grana fine pseudomorfo sull'ortopirosseno peridotitico (ex-Opx). Le relazioni microstrutturali tra la balangeroite e l'ortopirosseno suggeriscono che quest'ultimo abbia agito da sito di nucleazione preferenziale per la balangeroite. NI21, solo pol. **B)** Immagine in elettroni retrodiffusi di balangeroite prismatica con piccole inclusioni di antigorite e leghe FeNi (awaruite - Aw). La presenza di queste inclusioni suggerisce che la balangeroite si sia formata nel campo di stabilità dell'antigorite e in condizioni riducenti. OF2950. **C)** Immagine in elettroni retrodiffusi che mostra la balangeroite prismatica che sostituisce parzialmente l'olivina (Ol). OF2950. **D)** Immagine in elettroni retrodiffusi in cui si osserva la balangeroite prismatica apparentemente in equilibrio con olivina zonata. Confrontando questa immagine con la C), si può ipotizzare che la balangeroite prismatica sia cresciuta nel campo di stabilità dell'olivina.

A) Prismatic balangeroite (Bal) statically overgrowing a fine grained aggregate of diopside pseudomorph after peridotitic orthopyroxene (ex-Opx). The relationships between balangeroite and orthopyroxene suggest that the orthopyroxene acted as preferential nucleation site for balangeroite. NI21, PPL. **B)** BSE image of prismatic balangeroite with small inclusions of antigorite and FeNi alloys (awaruite - Aw), suggesting that balangeroite formed in the antigorite stability field and under reducing conditions. OF2950. **C)** BSE image showing balangeroite replacing olivine (Ol). OF2950. **D)** BSE image showing prismatic balangeroite seemingly in equilibrium with zoned olivine. Comparing this image with C), it may be suggested that balangeroite grew in the olivine stability field. OF2950.

La paragenesi di picco metamorfico

Le serpentiniti affioranti nella Zona Piemontese interna (Massiccio di Lanzo, bassa Val di Susa e alte Valli di Lanzo) hanno raggiunto, durante il picco metamorfico, condizioni di pressione e temperatura tipiche della facies eclogitica; quelle affioranti nella Zona Piemontese esterna (alta Val di Susa), invece, hanno raggiunto condizioni tipiche della facies scisti blu (cfr. § 2.2.1, § 2.3.1 e § 2.3.2). La paragenesi di picco metamorfico è ben preservata nelle serpentiniti della Zona Piemontese interna, dove è rappresentata dall'associazione olivina + Ti-clinohumite + diopside + antigorite + Mg-clorite (Compagnoni et al., 1980) (**Fig. 4.9**).

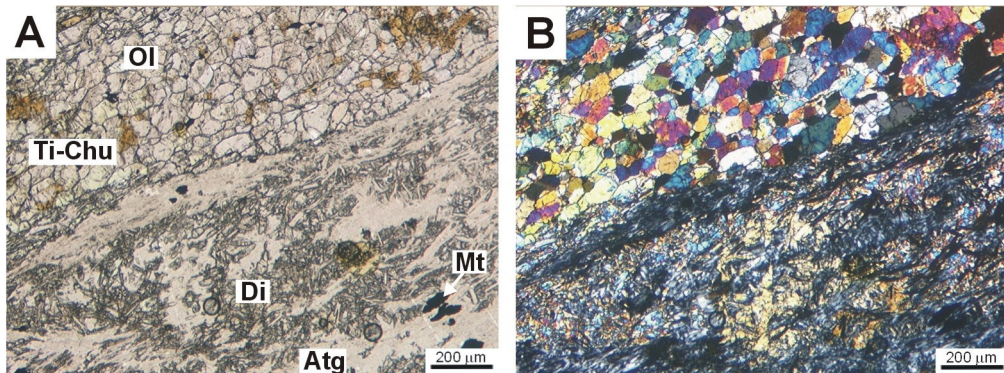


Fig. 4.9 – Paragenesi del picco metamorfico in facies eclogitica costituita da olivina (Ol) granoblastica, Ti-clinohumite (Ti-chu), diopside (Di) a grana fine e antigorite (Atg) in lamelle idiomorfe. OF2953, solo pol. (**A**) e pol.X (**B**).

Peak metamorphic paragenesis consisting of granoblastic metamorphic olivine (Ol), Ti-clinohumite (Ti-chu), small grained diopside (Di) and lamellar antigorite (Atg). OF2953, PPL (**A**) and XPL (**B**).

L'olivina metamorfica forma generalmente livelli \pm continui che si alternano a livelli antigoritici ed è spesso strettamente associata alla Ti-clinohumite. Oltre che per la diversa posizione microstrutturale, l'olivina metamorfica può essere distinta da quella del protolite peridotitico per la composizione mediamente più ferrifera (cfr. Tab. 4.4) in accordo con i dati di Pognante et al. (1985) e Scambelluri et al. (2001). La Ti-clinohumite è spesso associata all'olivina e può formare anche cristalli plurimillimetrici, con pleocroismo intenso giallo-arancio.

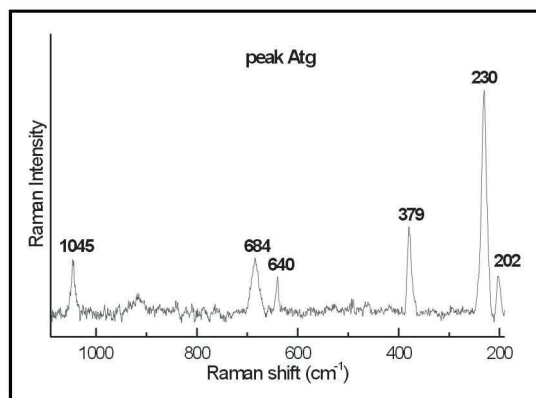


Fig. 4.10 – Spettro μ -Raman dell'antigorite di picco (OF2953), nell'intervallo di frequenza 190-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

μ -Raman spectra of peak antigorite (OF2953), in the frequency range 190-1100 cm^{-1} (Groppo et al., 2006).

Il diopside, composizionalmente sempre molto prossimo al termine ideale (Tab. 4.4), si sviluppa tipicamente attorno ai relitti strutturali del clinopirosseno peridotitico, ma forma anche aggregati di diopside neoblastico. La Mg-clorite si presenta generalmente in grosse lamelle associate all'olivina e alla Ti-clinohumite. Il minerale del gruppo del serpentino stabile in questa paragenesi è l'antigorite, che si presenta sempre in belle lamelle di grosse dimensioni (Tab. 4.4, Fig. 4.9 e Fig. 4.10).

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of Ol, Ti-Chu, Di and Atg FROM THE PEAK PARAGENESIS

Sample	OF2950	OF2953	OF2954	OF2954	Sample	OF2957	OF2954	Sample	OF2953	OF2954
Mineral	Ol	Ol	Ol	Ti-chu	Mineral	Di	Di	Mineral	Atg	Atg
Analyses	4.15	2.6	1.17	1.2	Analyses	5.1	2.3	Analyses	11.3	1.12
SiO ₂	39.71	41.35	41.79	36.93	SiO ₂	54.29	54.91	SiO ₂	41.83	42.48
TiO ₂	0.00	0.00	0.00	3.27	TiO ₂	0.00	0.00	Cr ₂ O ₃	0.48	0.00
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	Al ₂ O ₃	2.08	2.42
FeO	12.49	6.84	5.76	6.00	Al ₂ O ₃	0.00	0.00	FeO	2.97	3.05
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	FeO	0.88	0.00	MgO	38.45	39.12
MgO	46.45	51.40	52.77	50.21	MgO	18.18	18.35	NiO	0.00	0.00
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	CaO	26.98	26.95	Total	85.81	87.07
Total	98.65	99.58	100.32	96.42	Na ₂ O	0.00	0.00			
					Total	100.33	100.20			
Si	0.998	1.003	1.001	4.026	Si	1.957	1.976	Si	2.002	2.000
Ti	0.000	0.000	0.000	0.269	Ti	0.000	0.000	Al (IV)	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	Cr	0.000	0.000	Al (VI)	0.117	0.134
Fe ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	Al	0.000	0.000	Fe ₃	0.000	0.000
Fe ₂	0.263	0.139	0.115	0.547	Fe ₃	0.000	0.000	Fe ₂	0.119	0.120
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	Fe ₂	0.024	0.000	Mg	2.743	2.745
Mg	1.740	1.858	1.884	8.158	Mg	0.977	0.981	Cr	0.018	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	Ca	1.042	1.039	Ni	0.000	0.000
					Na	0.000	0.000			

Tab. 4.4 – Analisi chimiche SEM-EDS rappresentative delle fasi che costituiscono la paragenesi di picco metamorfico: olivina, Ti-clinohumite, diopside e antigorite. Le analisi di olivina, Ti-clinohumite, diopside e antigorite sono state normalizzate rispettivamente a 4, 4, 6 e 7 ossigeni.

Representative SEM-EDS analyses of the peak metamorphic phases: olivine, Ti-clinohumite, diopside and antigorite. Olivine, Ti-clinohumite, diopside and antigorite, that have been normalised to 4, 4, 6 and 7 oxygens, respectively.

La paragenesi retrograda

Nel corso dell'evoluzione metamorfica retrograda, l'olivina, non più stabile, viene parzialmente sostituita da antigorite: si formano così le tipiche strutture intrecciata e interpenetrata già discusse in precedenza (Fig. 4.11A). Al contrario dell'olivina, il diopside continua a rimanere stabile: molto spesso si osserva lo sviluppo di una seconda generazione di diopside idioblastico a grana grossa (Fig. 4.11B). La paragenesi ad antigorite + diopside è tipica del processo di esumazione.

Nei piccoli corpi serpentinitici imballati all'interno dei calcescisti (es. alta Val di Susa), dove il fluido circolante è ricco in CO₂, il diopside è spesso sostituito dalla tremolite, che forma piccoli cristalli prismatico-allungati o aciculari dispersi nella matrice serpentinitica (Fig. 4.11C). Un ulteriore prodotto di retrocessione, localmente osservato nelle serpentiniti analizzate è la brucite (Fig. 4.11D).

Tab. 4.5 – (*Pagina seguente*): Analisi chimiche SEM-EDS rappresentative delle fasi che costituiscono la paragenesi retrograda: antigorite, diopside e tremolite. Le analisi di antigorite, diopside e tremolite sono state normalizzate rispettivamente a 7, 6, e 23 ossigeni.

(*Next page*): Representative SEM-EDS analyses of the retrograde metamorphic phases: antigorite, diopside and tremolite, that have been normalised to 7, 6 and 23 oxygens, respectively.

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of Atg, Di and Tr FROM THE RETROGRADE PARAGENESIS

Sample	OF2833	OF2833	Sample	OF2956	Sample	C1	C1
Mineral	Atg	Atg	Mineral	Di	Mineral	Tr	Tr
Analyses	1.2	6.1	Analyses	3.3	Analyses	1.2	1.6
SiO ₂	43.37	43.23	SiO ₂	53.54	SiO ₂	58.46	56.38
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	Cr ₂ O ₃	0.00	Al ₂ O ₃	0.00	1.49
Al ₂ O ₃	1.64	1.22	Al ₂ O ₃	0.00	FeO	1.38	0.89
FeO	2.14	2.26	FeO	1.33	CaO	13.93	14.18
MgO	40.04	40.48	MgO	17.96	MgO	23.94	24.02
NiO	0.00	0.00	CaO	26.43	Na ₂ O	0.00	0.70
Total	87.20	87.18	Na ₂ O	0.00	Total	97.72	97.64
			Total	99.26			
Si	2.031	2.022	Si	1.954	Si	7.960	7.706
Cr	0.000	0.000	Cr	0.000	Al (IV)	0.000	0.239
Al (IV)	0.000	0.000	Al	0.000	Al (VI)	0.000	0.000
Al (VI)	0.091	0.067	Fe ₃	0.000	Fe ₃	0.000	0.000
Fe ₃	0.000	0.000	Fe ₂	0.036	Fe ₂	0.157	0.102
Fe ₂	0.084	0.088	Mg	0.977	Mg	4.855	4.890
Mg	2.795	2.822	Ca	1.033	Ca	2.032	2.075
Ni	0.000	0.000	Na	0.000	Na	0.000	0.185

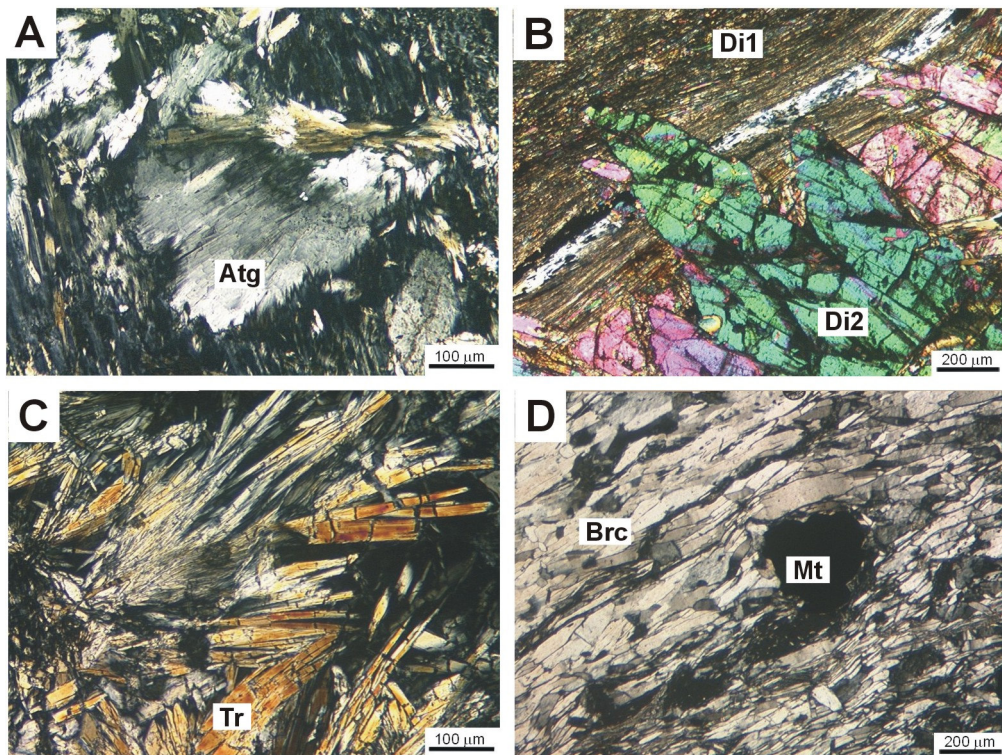
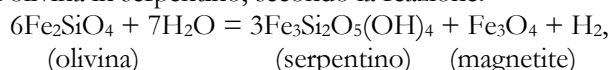


Fig. 4.11 – **A)** Lamelle di antigorite tardiva, sviluppatesi staticamente sulla matrice antigoritica con struttura intrecciata. C1, pol.X. **B)** Seconda generazione di diopside (Di2) cresciuto staticamente su una foliazione definita da antigorite e da un diopside precedente (Di1). OF2952, pol.X. **C)** Tremolite (Tr) tardiva cresciuta staticamente su una matrice antigoritica con struttura interpenetrata. C1, pol.X. **D)** Lamelle tardive di brucite (Brc). OF2946, pol.X.

A) Late lamellar antigorite statically developed on the interpenetrating matrix. C1, XPL. **B)** Second generation of diopside (Di2) statically overgrowing a foliation defined by antigorite and a first generation of diopside (Di1). OF2952, XPL. **C)** Late tremolite (Tr) statically grown on the interpenetrating antigorite matrix. C1, XPL. **D)** Late flakes of brucite (Brc). OF2946, XPL.

Le fasi opache

Le fasi opache forniscono informazioni complementari rispetto a quelle ottenute dalle paragenesi silicatiche. L'osservazione in luce riflessa di molti campioni (Fig. 4.12) e le analisi in microsonda (Tab. 4.6) hanno mostrato che, mentre nei campioni provenienti da Balangero e Varisella, nella porzione settentrionale del Massiccio Ultrabasico di Lanzo, è presente una grande varietà di opachi (metalli nativi, solfuri, ossidi), nei campioni di Lanzo, Fubina, e in quelli di provenienza esterna rispetto al Massiccio di Lanzo, la fase opaca prevalente è la magnetite, solo localmente associata a solfuri. Nelle serpentiniti di Balangero e Varisella sono stati osservati e descritti in letteratura (Zucchetti, 1967; Rossetti e Zucchetti, 1988a,b) leghe FeNi(Co) (awaruite Ni₃Fe, taenite Ni₂Fe, wairauite Fe₃Co e Fe nativo Fe⁰), solfuri (pentlandite (Fe,Ni)S, troilite FeS, heazlewoodite Ni₃S₂ e pirrotina Fe_{1-x}S) e magnetite (Fe₃O₄). La formazione di queste fasi, e in particolare delle leghe FeNi, richiede un ambiente fortemente riducente, quello che si realizza in prossimità del fronte di serpentizzazione (Ramdohr, 1967; Eckstrand, 1975; Frost, 1985; Rossetti et al., 1987; Rossetti & Zucchetti, 1988a,b). Il fronte di serpentizzazione, infatti, è un fronte di riduzione (Frost, 1985), in quanto la trasformazione dell'olivina in serpentino, secondo la reazione:



libera H₂. Le condizioni maggiormente riducenti vengono raggiunte proprio in corrispondenza al fronte di serpentizzazione (Frost, 1985; Lorand, 2003), mentre quando avviene la totale scomparsa dell'olivina, la *f*O₂ torna nuovamente ad aumentare. Da ciò si deduce che le condizioni di *f*O₂ e di *f*S₂ necessarie per la formazione delle leghe FeNi si hanno soltanto nelle peridotiti non ancora completamente serpentizzate (Frost, 1985). I fattori che controllano la formazione delle leghe FeNi, quindi, sono sia la composizione del sistema (e in particolare un elevato contenuto in Ni e Fe e un basso contenuto in S), sia il grado di serpentizzazione. L'assenza di queste fasi nelle serpentiniti di Lanzo, Fubina e della Zona Piemontese sembra legato al maggior grado di serpentizzazione che le caratterizza: in esse, infatti, sono generalmente assenti i relitti delle fasi peridotitiche, ed anche il clinopirosseno (il minerale maggiormente preservato tra le fasi mantelliche) è spesso sostituito da aggregati di diopside metamorfico (Lanzo, Zona Piemontese) o da bastiti di serpentino (Fubina). La presenza delle leghe FeNi e dei solfuri pentlandite, troilite, heazlewoodite e pirrotina nelle serpentiniti di Balangero e Varisella, al contrario, ne conferma il basso grado di serpentizzazione, già suggerito dalla struttura a maglie della matrice e dalla presenza di numerosi relitti dell'originaria peridotite.

REPRESENTATIVE CHEMICAL ANALYSES OF OPAQUE MINERALS

Sample	L101	OF2830	OF2837	OF2830	NI44	OF2833	OF2830	C1
Mineral	Aw	Aw	Tae	Tae	Heazl	Pn	Pn	Pn
Analyses	2.7	3.10	6.6	6.5	5.2	8.4	3.9	7.2
Fe	26.09	25.94	31.40	30.35	5.08	32.91	39.65	28.92
Ni	74.22	73.95	64.01	65.59	65.38	31.05	24.17	38.01
Co	0.00	0.00	4.63	3.67	1.24	1.67	2.15	0.00
S	0.00	0.00	0.00	0.00	27.97	34.02	34.30	33.08
Total	100.31	99.89	100.04	99.61	99.66	99.66	100.27	100.01

Tab. 4.6 – Analisi chimiche SEM-EDS rappresentative delle fasi opache (ossidi e solfuri) presenti nelle serpentiniti analizzate.

Representative SEM-EDS analyses of the opaque phases (oxides and sulphides) occurring in the analysed serpentinites.

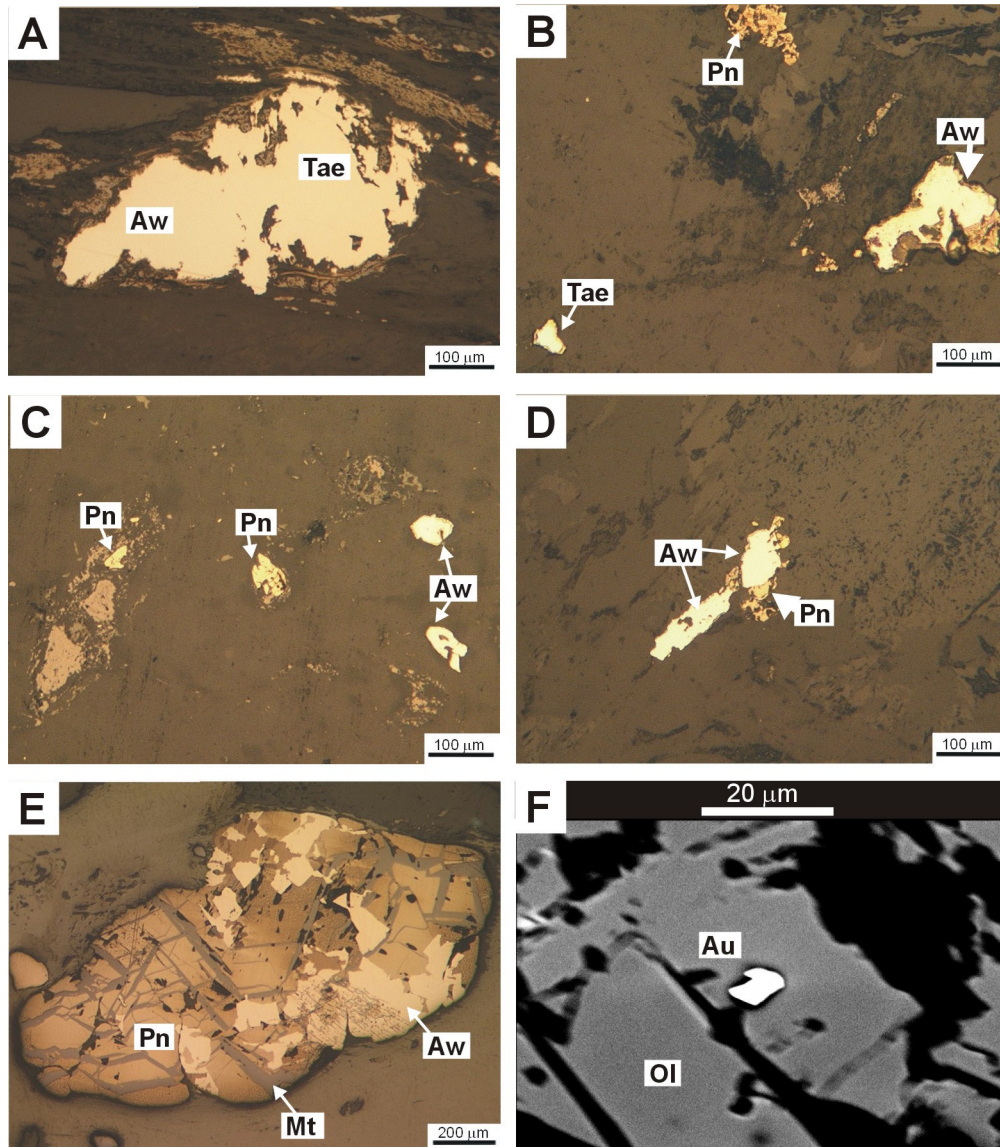


Fig. 4.12 – A) Granuli di awaruite Ni_3Fe (Aw) e taenite Ni_2Fe (Tae) in paragenesi con balangeroite fibrosa e magnetite. Le due leghe FeNi sono state identificate mediante analisi in microsonda, non essendo riconoscibili in luce riflessa. OF2838, luce riflessa, solo pol. **B)** Granuli di awaruite, taenite e pentlandite (Fe,NiS (Pn) in una serpentinite con numerosi relitti del protolite peridotitico. OF2830, luce riflessa, solo pol. **C)** Awaruite, pentlandite e magnetite in una serpentinite con numerosi relitti del protolite peridotitico. OF2833, luce riflessa, solo pol. **D)** Awaruite e pentlandite coesistenti. OF2830, luce riflessa. **E)** Pentlandite con lamelle di segregazione di magnetite, apparentemente in equilibrio con awaruite. A1, luce riflessa, solo pol. **F)** Piccolo cristallo di oro (Au) incluso in olivina metamorfica. OF2957, immagine in elettroni retrodiffusi.

A) Awaruite Ni_3Fe (Aw) and taenite Ni_2Fe (Tae) grains in paragenesis with fibrous balangeroite and magnetite. The two NiFe-alloys have been recognised only by means of microprobe analyses since they are very similar in reflected light. OF2838, reflected light, PPL. **B)** Awaruite, taenite and pentlandite (Fe,NiS (Pn) grains in a serpentinite with numerous relics of the peridotitic protolith. OF2830, reflected light, PPL. **C)** Awaruite, pentlandite and magnetite occurring in a serpentinite with numerous relics of the peridotitic protolith. OF2833, reflected light, PPL. **D)** Coexisting awaruite and pentlandite. OF2830, reflected light, PPL. **E)** Pentlandite with lamellar segregations of magnetite, apparently in equilibrium with awaruite. A1, reflected light, PPL. **F)** Small gold grain included in metamorphic olivine. OF2957, BSE image.

In una serpentinite proveniente dalla Val d'Ala sono state inoltre osservate alcune inclusioni isolate di oro all'interno di cristalli di olivina di una vena metamorfica ad olivina, diopside e Ti-clinohumite (Fig. 4.12). Le mineralizzazioni ad oro sono generalmente associate alle serpentiniti carbonatate (listveniti) o silicizzate (birbiriti) (Leblanc, 1991). La presenza di oro all'interno di vene metamorfiche associate all'evento di alta pressione in facies eclogitica implica un'elevata mobilità di questo elemento nei fluidi circolanti nella serpentiniti durante il processo di subduzione.

4.4 Le vene metamorfiche

Quasi tutte le serpentiniti analizzate sono attraversate da diverse generazioni di vene metamorfiche, mono- o polimineraliche, talvolta così abbondanti da trasformare l'originaria struttura massiccia della serpentinite in una struttura di aspetto "brecciato". Le vene metamorfiche rappresentano una risorsa di informazioni sulla storia geologica delle serpentiniti incassanti (Bons & Jessell, 1997): forma, orientazione e composizione delle vene, infatti, possono fornire informazioni sui meccanismi di deformazione, sulle condizioni di pressione e temperatura e sulla composizione della fase fluida circolante nella roccia incassante nei diversi momenti della sua evoluzione metamorfica. Lo studio delle vene associate alle serpentiniti permette, quindi, di ricostruirne indirettamente la traiettoria P-T. Per poter ottenere queste informazioni è, però, necessario caratterizzare perfettamente le vene dal punto di vista mineralogico-petrografico, e ricostruire le relazioni microstrutturali tra vena e incassante e tra le diverse generazioni di vene. Quest'ultimo punto, in particolare, è spesso di difficile soluzione, perché non sempre i rapporti tra le diverse generazioni di vene sono evidenti sul terreno e/o in sezione sottile.

Nelle serpentiniti analizzate sono stati riconosciuti 5 diversi tipi di vene metamorfiche, 4 dei quali costituite anche da fasi del gruppo del serpentino. Queste vene spesso includono una o più fasi fibrose, la maggior parte delle quali non è considerata asbesto dalla Legislazione. In questo paragrafo verranno dapprima descritti i principali meccanismi di formazione delle vene, quindi ciascun tipo di vena metamorfica riconosciuta verrà esaminato in dettaglio e verranno mostrate alcune ipotesi sulle loro condizioni genetiche. Le 5 generazioni di vene metamorfiche sono qui elencate in ordine cronologico, cioè dalla più antica alla più recente:

- a) vene a balangeroite + crisotilo + magnetite + leghe FeNi \pm apatite;
- b) vene a olivina + Ti-clinohumite + diopside + antigorite \pm Mg-clorite + magnetite;
- c) vene ad antigorite \pm diopside;
- d) vene a crisotilo \pm magnetite (o a lizardite \pm crisotilo);
- e) vene a tremolite + calcite

4.4.1 Meccanismi di formazione delle vene

Finora, due sono stati i meccanismi proposti per la formazione di vene con fasi fibrose: il primo ipotizza la crescita dei minerali di vena in seguito all'apertura di una frattura (Ramsay, 1980), mentre il secondo lo sviluppo dei minerali fibrosi in assenza di fratturazione (Taber, 1918; Mügge, 1928; Durney & Ramsey, 1973; Fisher & Brantley, 1992).

Crescita di minerali fibrosi in una frattura: il meccanismo tipo "crack-seal"

Le fratture sono i siti più comuni in corrispondenza dei quali si formano le vene, in quanto consentono ai fluidi di circolare e forniscono lo spazio necessario per la precipitazione di materiale. La crescita di minerali fibrosi all'interno di una frattura è anche nota come meccanismo di tipo "crack-seal" (letteralmente "sigillatura di una frattura") introdotto per la prima volta da Ramsay (1980) e successivamente ripreso da Cox (1987), Fisher & Byrne (1990),

Urai et al. (1991), Jessell et al. (1994), Andreani et al. (2004) e Renard et al. (2005). Secondo questa ipotesi, le vene si formerebbero in seguito ad eventi di apertura e/o fratturazione incrementali. Dopo ogni evento di fratturazione, lo spazio formatosi viene sigillato dal materiale di riempimento della vena. Il ciclo di “*crack-seal*”, che può essere ripetuto centinaia di volte (Fisher & Brantley, 1992), può spiegare la presenza di strutture a bande, sottolineate da allineamenti di microinclusioni della roccia incassante paralleli alle salbande della vena.

Per la precipitazione di materiale all'interno di una frattura si possono avere situazioni diverse (Bons, 2000):

- a) Il materiale che costituisce la vena deriva da un fluido presente sia nella frattura sia nella roccia incassante. Poiché le condizioni all'interno della frattura e della roccia incassante sono differenti, il fluido che non produce nessuna significativa precipitazione nella roccia incassante determina, invece, la precipitazione di uno o più minerali nella frattura.
- b) Il materiale che costituisce la vena deriva da un fluido estraneo che penetra nella frattura, dove è o diventa sovrassaturo rispetto ai minerali che costituiscono la vena.

I minerali che precipitano in una frattura riempita da un fluido, crescono in un fluido “aperto” prima di raggiungere l'altro bordo della vena. La morfologia dei cristalli è quindi determinata dalla competizione nella crescita dei diversi minerali e tra cristalli con orientazione cristallografica differente. La struttura risultante della vena, dipende, quindi da numerosi fattori tra i quali (Urai et al., 1991): i) la morfologia superficiale della frattura; ii) l'ampiezza della frattura; iii) l'abito con cui crescono i minerali nella vena.

Sviluppo delle vene senza fratturazione

Il concetto essenziale che sta alla base del meccanismo di formazione di una vena senza fratturazione è la dissoluzione di materiale in alcuni siti e la sua precipitazione in siti differenti (Bons & Jessel, 1997). Questo processo è anche chiamato “*dissolution-precipitation creep*” (letteralmente “avanzamento per dissoluzione e precipitazione”) ed implica il trasporto di materiale da un sito all'altro per diffusione in un fluido intergranulare. La forza che guida questo processo è la presenza di gradienti di concentrazione, che derivano a loro volta dalla variazione nel potenziale chimico tra un sito e l'altro (Bons, 2000). I giunti di un granulo orientati perpendicolarmente al massimo sforzo compressivo (σ_1) sono caratterizzati dal potenziale chimico più alto (μ^+), mentre quelli perpendicolari al σ_3 hanno il potenziale chimico più basso (μ^-). I processi di dissoluzione e precipitazione tendono al raggiungimento dell'equilibrio locale tra concentrazione e potenziale chimico, mentre la diffusione tende a omogeneizzare le concentrazioni. La cinetica dei tre processi (dissoluzione, diffusione e precipitazione) determina la distribuzione reale delle concentrazioni lungo i giunti dei granuli e controlla quindi i siti di dissoluzione e quelli di precipitazione all'interno della roccia.

Taber (1918) fu il primo a sostenere l'idea che vene riempite da minerali con abito fibroso potessero formarsi anche in assenza di fratturazione (“*Taber veins*” è infatti il termine utilizzato per indicare questo tipo di vene). I recenti lavori di Means & Li (1995, 2001), Li & Means (1997) e Bon & Jessel (1997) dimostrano che la crescita di vene fibrose senza fratturazione è possibile. Al termine dei loro esperimenti, ottengono strutture a bande molto simili a quelle normalmente spiegate tramite il processo di “*crack-seal*”, che essi interpretano come causate da fluttuazioni nelle condizioni di crescita. Secondo questo modello, quindi, le vene fibrose rappresenterebbero siti di precipitazione localizzata e non siti di fratturazione fragile e percorsi preferenziali per la fase fluida.

Anche se lo sviluppo di fratture non è necessario per la formazione delle vene fibrose, la fratturazione può comunque intervenire, almeno inizialmente, nella crescita di queste vene. La formazione delle vene fibrose può infatti incominciare con una frattura riempita da un fluido;

questo “germe” di vena favorirebbe quindi la precipitazione localizzata di materiale e la successiva crescita della vena con struttura fibrosa senza successivi fenomeni di fratturazione.

4.4.2 Distribuzione delle vene metamorfiche

Le vene metamorfiche riconosciute non sono distribuite in modo uniforme negli affioramenti serpentinitici esaminati. Le vene ad antigorite fibrosa \pm diopside (vene 3) sono di gran lunga le più abbondanti, essendo state riconosciute in tutte le località di campionamento, sia in Val di Susa sia nelle Valli di Lanzo; in ordine di abbondanza seguono le vene di alta pressione ad antigorite + olivina + Ti-clinohumite + diopside (vene 2) e le vene a crisotilo (vene 4a). Le vene a lizardite (vene 4b) sembrano meno diffuse, ma si tratta di vene sottili e discontinue, difficilmente riconoscibili sul campione a mano. Le vene a balangeroite + crisotilo (vene 1) sono molto più localizzate e sono limitate alla porzione periferica del Massiccio di Lanzo. Le vene a tremolite + calcite (vene 5), infine, sono state riconosciute solo in Val di Susa e sembrano essere sistematicamente legate alla vicinanza con calcescisti e quindi alla presenza di fluidi ricchi in CO_2 (Fig. 4.13).

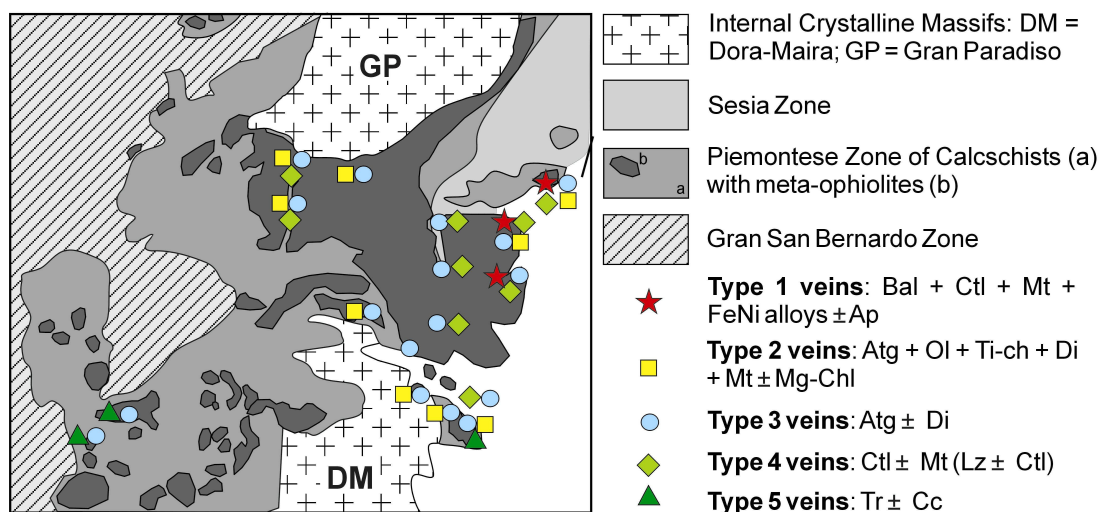


Fig. 4.13 – Schema tettonico semplificato di una porzione delle Alpi Occidentali, (cfr. Fig. 2.1) con la distribuzione delle diverse generazioni di vene metamorfiche, come indicato nella legenda. [Ap = apatite; Atg = antigorite; Bal = balangeroite; Cc = calcite; Ctl = crisotilo; Di = diopside; Lz = lizardite; Mg-Chl = Mg-clorite; Mt = magnetite; Ol = olivina; Ti-ch = Ti-clinohumite; Tr = tremolite].

Simplified tectonic sketch-map of a portion of the Italian Western Alps (cfr. Fig. 2.1), with the distribution of different generations of metamorphic veins as indicated in the legend. [Ap = apatite; Atg = antigorite; Bal = balangeroite; Cc = calcite; Ctl = chrysotile; Di = diopside; Lz = lizardite; Mg-Chl = Mg-chlorite; Mt = magnetite; Ol = olivine; Ti-ch = Ti-clinohumite; Tr = tremolite].

4.4.3 Vene di tipo 1: balangeroite + crisotilo + magnetite + leghe FeNi \pm apatite

Le vene più vecchie riconosciute nelle serpentiniti analizzate sono costituite da balangeroite, crisotilo, magnetite e leghe FeNi. Si tratta di vene di tipo “slip” (fibre orientate parallelamente ai bordi della vena), a fibra lunga, con spessore variabile da millimetrico fino a pluricentimetrico. Sono state riconosciute a Balangero, Varisella e Lanzo (Compagnoni, 1983; Belluso & Ferraris, 1991), cioè soltanto nella porzione settentrionale del Massiccio di Lanzo. La loro paragenesi è pressoché costante in tutte le località, anche se può variare la percentuale

relativa delle diverse fasi. Quando il crisotilo è la fase dominante, la vena è chiara, bianco-grigiastra con riflessi dorati; diventa invece marrone scuro se predomina la balangeroite.

Paragenesi

La balangeroite forma fibre rigide, marroni scure, lunghe fino a 10 cm. I dati raccolti in microsonda sulla balangeroite fibrosa proveniente dalle tre località sopra citate mostrano che la sua composizione è pressoché costante (Tab. 4.7) ed assolutamente confrontabile con quella dell'olotipo (Compagnoni et al., 1983). Dall'attenta osservazione delle sezioni sottili emerge che la balangeroite fibrosa si sviluppa a partire dalla balangeroite prismatiche, di cui rimane talvolta qualche relitto, più limpido e meno pleocroico rispetto alla varietà fibrosa (Fig. 4.14A,B). Il crisotilo associato alla balangeroite forma lunghe fibre flessibili bianco-grigiastre. Le analisi in microsonda mostrano che questo crisotilo è caratterizzato da contenuti elevati di Al_2O_3 (4-5% in peso), raramente riportati in letteratura (Albino, 1995) (Tab. 4.7). Circa la metà di questo Al è collocato nel sito tetraedrico, dove va a sostituire il Si; l'altra metà è vicariante del Mg nel sito ottaedrico. I dati TEM riportati da Mellini (1986) mostrano che il crisotilo sostituisce la balangeroite a partire dai giunti tripli tra le fibre.

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of Ctl and Bal from TYPE 1 VEINS

Sample	OF2837	OF2837	OF2837	Sample	OF2837	OF2855	NI44
Mineral	Ctl	Ctl	Ctl	Mineral	Bal	Bal	Bal
Analyses	1.5	5.1	8.2	Analyses	3.2	5.1	2.2
SiO ₂	39.85	41.04	40.27	SiO ₂	27.84	28.15	28.54
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	TiO ₂	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	5.35	3.63	4.95	Al ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00
FeO	3.33	3.26	3.58	FeO	25.82	24.11	24.91
MgO	38.54	38.56	39.07	MgO	32.78	32.67	34.41
NiO	0.00	0.00	0.00	MnO	2.58	3.80	1.46
Total	87.07	86.48	87.87	CaO	0.00	0.24	0.00
				Total	89.02	88.97	89.32
Si	1.873	1.945	1.876	Si	16.00	16.00	16.00
Al (IV)	0.127	0.055	0.124	Ti	0.00	0.00	0.00
Al (VI)	0.169	0.148	0.148	Al	0.00	0.00	0.00
Fe ₃	0.000	0.000	0.000	Fe ₃	0.00	0.00	0.00
Fe ₂	0.131	0.129	0.139	Fe ₂	12.41	11.46	11.68
Mg	2.700	2.723	2.713	Mg	28.09	27.68	28.76
Cr	0.000	0.000	0.000	Mn	1.26	1.83	0.69
Ni	0.000	0.000	0.000	Ca	0.00	0.15	0.00

Tab. 4.7 – Analisi chimiche SEM-EDS rappresentative di crisotilo e balangeroite fibrosa delle vene di tipo 1. Le analisi del crisotilo sono state normalizzate sulla base di 7 ossigeni anidri, quelle della balangeroite a 16 Si. Si noti che il crisotilo è caratterizzato da un contenuto piuttosto elevato di Al, che si colloca in parte nel sito tetraedrico, in parte in quello ottaedrico. L'Al è stato ripartito nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS analyses of chrysotile and fibrous balangeroite of type 1 veins. Chrysotile and balangeroite chemical analyses were normalised to 7 anhydrous oxygens and 16 Si, respectively. Chrysotile is characterized by a relative high Al content, located in both the tetrahedral and octahedral sites. Al has been allocated into octahedral and tetrahedral sites in order to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

La fase opaca più abbondante in queste vene è la magnetite, che forma grossi xenoblasti, spesso interstiziali tra fasci di fibre adiacenti, in paragenesi con la balangeroite. Nei campioni di Balangero e di Varisella sono presenti abbondanti leghe FeNi (awaruite e taenite) (Fig. 4.12A) e la pentlandite, tutte apparentemente in equilibrio con le fasi silicatiche che costituiscono le vene. L'apatite non è sistematicamente presente in tutte le sezioni sottili, ma è stata osservata in campioni provenienti da tutte le località di ritrovamento della balangeroite. Forma sempre individui xenoblastici e corrosi, generalmente associati ai fasci di fibre di crisotilo.

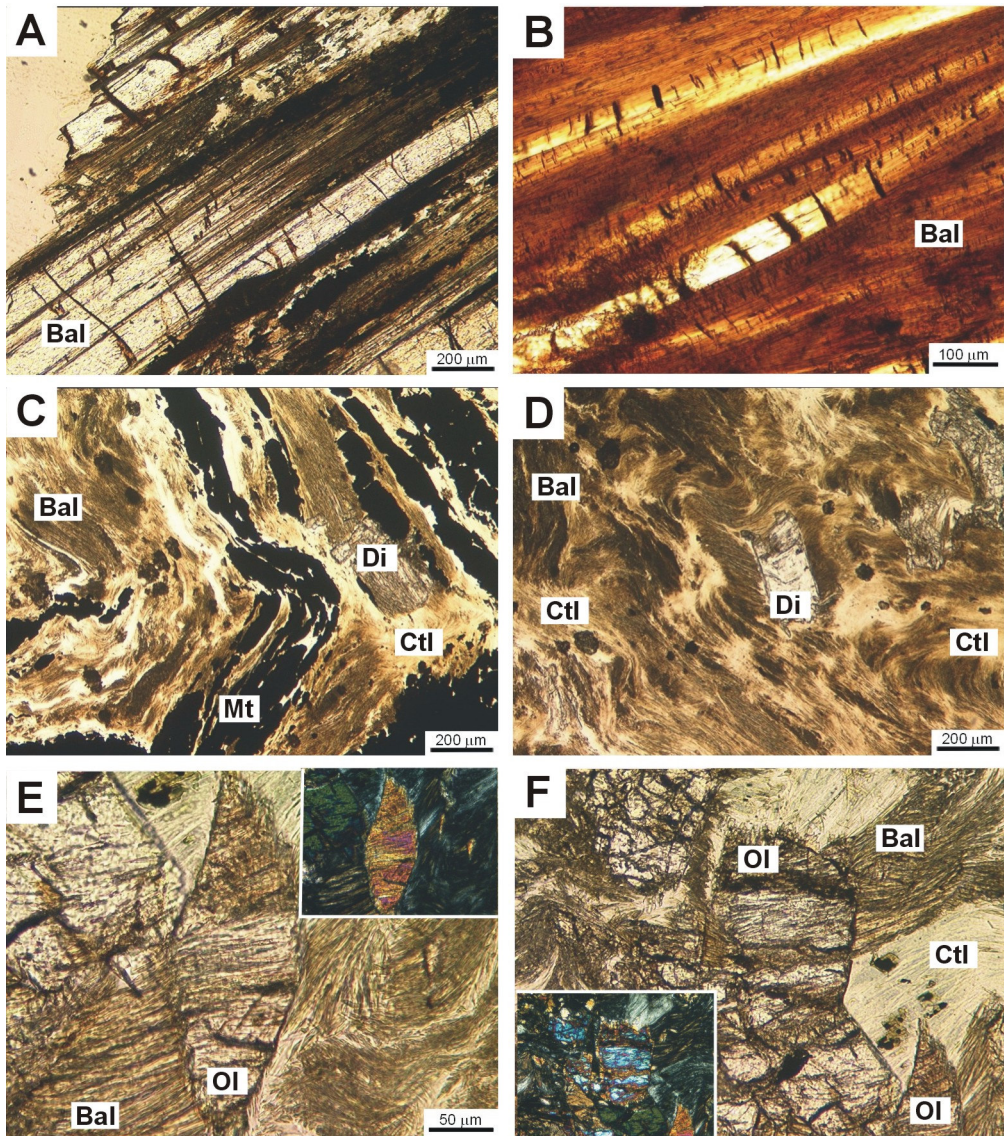


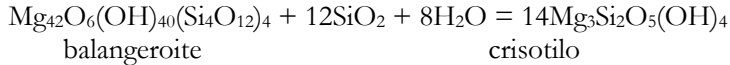
Fig. 4.14 – **A**) Balangeroite prismaticamente parzialmente sostituita da balangeroite (Bal) fibrosa. La balangeroite prismaticamente è debolmente colorata perché contiene ridotte quantità di Fe (cfr. § 3.4.3). OF1645, solo pol. **B**) Relitto di balangeroite prismaticamente sostituita dalla varietà fibrosa. NI45, solo pol. **C**) Vena di tipo 1 [costituita da balangeroite, crisotilo (Ctl) e magnetite (Mt)] deformata e piegata. Diopside (Di) idioblastico cresce staticamente in cerniera. OF2838, solo pol. **D**) Vena di tipo 1 fortemente deformata e piegata. Diopside prismaticamente cresce staticamente in cerniera. OF2807, solo pol. **E**) Olivina (Ol) idioblastica cresciuta staticamente sulla balangeroite fibrosa. BAL96, solo pol. (e pol.X nel riquadro). **F**) Olivina di picco cresciuta staticamente sulla balangeroite fibrosa. BAL96, solo pol. (e pol.X nel riquadro)

A) Prismatic balangeroite (Bal) partially replaced by fibrous balangeroite. Prismatic balangeroite is weakly coloured, as it contains little amount of Fe (cfr. § 3.4.3). OF1645, PPL. **B**) Relict prismatic balangeroite replaced by the fibrous variety. NI45, PPL. **C**) Type 1 veins, consisting of balangeroite, chrysotile (Ctl) and magnetite (Mt), deformed and folded. Idioblastic diopside (Di) statically overgrew the fold hinge. OF2838, PPL. **D**) Type 1 veins highly deformed and folded. Prismatic diopside statically overgrew the fold hinge. OF2807, PPL. **E**) Idioblastic olivine (Ol) statically overgrown on fibrous balangeroite. BAL96, PPL (and XPL in the inset). **F**) Peak metamorphic olivine statically overgrown on fibrous balangeroite. BAL96, PPL (and XPL in the inset).

Condizioni genetiche

Come già sottolineato nel § 4.3.2, le condizioni P-T di formazione della balangeroite non sono note: tuttavia, sulla base della paragenesi descritta e delle relazioni microstrutturali con l'incassante è possibile fare alcune ipotesi sulle condizioni genetiche di queste vene.

- Le vene di tipo 1 sono sempre fortemente deformate e ripiegate (Fig. 4.14C,D): ciò suggerisce che si tratti di vene relativamente precoci.
- Le osservazioni al TEM (Mellini, 1986) mostrano che la balangeroite fibrosa è parzialmente sostituita da crisotilo: balangeroite e crisotilo devono quindi avere campi di stabilità diversi. Come suggerito da Ferraris et al. (1987), la balangeroite si trasformerebbe in crisotilo secondo la reazione:



- La presenza di leghe FeNi (awaruite e taenite) in paragenesi con la balangeroite fibrosa (Fig. 4.12A) suggerisce condizioni di bassa $f\text{O}_2$, condizioni tipiche del processo di serpentinnizzazione.

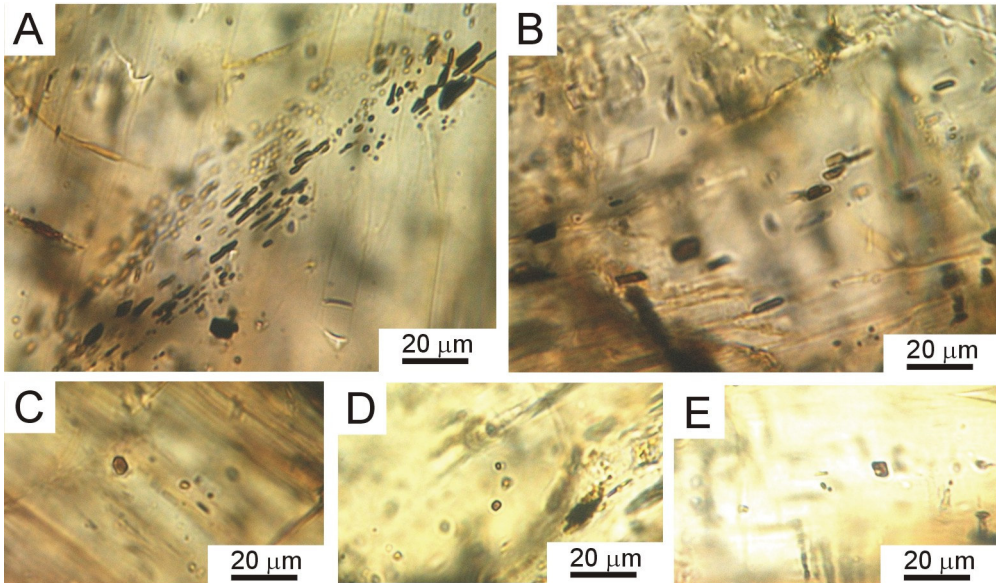


Fig. 4.15 – Inclusioni fluide nella balangeroite prismatica (OF2951). Esse possono trovarsi sia organizzate in allineamenti (inclusioni pseudosecondarie), sia come inclusioni fluide primarie isolate nella balangeroite prismatica. Queste inclusioni fluide, marroni e scure, sono apparentemente monofasiche e hanno spesso la forma di cristalli negativi.

Fluid inclusions in prismatic balangeroite (OF2951). They occur both as trails (pseudosecondary fluid inclusions) and as primary isolated fluid inclusions. This dark, brownish inclusions are apparently monophasic and often show a negative crystal shape.

- In alcuni campioni si osservano olivina metamorfica (associata a Ti-clinohumite, quindi legata all'evento metamorfico di alta pressione) e diopside cresciuti staticamente sulle vene ripiegate di balangeroite + crisotilo (Fig. 4.14C,D,E,F). Da ciò si deduce che le vene in esame sono precedenti all'evento di alta pressione in facies eclogitica, cioè si sono sviluppate durante l'evoluzione progradante delle serpentinito, come già ipotizzato per la balangeroite prismatica (cfr. § 4.3.2).

- e) Nella balangeroite prismatica parzialmente sostituita da quella fibrosa sono state osservate numerose inclusioni fluide primarie, sia isolate sia allineate all'interno dei cristalli (Fig. 4.15). Si tratta di inclusioni di pochi micron di lunghezza, di colore bruno scuro, apparentemente monofasiche: le analisi effettuate in spettroscopia μ -Raman allo scopo di identificare la loro natura non hanno dato risultati soddisfacenti, probabilmente a causa delle dimensioni. Il colore e l'aspetto delle inclusioni sembra suggerire che si tratti di idrocarburi, ma non si hanno dati a sufficienza per dimostrarlo. Inclusioni analoghe sono state osservate anche in un cristallo di apatite in paragenesi con la balangeroite fibrosa. Se si trattasse di idrocarburi, queste inclusioni rappresenterebbero un'ulteriore conferma dell'ambiente estremamente riducente in corrispondenza del quale avrebbero avuto origine le vene di tipo 1.

4.4.4 Vene di tipo 2: olivina + Ti-clinohumite + diopside + antigorite \pm Mg-clorite + magnetite \pm perovskite

Nonostante la paragenesi di alta pressione ad antigorite + Ti-clinohumite + diopside \pm olivina sia spesso ben preservata nella matrice delle serpentiniti analizzate (cfr. § 4.3.2), le vene associate allo stesso evento metamorfico hanno una diffusione più limitata. Queste vene sono state individuate in tutti i campioni provenienti da Lanzo (Ponte del Diavolo) e dalla Val d'Ala, in quelli di Trana e S. Ambrogio e in pochi campioni di Balangero. Si tratta di vene estremamente variabili sia per potenza (da millimetrica a pluricentimetrica), sia per paragenesi. Ti-clinohumite e diopside sono sempre presenti. Le dimensioni dei cristalli possono variare da fine a molto grossa.

Paragenesi

La Ti-clinohumite è sempre presente e forma in genere individui granoblastici, evidenti già sul campione a mano per il colore rosso-mattone scuro, e al microscopio per il marcato pleocroismo giallo-arancio (Fig. 4.16). Localmente, oltre ai termini ricchi in Ti, si osservano anche le humiti povere in Ti, con colore decisamente più pallido. La Ti-clinohumite è spesso associata all'olivina in vene con andamento irregolare. Quest'ultima ha una composizione mediamente più ferrifera rispetto all'olivina mantellica (cfr. Pognante et al., 1985). Un'altra fase sempre presente è il diopside, talvolta molto abbondante e concentrato in livelli monomineralici di colore biancastro sul campione a mano. In questi livelli, il diopside forma cristalli sub-idioblastici iso-orientati, che diventano progressivamente più torbidi al diminuire delle dimensioni. Le analisi in microsonda mostrano che si tratta di un diopside molto vicino al termine puro. La Mg-clorite è spesso presente in lamelle anche di grosse dimensioni, che al microscopio mostrano colori di interferenza anomali nel bruno (Fig. 4.16E). Le analisi ottenute al SEM-EDS mostrano che la maggior parte delle cloriti cadono nel campo composizionale delle pennine (Fig. 4.17). La fase serpentinitica presente in queste vene è l'antigorite, spesso in belle lamelle idioblastiche non orientate, con composizione piuttosto costante (Fig. 4.16 e Tab. 4.8). Nelle vene a grana maggiore l'antigorite sembra sostituire la Mg-clorite (Fig. 4.16E). La fase opaca più abbondante associata alle vene di alta pressione è la magnetite.

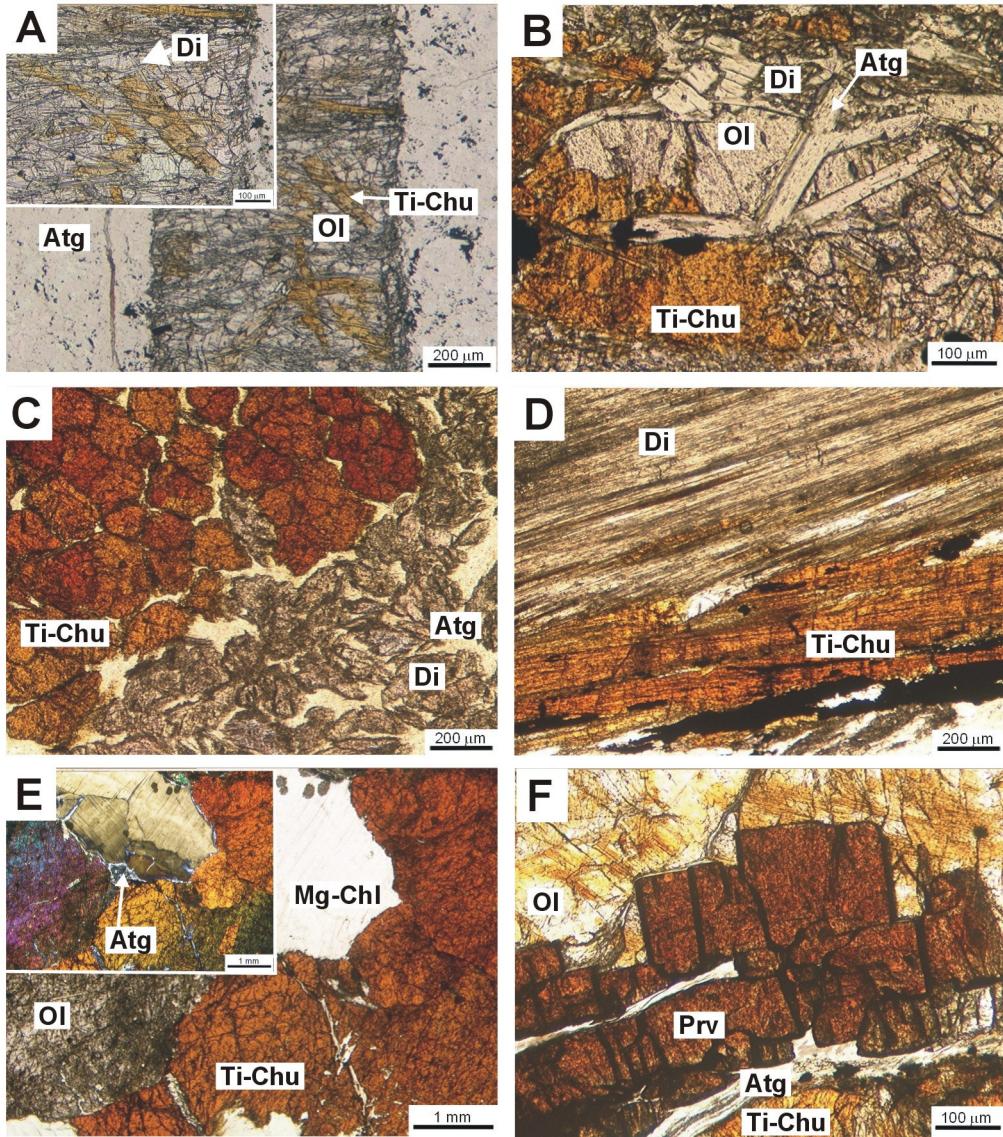


Fig. 4.16 – **A**) Vena di tipo 2 costituita da olivina (Ol) granoblastica, Ti-clinohumite (Ti-chu), diopside fibroso (Di) (un dettaglio è riportato nel riquadro) e minore antigorite (Atg) interstiziale. OF2957, solo pol. **B**) Olivina, Ti-clinohumite e antigorite in lamelle idioblastiche in una vena di tipo 2. OF2953, solo pol. **C**) Ti-clinohumite e diopside idioblastici in una vena di tipo 2, in una sezione tagliata perpendicolarmente all'allungamento della vena. OF2901, solo pol. **D**) Diopside e Ti-clinohumite fibrosi. OF2954, solo pol. **E**) Vena di tipo 2 a grana grossa, costituita da olivina, Ti-clinohumite e Mg-clorite (Mg-Chl). L'antigorite sostituisce parzialmente la Mg-clorite. OF2859, solo pol. (e pol.X nel riquadro). **F**) Perovskite (Prv) idioblastica associata ad olivina e Ti-clinohumite in una vena di tipo 2. OF2900, solo pol.

A) Type 2 vein consisting of granoblastic olivine (Ol), Ti-clinohumite (Ti-chu), fibrous diopside (Di) (a detail is reported in the inset) and minor interstitial antigorite (Atg). OF2957, PPL. **B**) Olivine, Ti-clinohumite and lamellar antigorite occurring in type 2 vein. OF2953, PPL. **C**) Idioblastic Ti-clinohumite and diopside in type 2 veins, in a section cut perpendicular to the elongation of the vein. OF2901, PPL. **D**) Fibrous diopside and Ti-clinohumite. OF2954, PPL. **E**) Coarse grained type 2 vein, consisting of olivine, Ti-clinohumite and Mg-chlorite (Mg-Chl). Antigorite partially replaces Mg-chlorite. OF2859, PPL (and XPL in the inset). **F**) Idioblastic perovskite (Prv) associated with olivine and Ti-clinohumite in a type 2 vein. OF2900, PPL.

In quasi tutte le località in cui sono state rinvenute vene con paragenesi di alta pressione è possibile osservare la crescita fibrosa di diopside e, più raramente, di Ti-clinohumite (Fig. 4.16D). Le fibre di diopside, di lunghezza fino a centimetrica, hanno colore bianco-giallino e sono molto fragili, con un comportamento molto più rigido rispetto al crisotilo. Osservate al microscopio ottico, tuttavia, esse hanno l'aspetto di vere e proprie fibre solo quando sono molto fini, mentre di norma la loro facile fratturazione trasversale all'allungamento le trasforma in prismetti corti e tozzi. La Ti-clinohumite fibrosa è stata osservata solo a Chiampernotto (Val d'Ala): le fibre sono lunghe circa 1 cm, di colore bruno-arancio già sul campione a mano, e sono sempre associate al diopside.

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES OF Atg and Ol FROM TYPE 2 VEINS

Sample	OF2953	OF2953	OF2954	OF2957	Sample	OF2953	OF2953	OF2954	OF2957
Mineral	Atg	Atg	Atg	Atg	Mineral	Ol	Ol	Ol	Ol
Analysis	3.2	9.4	1.16	5.5	Analysis	5.1	3.3	4.4	3.7
SiO ₂	41.95	42.55	41.60	42.74	SiO ₂	40.91	41.35	41.58	41.26
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	2.18	2.81	2.16	2.20	FeO	8.12	7.88	5.91	6.81
FeO	3.01	2.96	2.69	2.98	MnO	0.00	0.00	0.50	0.42
MgO	38.71	38.72	38.76	39.12	MgO	50.44	51.24	52.36	51.54
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	NiO	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	85.85	87.04	85.21	87.04	Total	99.47	100.47	100.34	100.03
Si	2.003	2.006	1.997	2.013	Si	0.999	0.998	0.998	0.997
Al (IV)	0.000	0.000	0.003	0.000	Cr	0.000	0.000	0.000	0.000
Al (VI)	0.123	0.156	0.119	0.122	Fe ₃	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	Fe ₂	0.166	0.159	0.119	0.138
Fe ₂	0.120	0.117	0.108	0.117	Mn	0.000	0.000	0.010	0.009
Mg	2.755	2.721	2.773	2.747	Mg	1.835	1.843	1.873	1.857
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	Ni	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000					

Tab. 4.8 – Analisi chimiche SEM-EDS rappresentative di antigorite e olivina delle vene di tipo 2. Le analisi dell'antigorite e dell'olivina sono state normalizzate, rispettivamente, sulla base di 7 e 4 ossigeni. Nell'antigorite, l'Al è stato ripartito nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS analyses of antigorite and olivine of type 2 veins. Antigorite and olivine chemical analyses were normalised on the basis of 7 and 4 oxygens, respectively. In the antigorite, Al has been allocated into both octahedral and tetrahedral sites in order to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

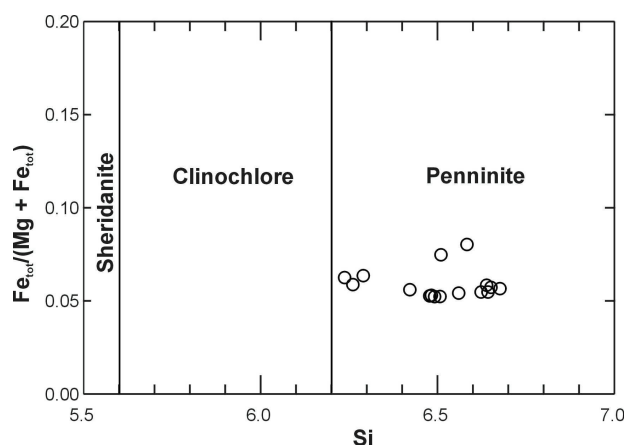


Fig. 4.17 – Classificazione delle cloriti secondo il diagramma Si vs. $Fe_{tot}/(Mg+Fe_{tot})$ (Deer et al. 1992). Le cloriti analizzate cadono nel campo composizionale delle penniniti.

Classification of chlorites according to the diagram Si vs. $Fe_{tot}/(Mg+Fe_{tot})$ (Deer et al. 1992). The analysed chlorites plot in the penninite compositional field.

In un campione proveniente da Trana, infine, nelle vene con paragenesi di alta pressione è stata osservata la presenza di perovskite (Fig. 4.16F), i cui idioblasti cubici di colore bruno-rosso spesso zonati, sono associati ad olivina e Ti-clinohumite. Nonostante l'evidente zonatura nel colore di assorbimento, le analisi in microsonda non mostrano una significativa zonatura composizionale.

Condizioni genetiche

La presenza della Ti-clinohumite associata all'olivina permette di attribuire queste vene all'evento metamorfico di alta pressione in facies eclogitica (Compagnoni et al., 1980). La presenza o meno di Mg-clorite può essere legata al maggiore o minore contenuto di Al nel sistema, così come la locale comparsa di perovskite è attribuibile ad un locale arricchimento in Ti dei fluidi circolanti (vicinanza con filoni di Fe-Ti gabbri – Scambelluri & Rampone, 1999). Pognante (1991) ricava condizioni di $P = 15-16$ kbar e $T = 500-550^{\circ}\text{C}$ per l'evento metamorfico di facies eclogitica nelle serpentiniti e nelle rocce basiche associate del Massiccio di Lanzo e della Zona Piemontese Interna.

4.4.5 Vene di tipo 3: antigorite \pm diopside (cfr. Groppo & Compagnoni, 2005)

Le vene ad antigorite \pm diopside sono diffuse in tutte le serpentiniti analizzate, anche all'esterno del Massiccio di Lanzo, sia nelle serpentiniti massicce sia in quelle foliate. Si tratta di vene generalmente piuttosto potenti (da plurimillimetriche fino a circa 10 cm), continue e con andamento rettilineo. Il contatto con l'incassante è netto e solo raramente si osserva un orlo di reazione/alterazione. Sul campione a mano hanno colore verde-grigio e aspetto compatto (vene "picrolitiche", secondo la classificazione di O'Hanley, 1996) e/o fibroso. In quest'ultimo caso l'antigorite forma fibre rigide, lunghe fino a 10 cm, talvolta leggermente deformate. Le fibre di antigorite possono essere orientate perpendicolarmente, o a basso angolo, rispetto alle salbande della vena.

Paragenesi

Osservate in sezione sottile queste vene sono caratterizzate dall'associazione antigorite \pm diopside \pm magnetite e sono molto simili a quelle descritte da Riordon (1955), Viti (1995) e Viti & Mellini (1996). Esse mostrano una tipica struttura a bande parallele alle salbande della vena, evidenti in sezione sottile a causa della differenza nella posizione di estinzione, dovuta ad una leggera differenza nell'orientazione delle fibre tra bande adiacenti (Fig. 4.18B). L'andamento delle bande è raramente rettilineo, riflettendo generalmente le irregolarità delle salbande della vena. La larghezza minima delle bande è di circa 50 μm , mentre quella massima osservata è di 500 μm : queste bande hanno quindi dimensioni molto maggiori rispetto a quelle delle vene a crisotilo di tipo *crack-seal* descritte da Andreani et al. (2004) e Renard et al. (2005). Piccoli idioblasti di diopside casualmente orientati sono localmente presenti nella porzione centrale di queste vene; cristalli allungati di magnetite possono essere presenti tra le fibre di antigorite o alle salbande delle vene (Fig. 4.18A). Al microscopio ottico l'antigorite fibrosa non è facilmente distinguibile dalle vene a crisotilo, soprattutto quando le vene hanno ampiezza ridotta, ed è molto simile alle vene di crisotilo "picrolitico" riconosciute in alcune porzioni del Massiccio di Lanzo (M. Moncuni) (Groppo & Compagnoni, 2003, 2005); tuttavia i dati spettroscopici (spettroscopia μ -Raman e FTIR) ne hanno consentito il rapido riconoscimento (Fig. 3.13).

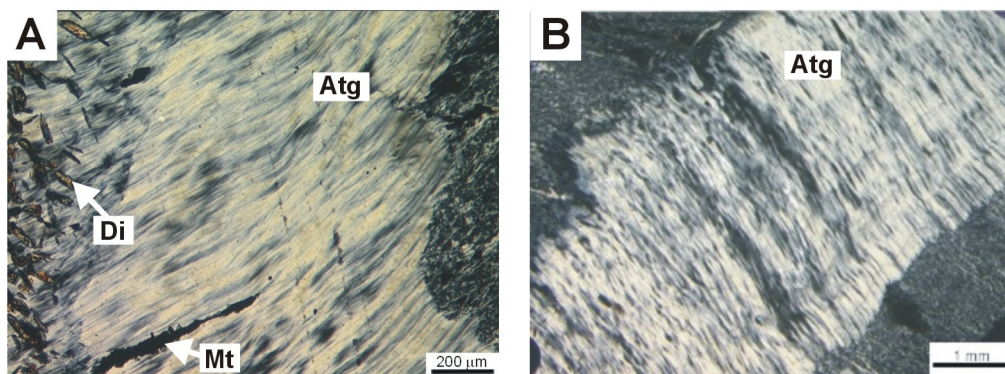


Fig. 4.18 – A) Vena di tipo 3 costituita da antigorite (Atg) fibrosa e diopside (Di) idioblastico al centro della vena. Cristalli allungati di magnetite (Mt) sono localmente presenti tra le fibre di antigorite. OF2831, pol.X. **B)** Vena di antigorite fibrosa (tipo 3) con una struttura a bande parallela alle salbande della vena. OF2956, pol.X.

A) Type 3 vein consisting of fibrous antigorite (Atg) and idioblastic diopside (Di) in the centre of the vein. Elongated crystal of magnetite (Mt) locally occur between antigorite fibers. OF2831, XPL. **B)** Fibrous antigorite vein (type 3) with a banded structure parallel to the vein selvages. OF2956, XPL.

Le analisi in microsonda mostrano che l'antigorite ha una composizione abbastanza costante e paragonabile ai dati della letteratura (Wicks & Whittaker, 1975, 1977; Wicks & Plant, 1979; Dungan, 1979a; Mellini et al., 1987; Viti, 1995; Viti & Mellini, 1996). I siti tetraedrici sono completamente occupati da Si, mentre il Mg dei siti ottaedrici è parzialmente sostituito da Al e Fe, con valori compresi tra 0.10-0.16 a.p.f.u. e 0.09-0.17 a.p.f.u., rispettivamente. Il Cr è raramente presente, mentre il Ni è stato misurato soltanto tramite microsonda WDS, essendo al di sotto del limite di rivelabilità dell'EDS (circa 0.15% in peso)(Tab. 4.9).

REPRESENTATIVE SEM-EDS and WDS ANALYSES of Atg FROM TYPE 3 VEINS

Sample	D4	OF2831	OF2831	OF2833	OF1645	OF2855	OF2864	OF2956	OF2956
Analyses	4.1	4.2	1.10	8.2	8.3	7.3	6.2	2.1	2.1
SiO ₂	42.56	42.62	41.58	40.83	42.53	42.69	42.09	42.47	41.55
TiO ₂	0.00	0.00	b.d.l	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03
Al ₂ O ₃	1.90	2.02	1.90	2.54	2.50	3.04	1.98	1.94	1.98
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	b.d.l	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	b.d.l
FeO	2.90	3.26	3.24	2.31	2.27	2.69	2.53	4.39	3.79
MnO	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07
NiO	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15
MgO	39.57	39.24	37.78	37.41	39.54	39.27	39.42	38.51	37.33
CaO	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
Total	86.92	87.13	84.69	83.09	86.84	87.69	86.40	87.31	84.92
Si	2.004	2.007	2.019	2.011	2.000	1.994	1.993	2.006	2.019
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
Al (IV)	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.006	0.007	0.000	0.000
Al (VI)	0.105	0.112	0.106	0.147	0.139	0.161	0.104	0.108	0.113
Fe+3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000
Fe+2	0.114	0.128	0.132	0.095	0.089	0.105	0.100	0.173	0.154
Ni	0.000	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
Mn	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003
Mg	2.777	2.753	2.734	2.746	2.772	2.734	2.782	2.712	2.703
Ca	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001

Tab. 4.9 – Analisi chimiche SEM-EDS e EMPA-WDS rappresentative dell'antigorite delle vene di tipo 3. Le analisi sono state normalizzate in base anidra rispetto a 7 ossigeni. L'Al è stato collocato nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS and EMPA-WDS analyses of antigorite from type 3 veins. Antigorite chemical analyses were normalised on the basis of 7 anhydrous oxygens. Al has been allocated into octahedral and tetrahedral sites in order to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

Confrontando la composizione chimica dell'antigorite delle vene di tipo 3 con quella delle vene di tipo 2, emerge che l'antigorite di picco metamorfico è caratterizzata da contenuti più elevati di Fe e Al (Fig. 4.19D,B) e più bassi in Mg (Fig. 4.19C), cioè da un maggior contenuto del componente tschermackitico. Dal momento che la maggior parte delle serpentiniti esaminate contiene anche clorite, il componente tschermackitico nell'antigorite è controllato dalla coesistenza antigorite + clorite. Li et al. (2004) affermano che la differenza composizionale tra i due fillosilicati tende a decrescere all'aumentare della temperatura: quindi l'antigorite di alta temperatura è caratterizzata da contenuti crescenti di Al e Fe⁺³. I dati sperimentali dimostrano, in accordo con quanto già osservato da Li et al. (2004) per le serpentiniti della Zona Zermatt-Saas Fee, che l'antigorite delle vene 2 si è equilibrata con la clorite a temperature significativamente più alte rispetto all'antigorite delle vene 3. Le composizioni dell'antigorite di picco metamorfico, inoltre, si sono preservate metastabilmente anche dopo aver subito la sovrimpronta metamorfica di bassa pressione e bassa temperatura. Le antigoriti delle vene 2 e 3 provengono dai medesimi campioni (OF2953-OF2954): ciò permette di escludere che le loro differenze composizionali siano legate a diverse composizioni chimiche della roccia totale. Esse riflettono, invece, diversi equilibri della reazione di scambio FeMg₁ con la clorite.

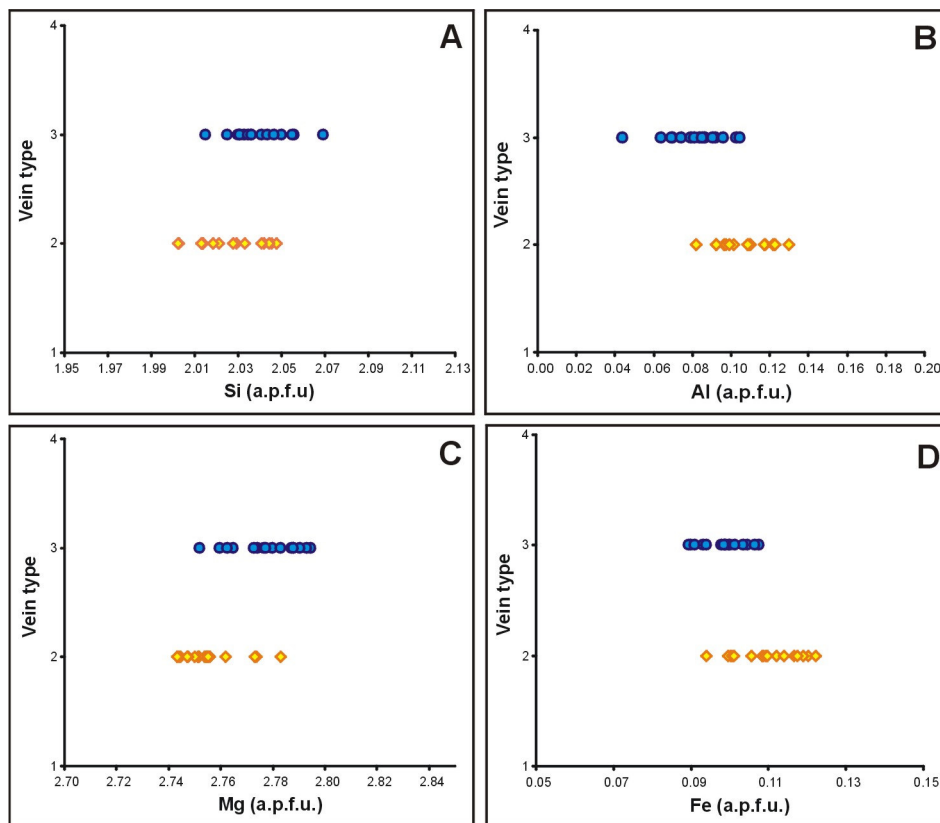


Fig. 4.19 – Confronto tra le composizioni chimiche dell'antigorite delle vene di tipo 2 e di tipo 3, provenienti da Balme (Val d'Ala). L'antigorite di picco metamorfico (vene 2) è caratterizzata da maggiori contenuti di Fe (D) e Al (B) rispetto a quella retrograda (vene 3), in accordo con i dati di Li et al. (2004).

Comparison between the chemical composition of antigorite of type 2 and type 3 veins from Balme (Val d'Ala). Peak metamorphic antigorite (type 2 veins) is characterized by higher amount of Fe (D) and Al (B) with respect to the retrograde antigorite (type 3 veins), in agreement with the data of Li et al. (2004).

Due campioni di antigorite fibrosa (OF2831 e OF2956) sono stati osservati al TEM per riconoscere la presenza di eventuali concrescimenti con altre fasi alla scala sub-microscopica, non osservabili al SEM. Le osservazioni morfologiche hanno confermato la natura fibrosa dell'antigorite esaminata: le fibre di antigorite hanno in media un rapporto lunghezza/diametro di circa 30:1, significativamente superiore al valore di 3:1 utilizzato per definire le fibre (American OSHA guidelines). Essendo la (001) la sfaldatura preferenziale dell'antigorite, gli spettri di diffrazione elettronica corrispondono generalmente ai piani hk0 del reticolo reciproco. I parametri di cella medi, misurati su diversi spettri di diffrazione elettronica (Selected Area Diffraction Pattern - SAED) per ciascun campione, sono 43.77 e 42.99 Å, che corrispondono ad un valore di $m = 17$ sulla base dei dati di Mellini et al. (1987) (con m = numero di tetraedri lungo un'intera lunghezza d'onda – Kunze, 1961). Questo valore di m è il valore più frequente riportato da Mellini et al. (1987), Wunder et al. (2001), Bromiley & Powley (2003) e Evans (2004) per l'antigorite che si forma in condizioni P-T tipiche della facies scisti verdi.

Condizioni genetiche

Le condizioni genetiche delle vene di tipo 3 ad antigorite \pm diopside possono essere ipotizzate sulla base delle considerazioni seguenti:

- 1) Castelli et al. (1995), analizzando le vene rodingitiche affioranti nelle serpentiniti della miniera di Balangero, ottengono $T = 300-400^{\circ}\text{C}$ e $P = 3-4$ kbar per le condizioni genetiche delle vene a grossularia + diopside \pm clorite coeve con le vene ad antigorite \pm diopside.
- 2) Le relazioni microstrutturali con le altre generazioni di vene e con l'incassante suggeriscono che le vene di tipo 3 ad antigorite \pm diopside siano relativamente tardive, precedenti soltanto alle vene a crisotilo e alle vene a tremolite + calcite (cfr. vene 4-5).
- 3) Il campo di stabilità dell'antigorite (Evans et al., 1976) si estende fino a temperature di 670°C e pressioni di 50 kbar (Wunder & Schreyer, 1997; Bromiley & Pawley, 2003) e si sovrappone in parte al campo di stabilità del crisotilo verso le basse temperature (Evans, 2004). Come già accennato nel § 3.3.2, il valore di m più frequente nell'antigorite decresce all'aumentare della temperatura e al diminuire della pressione (Mellini et al., 1987; Wunder et al., 2001). Wunder et al. (2001) ottengono sperimentalmente valori di m nell'intervallo 18-14 per temperature progressivamente crescenti da 350 a 600°C , a pressioni di circa 5 kbar. Mellini et al. (1987) affermano che l'antigorite con $m = 17$ è stabile a $T = 435 \pm 30^{\circ}\text{C}$ e $P = 1-2$ kbar. Il parametro a di 42.99 - 43.77 Å, determinato sperimentalmente per le antigoriti fibrose esaminate tramite TEM-SAED, corrisponde ad un valore di $m = 17$ sulla base dei dati di Mellini et al. (1987).

Tenendo in considerazione i risultati di Mellini et al. (1987) e di Wunder et al. (2001) e le stime termobarometriche di Castelli et al. (1995), è possibile ipotizzare che le vene di tipo 3 ad antigorite (fibrosa) con $m = 17$ e diopside, si siano formate a $T = 350-400^{\circ}\text{C}$ e $P = 3-6$ kbar (Fig. 4.20). Questi risultati vanno, comunque, considerati con cautela, dal momento che il parametro m dell'antigorite non è soltanto dipendente dalla temperatura e dalla pressione, ma anche da altri fattori tra i quali l'associazione mineralogica, l'attività dell' H_2O e la composizione dell'antigorite (specialmente il suo contenuto in Fe e Al) (Wunder et al., 2001).

L'abito fibroso dell'antigorite e la struttura a bande delle vene di tipo 3 può essere spiegata tramite entrambi i meccanismi di formazione delle vene fibrose descritte nel § 4.4.1 (*crack-seal* e crescita senza fratturazione). Il regime tettonico fragile necessario per spiegare il processo di tipo crack-seal non è generalmente compatibile con le condizioni di pressione e temperatura stimate per la formazione di queste vene. Tuttavia, è stato dimostrato che il processo di crack-seal è possibile anche in condizioni di pressione e temperatura decisamente superiori (per es.

Engvik et al., 2001; Lund & Austrheim, 2003; Austrheim & Andersen, 2004). Quindi, nonostante microstrutture chiaramente legate a fenomeni di tipo *crack-seal* (es. inclusioni dell'incassante nelle vene) siano assenti, tale meccanismo genetico non può essere escluso.

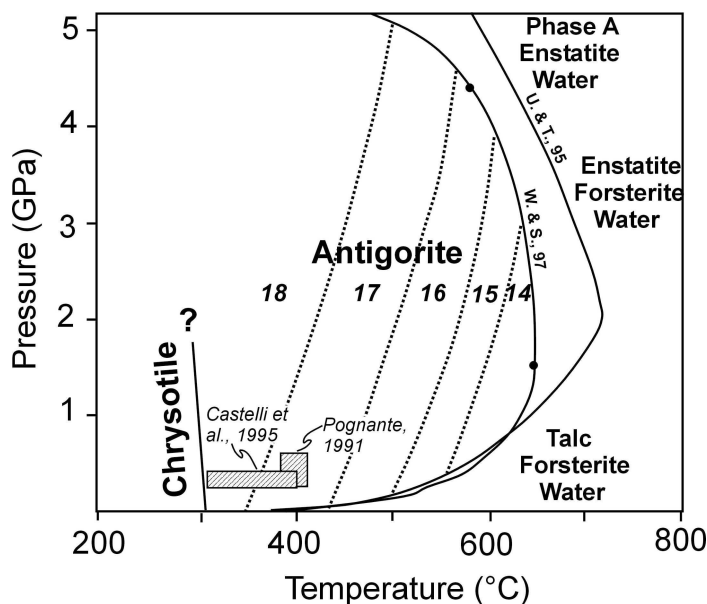


Fig. 4.20 – Condizioni metamorfiche ricavate per le vene antigoritiche di tipo 3 sulla base delle stime termobarometriche di Pognante (1991) e Castelli et al. (1995) e del parametro $m = 17$ dell'antigorite. La dipendenza del parametro m dell'antigorite da P e T è ricavata da Wunder et al. (2001) (cfr. Fig. 3.7). Il campo di stabilità dell'antigorite alle alte temperature è vincolato dalle reazioni sperimentali di Ulmer & Trommsdorff (1995) (U & T, 95) e Wunder & Schreyer (1997) (W & S, 97).

Metamorphic conditions inferred for type 3 antigoritic veins on the basis of the thermobarometric estimates of Pognante (1991) and Castelli et al. (1995) and of the experimentally determined $m = 17$ value for antigorite. The P,T-dependence of the antigorite m -values has been obtained from Wunder et al. (2001) (cfr. Fig. 3.7). Maximum stability fields of antigorite are shown as determined experimentally by Ulmer & Trommsdorff (1995) (U & T, 95) and Wunder & Schreyer (1997) (W & S, 97).

Un'altra possibilità per spiegare l'abito fibroso dell'antigorite è la sostituzione epitattica di vene di crisotilo preesistenti da parte dell'antigorite, la cui crescita sarebbe stata guidata dall'abito fibroso del crisotilo (Evans, com. pers.). Anche se è stato dimostrato, nelle serpentiniti oceaniche, che il crisotilo può evolvere in serpentino poligonale e in lizardite, questo meccanismo può essere escluso per le vene ad antigorite delle serpentiniti orogeniche studiate. Infatti, le osservazioni microstrutturali mostrano chiaramente che: i) le vene ad antigorite fibrosa si sviluppano durante la storia di esumazione delle serpentiniti, attraversando le vene con paragenesi di picco metamorfico (vene di tipo 2); ii) le vene ad antigorite fibrosa si sviluppano prima delle vene a crisotilo. La sostituzione del crisotilo da parte dell'antigorite implica un'evoluzione prograda, che è esattamente l'opposto della traiettoria P-T ottenuta per le serpentiniti studiate (cfr. § 4.5.4). L'abito fibroso dell'antigorite, quindi, è dovuto ad uno dei meccanismi genetici discussi in precedenza (cfr. § 4.4.1).

4.4.6 Vene di tipo 4: crisotilo \pm magnetite (o lizardite \pm crisotilo)

Le vene a crisotilo, diffuse in tutte le serpentiniti massicce analizzate, sono particolarmente abbondanti in alcune porzioni del Massiccio di Lanzo, dove venivano estratte nella miniera di Balangero. Si tratta di vene bianco-grigiastre di spessore millimetrico con un contatto netto con

la serpentinite incassante, che spesso formano un reticolato di vene, conferendo alla roccia un aspetto brecciato.

Paragenesi

Le vene di tipo 4 sono costituite da crisotilo e da più rara magnetite, in cristalli allungati tra le fibre o concentrata alle salbande delle vene. Le fibre di crisotilo sono generalmente disposte a basso angolo rispetto alle salbande. Queste vene sono difficilmente osservabili in sezione sottile perché sono localizzate in corrispondenza a piani di frattura che si rompono preferenzialmente durante la raccolta del campione o durante la preparazione della sezione sottile stessa (Wicks & Whittaker, 1977).

Nelle peridotiti parzialmente serpentinite affioranti presso il M. Moncuni sono state campionate vene di crisotilo con fibre disposte perpendicolarmente alle salbande (Fig. 4.21A) e vene di crisotilo di tipo picrolitico (con aspetto massivo), che mostrano una struttura a bande parallele alle salbande della vena, molto simile a quella osservata per alcune vene di antigorite di tipo 3 (cfr. § 4.4.5). Solo localmente (Balangero, Fubina e M. Crusat) sono state osservate alcune vene a lizardite \pm crisotilo probabilmente cogenetiche con le vene a crisotilo \pm magnetite. Si tratta di vene discontinue, con spessore millimetrico ed andamento irregolare e con un contatto netto con l'incassante. Queste vene hanno spesso un colore verdino (talora anche molto scuro) e sono caratterizzate da una struttura a bande (Fig. 4.21F); l'aspetto è massiccio e solo localmente, nella porzione centrale della vena, si riconosce una fase fibrosa, identificata come crisotilo tramite spettroscopia μ -Raman.

I dati composizionali ottenuti in microsonda (SEM-EDS e EMPA-WDS) sul crisotilo delle vene di tipo 4 sono molto variabili (Tab. 4.10). La composizione del crisotilo di queste vene sembra, infatti, essere estremamente influenzata dalla composizione globale della roccia in cui si sviluppano. In particolare:

- i) Le vene a crisotilo *cross* del M. Moncuni (Fig. 4.21A), sviluppatasi in una peridotite solo parzialmente serpentinite (sono localmente ancora preservati ortopirosseno e olivina), mostrano bassissimi contenuti di Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\%$ in peso) (Tab. 4.10_OF2892), ma sono caratterizzate da un rapporto $\text{Si}/\Sigma(\text{cationi VI})$ molto più elevato rispetto alla media dei crisotili (cfr. § 3.3.4). Osservazioni analoghe sono riportate anche da Viti (1995) per vene di crisotilo con fibre *cross*, per le quali è stata avanzata l'ipotesi di meccanismi di dissoluzione per attacco chimico. I dati composizionali di questo crisotilo, riportati in un diagramma Al vs. $\text{Si}/\Sigma(\text{cationi VI})$, mostrano una parziale sovrapposizione con il campo composizionale dell'antigorite (Fig. 3.11). Alcune vene a crisotilo di tipo picrolitico provenienti dalla stessa località hanno anche contenuti piuttosto elevati di FeO (fino a 4% in peso). Le osservazioni al TEM confermano la presenza di solo crisotilo sia nelle vene a carattere fibroso, sia in quelle di tipo picrolitico.
- ii) Le vene di crisotilo *slip* di Balangero (Fig. 4.21B), invece, mostrano contenuti mediamente elevati di Al (in media $\text{Al}_2\text{O}_3 = 2\text{-}3\%$ in peso), con Fe^{+2} sempre presente ma in quantità costante ($\text{FeO} \approx 2\%$ in peso) (Fig. 3.9 e Tab. 4.10_OF2827). Localmente si osservano alcune vene di crisotilo *slip* di colore verde-grigio in sezione sottile (Fig. 4.21E), caratterizzate da un elevato contenuto in Fe (Tab. 4.10_L101). Al TEM mostrano la presenza di finissime inclusioni di solfuri di Fe (pirrotina – Compagnoni & Mellini, com. pers.). I dati Raman raccolti su questi campioni suggeriscono che il crisotilo sia localmente associato ad antigorite.

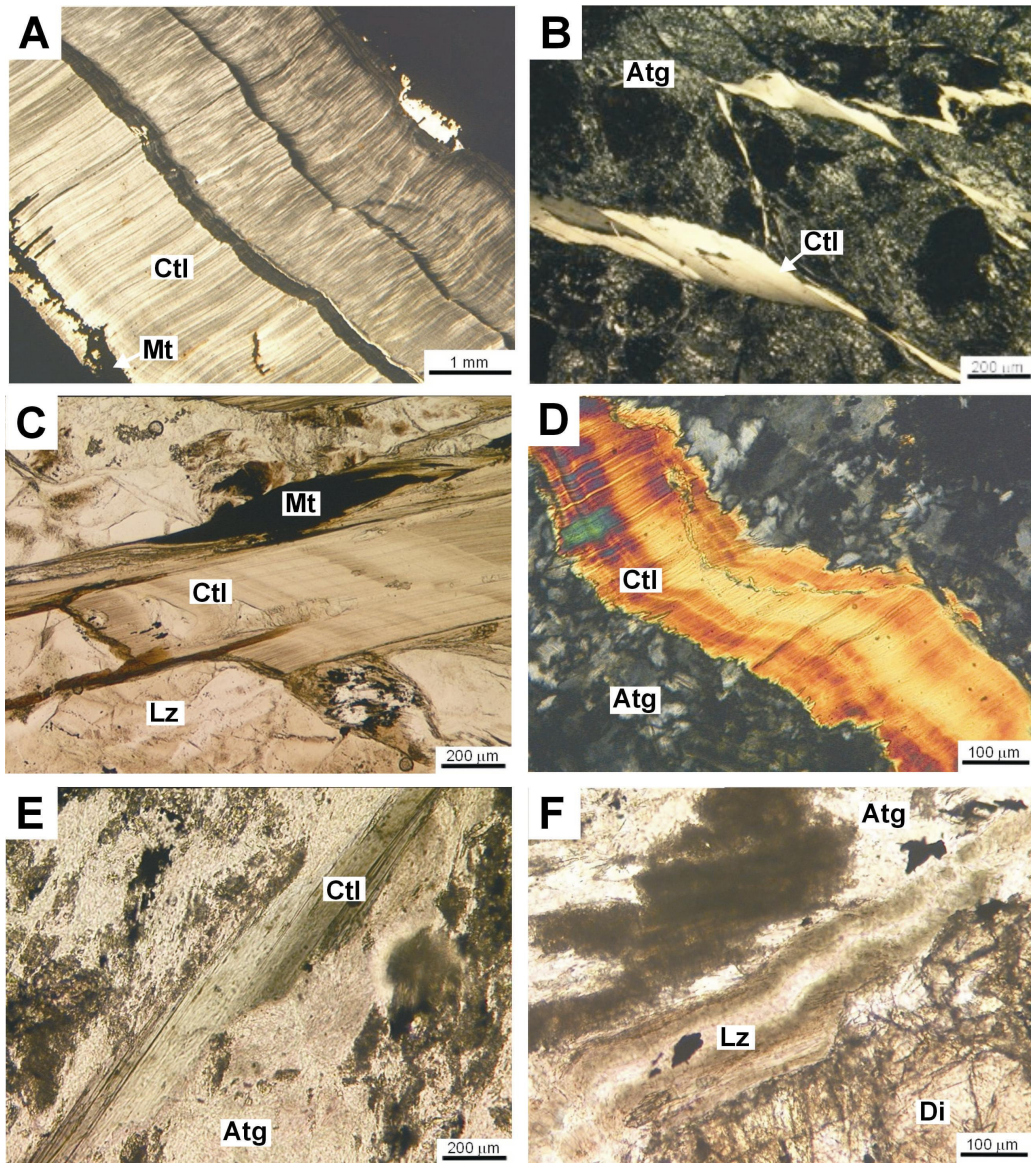


Fig. 4.21 – A Crisotilo (Ctl) di tipo cross in una vena di tipo 4 (vena di tipo *crack-seal*). La vena è caratterizzata da una struttura a bande parallele alle salbände della vena. La magnetite (Mt) è concentrata ai bordi della vena. OF2892, pol.X. **B**) Vena di crisotilo di una vena di tipo 4 in matrice antigoritica (Atg) con struttura intrecciata. OF2827, pol.X. **C**) Vena di crisotilo ricco in Al in una matrice lizarditica (Lz) con struttura a maglie. OF2866, solo pol. **D**) Vena di tipo cross di crisotilo ricco in Ni, con una struttura a bande parallele alle salbände della vena. OF2874, pol.X. **E**) Vena di crisotilo ricco in Fe, caratterizzato da un “pleocroismo” grigio-verde. Questo crisotilo contiene microinclusioni di pirrotina (Compagnoni & Mellini, com. pers.). OF1143, solo pol. **F**) Vena discontinua di lizardite con struttura a bande. OF2830, solo pol.

A) Cross fiber chrysotile (Ctl) in a type 4, crack-seal, vein. The vein is characterized by a banded structure parallel to the vein selvages. Magnetite (Mt) is concentrated at the vein selvages. OF2892, XPL. **B**) Crysoctile vein of type 4 crosscutting an antigorite (Atg) matrix with interlocking structure. OF2827, XPL. **C**) Al-rich chrysotile vein crosscutting a lizardite (Lz) matrix with mesh structure. OF2866, PPL. **D**) Cross fiber Ni-rich chrysotile vein with a banded structure parallel to the vein selvages. OF2874, XPL. **E**) Fe-rich chrysotile vein characterized by a gray to greenish pleochroism. This chrysotile contains several microinclusion of pyrrhotite (Compagnoni and Mellini, pers. com.). OF1143, PPL. **F**) Discontinuous lizardite vein with a banded structure. OF2830, PPL.

- iii) Le vene di crisotilo *slip* delle serpentiniti di Fubina (Fig. 4.21C) mostrano, invece, contenuti estremamente elevati di Al_2O_3 (in media 4-5% in peso) (Fig. 3.10 e Tab. 4.10_OF2866). Parte di questo Al si colloca nel sito tetraedrico, parte in quello ottaedrico. È da sottolineare che, in questo caso, le vene a crisotilo si sono sviluppate in serpentiniti con struttura a maglie ancora preservata, cioè in una matrice costituita quasi esclusivamente da lizardite pochissimo ricristallizzata. Ciò nonostante non si osservano più relitti di clinopiroseno (ma solo le pseudomorfofi), a differenza di quanto accade nei campioni del M. Moncuni (dove sono preservati sia gli ortopiroseni sia i clinopiroseni) e di Balangero (dove, accanto a relitti di clinopiroseno è anche presente abbondante diopside metamorfico). Poiché in queste rocce il clinopiroseno rappresenta una delle principali sorgenti di Al, è verosimile supporre che l'Al, originariamente presente nei clinopiroseni dei campioni di Fubina, sia stato mobilizzato e sia entrato nella struttura del crisotilo. I dati TEM mostrano, inoltre, la presenza di serpentino poligonale associato al crisotilo.
- iv) In un campione di serpentinite massiccia proveniente dal M. Crusat (Massiccio di Lanzo nord-occidentale) sono state rinvenute vene di crisotilo con un elevato contenuto in Ni ($NiO \sim 1-2\%$ in peso) (Fig. 4.21D e Tab. 4.10_OF2874). Queste vene, caratterizzate da un colore bruno in sezione sottile, mostrano un rapporto $Si/\Sigma(\text{cationi VI})$ più alto rispetto alla media dei crisotili (anche se non così elevato come in quello del M. Moncuni). Anche per questo crisotilo, quindi, si osserva una parziale sovrapposizione con il campo composizionale dell'antigorite (Fig. 3.10).

La lizardite delle vene di tipo 4 (Fig. 4.21F) è caratterizzata da contenuti piuttosto elevati di Al: secondo la classificazione proposta da O'Hanley et al. (1989), si tratta di lizardite ad alto contenuto di Al (cioè $Al_2O_3 \geq 3.5\%$ in peso) (Tab. 4.10_OF2830). La composizione è relativamente costante nonostante le vene analizzate appartengano a campioni raccolti in aree diverse.

REPRESENTATIVE SEM-EDS ANALYSES of Ctl and Lz FROM TYPE 4 VEINS

Sample	OF2892	OF2892	OF2827	OF2827	OF2866	OF2866	OF2874	OF2874	L101	L101	OF2830	OF2830
Mineral	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Ctl	Lz	Lz
Analyses	2.1	4.3	5.2	5.4	1.6	6.1	3.3	1.6	3.1	5.1	2.2	7.2
SiO ₂	43.98	43.29	42.09	42.24	41.18	39.75	48.26	41.78	41.07	39.76	40.29	38.41
Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.92	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.93	0.94	3.09	2.93	4.47	5.17	3.45	2.72	3.58	5.84	4.54	6.97
FeO	2.21	3.02	2.79	2.50	2.77	3.20	4.46	4.21	4.20	4.10	3.33	3.71
MgO	40.84	40.14	39.25	39.35	38.37	38.22	30.04	36.60	38.75	37.71	39.23	37.55
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.19	1.61	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.96	87.39	87.23	87.02	87.25	87.26	87.41	86.92	87.59	87.42	87.38	86.64
Si	2.040	2.028	1.975	1.984	1.937	1.871	2.370	2.002	1.927	1.871	1.885	1.817
Al (IV)	0.000	0.000	0.025	0.016	0.063	0.129	0.000	0.000	0.073	0.129	0.115	0.183
Al (VI)	0.051	0.052	0.146	0.146	0.184	0.158	0.200	0.154	0.125	0.194	0.135	0.206
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ₃	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ₂	0.086	0.118	0.110	0.098	0.109	0.126	0.183	0.169	0.165	0.161	0.130	0.147
Mg	2.824	2.802	2.745	2.755	2.690	2.681	2.199	2.614	2.710	2.644	2.735	2.648
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.062	0.000	0.000	0.000	0.000

Tab. 4.10 – Analisi chimiche SEM-EDS rappresentative di crisotilo e lizardite delle vene di tipo 4. Le analisi sono state normalizzate sulla base di 7 ossigeni anidri. L'Al è stato collocato nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico.

Representative SEM-EDS analyses of chrysotile and lizardite from type 4 veins. Chrysotile and lizardite chemical analyses were normalised on the basis of 7 anhydrous oxygens. Al has been allocated into both octahedral and tetrahedral sites in order to obtain the full occupancy of the tetrahedral site.

Condizioni genetiche

Sulla base dei rapporti microstrutturali con le altre generazioni di vene e con l'incassante è possibile ipotizzare che le vene a crisotilo (o lizardite) di tipo 4 siano vene tardive, seguite soltanto dallo sviluppo delle vene a tremolite + calcite (vene di tipo 5). Le relazioni microstrutturali e i dati termobarometrici (Compagnoni et al., 1980; Pognante et al., 1985; Castelli et al., 1995) suggeriscono che queste vene si siano formate in ambiente molto superficiale, dove le serpentiniti si deformano in modo fragile. Questa ipotesi è confermata anche da considerazioni legate ai processi di nucleazione e crescita: secondo Evans (2004) il crisotilo non avrebbe un proprio campo di stabilità, ma la sua crescita rispetto alla lizardite sarebbe legata ai differenti ambienti di nucleazione e crescita: per il crisotilo, alta porosità, moderata sovrassaturazione e crescita da una fase fluida, che sono condizioni tipiche di una frattura beante; per la lizardite, bassa porosità, bassa sovrassaturazione e crescita per idratazione di olivina o pirosseno.

Il controllo esercitato dall'ambiente di nucleazione nello sviluppo di crisotilo e lizardite è ben evidente in un campione di serpentinita proveniente dalla Val d'Ala (P.ta della Rossa). Si tratta di una serpentinita massiccia con la tipica paragenesi di picco metamorfico ad olivina, Ti-clinohumite, diopside e antigorite, attraversata da due differenti generazioni di vene metamorfiche, rispettivamente di tipo 2 (ad antigorite + olivina + diopside + Ti-clinohumite) e di tipo 4 (crisotilo + magnetite). Le vene a crisotilo + magnetite sono le più diffuse ed hanno larghezza di qualche millimetro: nella porzione centrale di queste vene sono presenti uno o due allineamenti di magnetite idioblastica.

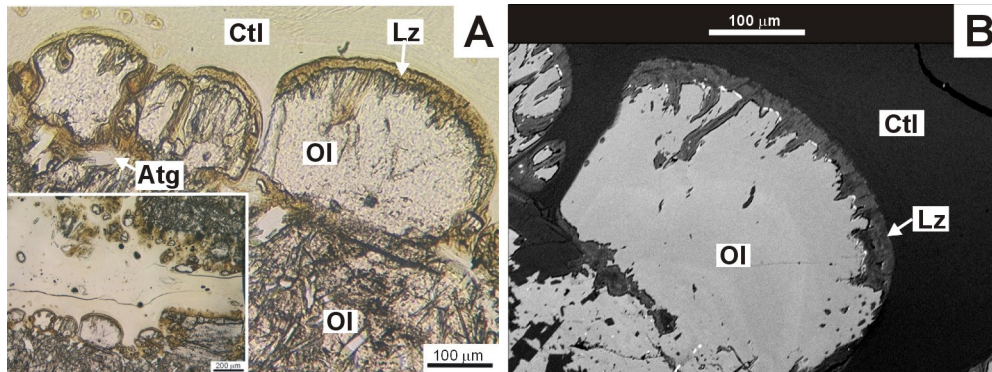


Fig. 4.22 – A) Vena tardiva di crisotilo (Ctl) in una matrice costituita essenzialmente da olivina metamorfica (Ol) e diopside (nel riquadro). Dettaglio del contatto tra olivina e crisotilo: l'orlo rossiccio è costituito da lizardite (Lz) ricca in Cl, a grana molto fine. La cristallizzazione della lizardite potrebbe essere stata favorita durante il primo stadio della formazione della vena, quando la porosità era bassa. Al contrario, il crisotilo sarebbe cresciuto durante la successiva fase di apertura della vena, in condizioni di alto rapporto fluido/roccia. A1, solo pol. **B)** Immagine in elettroni retrodiffusi dello stesso cristallo di olivina riportato in A). La lizardite ricca in Cl appare più luminosa del crisotilo della vena.

A) Late chrysotile (Ctl) vein in a matrix mainly consisting of metamorphic olivine (Ol) and diopside (in the inset). Detail of the contact between olivine and chrysotile: the brownish rim consists of very fine grained Cl-rich lizardite (Lz). Lizardite crystallization could have been favoured during the first step of the vein formation, when the porosity was low. On the contrary, chrysotile could have grown during the opening of the fracture, at high fluid/rock ratio conditions. A1, PPL. **B)** BSE image of the same olivine crystal of A). The Cl-rich lizardite shows a higher brightness than the chrysotile in the vein.

Quando la vena a crisotilo attraversa i cristalli di olivina, quest'ultima assume un abito tondeggiante, ed è sempre circondata da un orlo bruno-rossastro a grana molto fine, non risolubile al microscopio ottico (Fig. 4.22). Al SEM-EDS esso è risultato essere un serpentino

molto ricco in Cl (fino al 0.30 % in peso); la quantità di Cl scende al di sotto del limite di rivelabilità dell'EDS per il crisotilo della vena. I dati ottenuti al μ -Raman dimostrano che, mentre la vena è costituita da crisotilo, il bordo bruno tra l'olivina e la vena è lizardite. Il sottile orlo a lizardite attorno all'olivina può essere interpretato: i) come il primo prodotto di idratazione dell'olivina, sviluppatosi in assenza di fratturazione (quindi in condizioni di bassa porosità) oppure ii) come prodotto della reazione $Ol + Ctl = Lz$.

La presenza di abbondante Cl nell'orlo lizarditico a grana fine attorno all'olivina potrebbe essere spiegato sulla base dei lavori di Rucklidge & Patterson (1977), Miura et al. (1981), Dahlberg & Saini-Eidukat (1991) e Saini-Eidukat et al. (1994). Un fluido con pH neutro o acido, ricco in HCl, attraversa una roccia costituita in buona parte da olivina. L'olivina si idrata trasformandosi in serpentino: al fronte di reazione il pH diventa basico e si consuma H_2O , con conseguente arricchimento in Cl della fase fluida. Il pH basico stabilizza un composto intermedio, $Fe(OH)Cl_3$, che precipita al contatto con l'olivina in associazione con la lizardite a grana fine. A mano a mano che il fronte di reazione si sposta il pH ridiventa acido, destabilizzando il cloruro e liberando Fe^{2+} . Il Fe^{2+} si ossida e precipita magnetite. Le vene a crisotilo + magnetite sono successive alla paragenesi di picco metamorfico.

4.4.7 Vene di tipo 5: tremolite + calcite

Le vene a tremolite + calcite sono diffuse nelle piccole masse di serpentiniti incluse nei calcescisti della Zona Piemontese. Nelle serpentiniti del Massiccio di Lanzo, invece, la rara tremolite è localizzata in fasce ristrette lungo le quali sono probabilmente circolati fluidi tardivi.

Paragenesi

La tremolite si presenta generalmente in fibre bianche di lunghezza centimetrica, sempre associate a calcite (Fig. 4.23). Le vene a tremolite + calcite costituiscono spesso un vero e proprio reticolato, che conferisce alla serpentinite un aspetto brecciato. Le analisi al SEM-EDS mostrano che la tremolite ha una composizione omogenea e prossima a quella del termine puro: solo raramente include poco Na e Al.

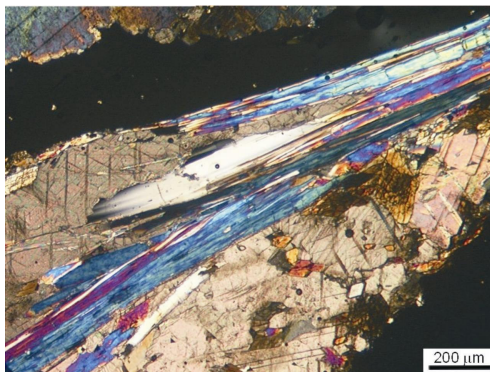


Fig. 4.23 – Tremolite fibrosa associata a calcite in una vena di tipo 5. OULX, pol.X.
Fibrous tremolite associated to calcite in a type 5 vein. OULX, XPL.

Condizioni genetiche

Le osservazioni microstrutturali suggeriscono che le vene a tremolite siano le più recenti. La formazione della paragenesi tremolite + calcite è essenzialmente influenzata da due parametri: i) la presenza di una fase fluida contenente CO_2 e ii) la composizione della fase fluida, in particolare il contenuto di Ca^{2+} , Mg^{2+} e SiO_2 nella soluzione acquosa. La dipendenza

della paragenesi tremolite + calcite da queste due variabili è ben evidenziata dai diagrammi $\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ vs. $\mu(\text{SiO}_2)$ di Fig. 4.24 (cfr. anche Bowers et al., 1984), dai quali si deduce che:

- la paragenesi a tremolite + calcite si sviluppa soltanto se la fase fluida contiene CO_2 ;
- all'aumentare della quantità di CO_2 presente nella fase fluida, la tremolite estende il suo campo di stabilità a spese del diopside (Fig. 4.24D);
- la tremolite si sviluppa per valori più elevati di $\mu(\text{SiO}_2)$, rispetto a quelli richiesti per la formazione del diopside.

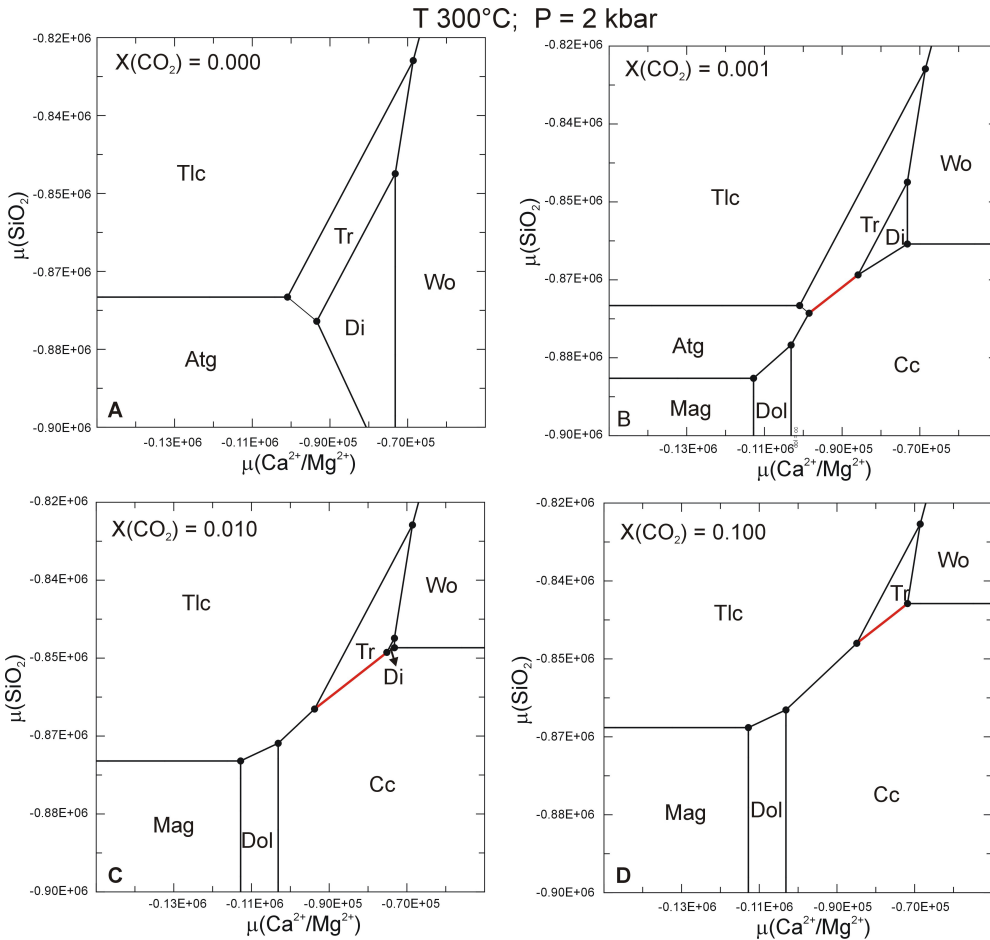


Fig. 4.24 – Diagrammi $\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ vs. $\mu(\text{SiO}_2)$ nel sistema CMSH, realizzati per diversi valori di $X(\text{CO}_2)$. La paragenesi tremolite (Tr) + calcite (Cc) è indicata con una linea rossa spessa.

$\mu(\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+})$ vs. $\mu(\text{SiO}_2)$ diagrams in the CMSH system for different $X(\text{CO}_2)$ values. The tremolite (Tr) + calcite (Cc) paragenesis is represented as a thick red line.

4.4.8 Altre tipologie di vene

In alcune serpentiniti sono state osservate vene metamorfiche caratterizzate da paragenesi differenti rispetto a quelle finora descritte: la loro scarsa diffusione non ha permesso di riconoscere i rapporti microstrutturali con le altre generazioni di vene e non è, quindi, stato possibile inserirle nella storia evolutiva delle serpentiniti. Esse sono:

- vene a carlosturanite + magnetite (+ antigorite?);
- vene a brucite e magnetite;

- vene a granato;
- vene a calcedonio + calcite;
- vene a carbonati.

Vene a carlosturanite + magnetite (+ antigorite?)

Le vene a carlosturanite sono state riconosciute soltanto a Fubina, nella porzione settentrionale del Massiccio di Lanzo. Si tratta di vene con ampiezza da plurimillimetrica a centimetrica. Sul campione a mano appaiono costituite da carlosturanite in fibre piuttosto lunghe (fino a qualche cm), di colore bruno con riflessi dorati. Il contatto tra la vena e la serpentinite incassante è sempre piuttosto netto e le fibre sono generalmente inclinate rispetto alle salbande della vena. In sezione sottile la carlosturanite appare associata ad antigorite (riconosciuta tramite spettroscopia μ -Raman) (Fig. 4.25A), ma non è chiaro quali siano i rapporti tra i due minerali. La magnetite è abbondante ed allungata tra le fibre.

Queste vene sono state individuate in serpentiniti attraversate da vene a crisotilo (vene di tipo 4). Le relazioni microstrutturali sembrerebbero suggerire che le vene a carlosturanite siano precedenti rispetto a quelle a crisotilo, ma la loro diffusione è troppo scarsa per dimostrarlo con certezza.

Vene a brucite e magnetite

In alcuni campioni raccolti nella miniera di Balangero sono state osservate vene tardive a brucite e magnetite. La brucite si presenta in lamelle idiomorfiche con i tipici colori di interferenza anomali nel bruno; la magnetite forma idiomorfi di grosse dimensioni. Le relazioni microstrutturali con le altre generazioni di vene metamorfiche non sono chiare.

Vene a granato

In un campione di serpentiniti raccolto presso il M. Crusat (nella parte occidentale del Massiccio di Lanzo) è stata rinvenuta una vena di granato andraditico larga 2-3 mm. Sul campione a mano il granato ha colore verde-giallo, trasparente; i contatti con l'incassante sono netti e non si osservano bordi di alterazione. In sezione sottile la vena appare costituita essenzialmente da granato, che è un'andradite particolarmente pura. La vena a granato taglia vene sottili e discontinue di crisotilo (crisotilo ricco in Ni, descritto nel § 4.4.6) (Fig. 4.25B), suggerendo quindi di essere una vena tardiva.

Vene a calcedonio + carbonati

Nelle serpentiniti affioranti presso la miniera asbestifera di Balangero sono state localmente osservate vene tardive costituite da calcedonio e carbonati. Si tratta di vene di larghezza millimetrica, con andamento rettilineo e contatti netti con l'incassante. Il carbonato ha abito perfettamente idiomorfico, prismatico allungato ed è talvolta geminato. Il calcedonio, invece, ha una struttura concrezionata e sembra crescere nelle cavità tra i carbonati, tappezzandole (Fig. 4.25C) (cfr. Castelli et al., 1995). Queste vene sembrano essere legate alla circolazione di fluidi tardivi ricchi in CO₂ e in SiO₂ all'interno di fratture aperte che hanno consentito inizialmente la crescita idiomorfa del carbonato e successivamente la precipitazione della SiO₂ sotto forma di calcedonio concrezionato.

Vene a carbonati

Le vene a carbonati rappresentano probabilmente le vene più tardive che attraversano le serpentiniti del Massiccio di Lanzo; hanno generalmente spessore sub-millimetrico e tagliano le altre generazioni di vene metamorfiche (Fig. 4.25D).

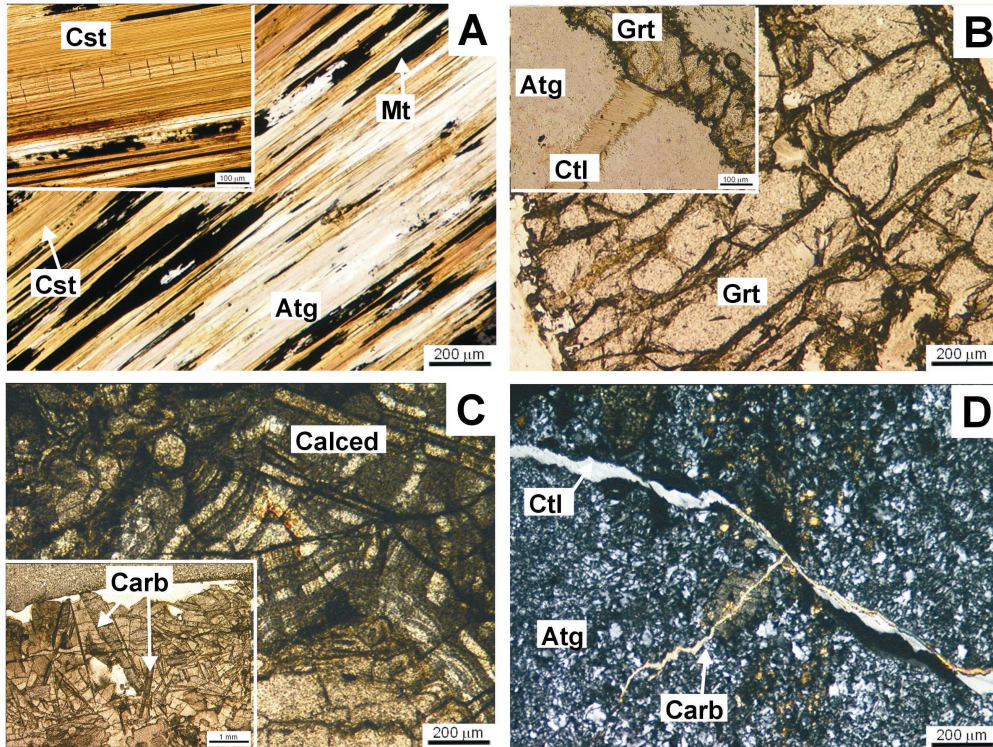


Fig. 4.25 – **A**) Vena a carlosturanite (Cst) + magnetite (Mt) (+ antigorite?) (nel riquadro, un dettaglio della carlosturanite, con il tipico sistema di fratture perpendicolari all'allungamento delle fibre). La magnetite forma cristalli allungati tra le fibre di carlosturanite. L'antigorite (Atg) è associata alla carlosturanite, ma i loro rapporti non sono chiari. OF2864, solo pol. **B**) Vena tardiva a granato (Grt) che taglia una vena di tipo 4 a crisotilo (nel riquadro). Il granato è un'andradite pura. OF2874, solo pol. **C**) Vena a carbonato (Carb) + calcedonio (Calced). I cristalli di carbonato sono idioblastici (nel riquadro), mentre il calcedonio è interstiziale. OF2853, pol.X (e solo pol. nel riquadro). **D**) Vena tardiva a carbonato che taglia una vena di tipo 4 a crisotilo (Ctl), in una matrice antigoritica con struttura intrecciata. BAL OCC5, pol.X.

A) Carlosturanite (Cst) + magnetite (Mt) (+ antigorite?) vein (in the inset, a detail of carlosturanite, with the typical fracture system perpendicular to the fiber elongation). Magnetite occurs as elongated crystals among carlosturanite fibers. Antigorite (Atg) is associated to carlosturanite, but their relationships are not clear. OF2864, PPL. **B**) Late garnet (Grt) vein, crosscutting a chrysotile (Ctl) type 4 vein (in the inset). Garnet is a pure andradite endmember. OF2874, PPL. **C**) Carbonate (Carb) + calcedony (Calced) vein. Carbonate crystals are idioblastic (in the inset), while calcedony is interstitial. OF2853, XPL (and PPL in the inset). **D**) Late carbonate vein crosscutting a chrysotile type 4 vein, in an antigorite matrix with interlocking structure. BAL OCC5, XPL.

4.5 Ricostruzione della traiettoria P-T delle serpentiniti

La ricostruzione di una traiettoria P-T per il sistema ultramafico è generalmente piuttosto complessa per i seguenti motivi:

- i) la maggior parte delle reazioni che coinvolgono i minerali del gruppo dei serpentini sono soltanto temperatura-dipendenti e non forniscono quindi informazioni sulla pressione (cfr. per es. Evans et al., 1976);

- ii) il campo di stabilità dei serpentini è molto ampio e poco vincolato alle basse temperature (Evans, 2004);
- iii) i serpentini ricristallizzano molto facilmente anche per piccole variazioni nelle condizioni di pressione e temperatura e di conseguenza, relitti microstrutturali della storia prograd delle serpentiniti sono molto rari.

La storia metamorfica della Zona Piemontese è stata, finora, ricostruita essenzialmente sulla base delle paragenesi presenti nelle rocce basiche associate alle serpentiniti e ai calcescisti, per le quali è possibile applicare la geotermobarometria tradizionale (Pognante, 1991). Tuttavia, le relazioni microstrutturali tra le diverse generazioni di vene metamorfiche riconosciute nelle serpentiniti, associate ai dati termobarometrici della letteratura, alle informazioni ricavate tramite il TEM (parametro m dell'antigorite) e alle informazioni dedotte dall'analisi delle pseudosezioni, hanno consentito di ricostruire una traiettoria P-T oraria molto simile a quella stimata per altre meta-ofioliti della Zona Piemontese (es. Li et al., 2004).

4.5.1 Dati termobarometrici

Le evidenze della storia prograd alpina sono rare sia nel Massiccio di Lanzo sia nella Zona Piemontese e sono limitate a relitti pre-eclogitici di glaucofane, clinozoisite e lawsonite nelle rocce basiche (Pognante, 1991). Nelle serpentiniti del Massiccio di Lanzo, la balangeroite sembra essere una fase prograd formatasi nelle condizioni riducenti tipiche del processo di serpentinnizzazione (cfr. § 4.3.2). Tuttavia, con i dati finora a disposizione non è possibile delimitarne il campo di stabilità ed ottenere da questo minerale informazioni di tipo termobarometrico.

Il picco metamorfico è, invece, molto meglio vincolato dalle paragenesi delle rocce basiche. Rösli (1988) indica temperature di 450-500°C e pressioni minime di 12-15 kbar per il Massiccio di Lanzo; Pognante (1991) ricava condizioni di picco metamorfico di 500-550°C e 15-16 kbar per il Massiccio di Lanzo e la Zona Piemontese Interna, e di 350°C e 11-12 kbar per la Zona Piemontese Esterna. I recenti dati di Pelletier & Müntener (2005) suggeriscono per il Massiccio di Lanzo condizioni di picco metamorfico di più alta pressione e temperatura rispetto a quelli di Pognante (1991). La paragenesi a cianite, talco e cloritoide osservata in alcuni dicchi di Mg-gabbri, infatti, indica $T = 550-620^\circ\text{C}$ e $P = 20$ kbar.

La successiva evoluzione metamorfica retrograd associata all'esumazione è meno vincolata: Pognante descrive una traiettoria decompressionale associata ad una diminuzione di temperatura ($P < 6$ kbar per $T = 400^\circ\text{C}$) per la Zona Piemontese Interna, ed una traiettoria praticamente isoterma per la Zona Piemontese Esterna. Castelli et al. (1995), studiando le rodingiti associate alle serpentiniti della miniera di Balangero, ricavano condizioni di $T = 300-400^\circ\text{C}$ e $P = 3-4$ kbar per le vene ad antigorite \pm diopside (vene di tipo 3) (cfr. § 4.4.5).

4.5.2 Dati TEM

Come già descritto nel § 4.4.5, gli spettri di diffrazione elettronica ottenuti al TEM sulle antigoriti delle vene di tipo 3 hanno permesso di calcolare un parametro di cella medio di 43.77 e 42.99 Å, cui corrisponde un parametro $m = 17$ (Mellini et al., 1987). Sulla base dei dati di Mellini et al. (1987), Wunder et al. (2001), Bromiley & Powley (2003) e Evans (2004) questo valore del parametro m indica condizioni di pressione e temperatura tipiche della facies scisti verdi: in particolare, Mellini et al. (1987) affermano che l'antigorite con $m = 17$ è stabile a $T = 435 \pm 30^\circ\text{C}$ e $P = 1-2$ kbar.

4.5.3 Dati ricavabili dai diagrammi di fase

Lo studio del sistema ultramafico mediante l'approccio dei diagrammi di fase è reso complicato dall'assenza di dati termodinamici per le basse temperature. I campi di stabilità delle fasi che possono potenzialmente comparire nel sistema ultramafico non sono ben definiti (il crisotilo, ad esempio, potrebbe non avere un suo campo di stabilità – Evans, 2004), così come mancano modelli di soluzioni solide appropriati per molte delle fasi che caratterizzano questo sistema chimico (nel modello di soluzione solida dell'antigorite, ad esempio, si tiene conto della possibile sostituzione $Fe^{IV}Si_{-1}Fe^{VI}Mg_{-1}$, ma non della sostituzione $Al^{IV}Si_{-1}Al^{VI}Mg_{-1}$). A questi problemi si aggiungono quelli legati alla difficoltà nello stimare alcuni parametri essenziali nel processo di serpentizzazione, quali fO_2 e fS_2 , aH_2O ed il rapporto Fe^{+2}/Fe^{+3} .

Il sistema CMASH e l'importanza della composizione globale (bulk rock composition)

Le principali reazioni metamorfiche che caratterizzano il sistema ultramafico possono essere descritte nel sistema chimico semplificato $CaO-MgO-SiO_2-H_2O$ (CMASH) e vengono riportate nella griglia petrogenetica di Fig. 4.26, costruita utilizzando il database termodinamico internamente consistente e l'equazione di stato per l' H_2O di Holland & Powell (1998, aggiornamenti del 2002); la reazione $Ctl = Atg$ è ricavata da Bucher & Frey (2002). Nella griglia petrogenetica sono riportate anche le relative chemografie, che indicano le paragenesi stabili nelle diverse condizioni P-T. Dall'analisi delle chemografie è possibile osservare come la composizione chimica del sistema influenzi notevolmente lo sviluppo delle diverse paragenesi. In particolare, un valore elevato del rapporto CaO/MgO favorisce le paragenesi contenenti diopside rispetto a quelle a tremolite, mentre bassi valori del rapporto $(CaO+MgO)/SiO_2$ favoriscono le fasi più ricche in SiO_2 come talco e tremolite.

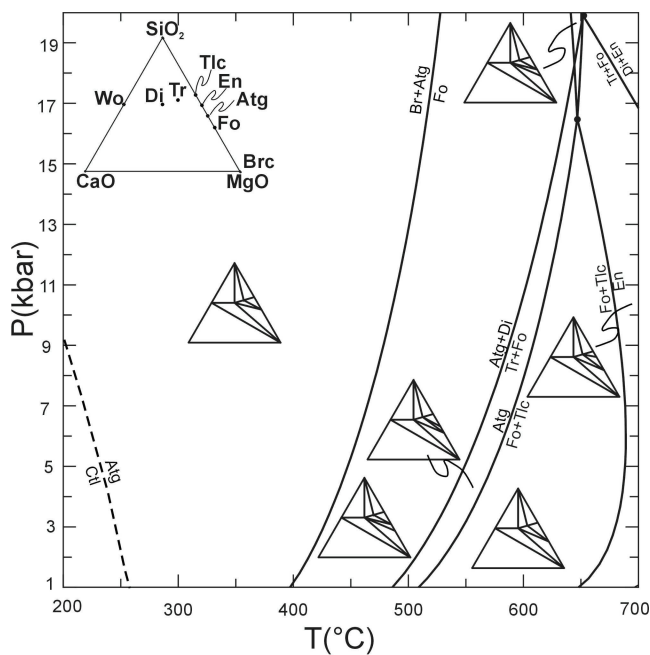


Fig. 4.26 – Griglia petrogenetica che riporta le principali reazioni nel sistema CMASH, con le relative chemografie. La curva di reazione $Ctl=Atg$ è presa da Bucher & Frey (2002).

Petrogenetic grid for the equilibria in the CMASH system, with the relevant chemographies. The $Ctl=Atg$ curve is taken from Bucher & Frey (2002).

Il ruolo esercitato dalla composizione chimica della roccia totale nello stabilizzare le diverse paragenesi del sistema ultramafico è particolarmente evidente se si confrontano pseudosezioni ottenute utilizzando differenti composizioni chimiche globali.

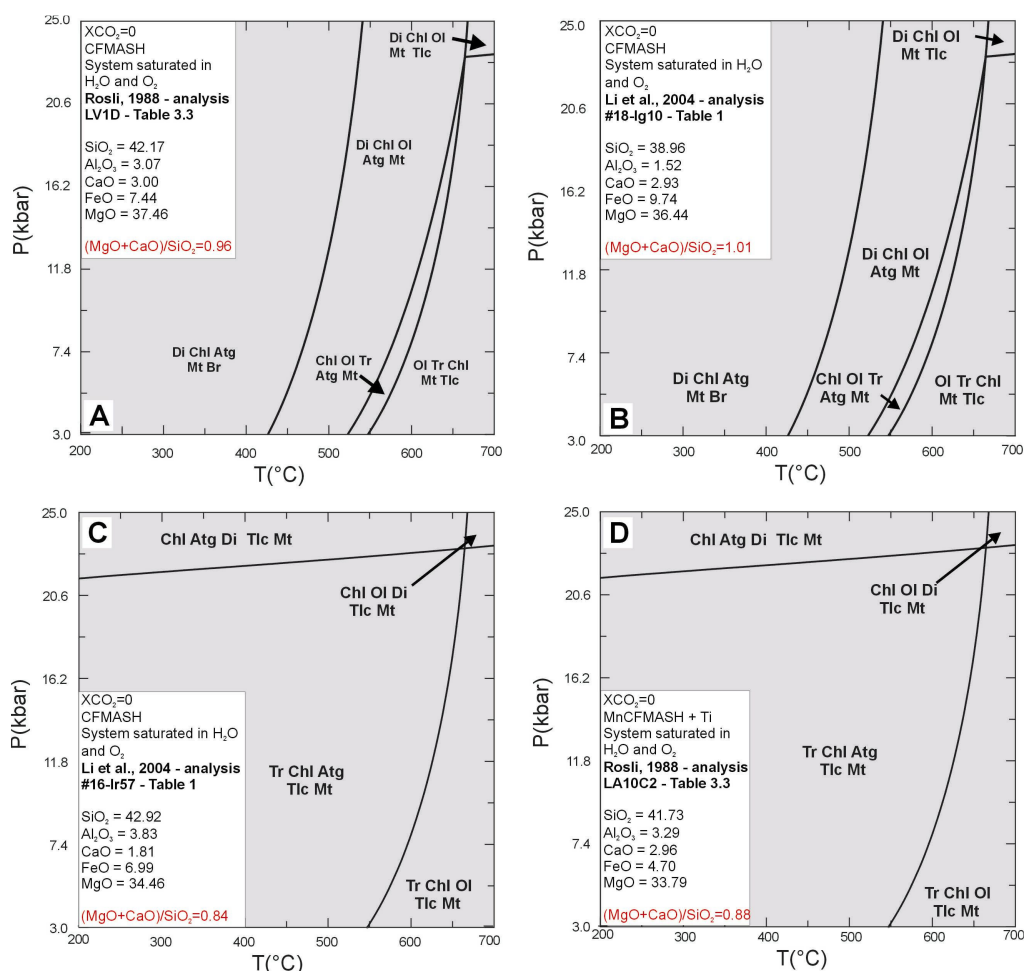


Fig. 4.27 – Pseudosezioni P-T (per $X(\text{CO}_2)=0$) calcolate nel sistema CFMASH usando la composizione chimica roccia totale delle serpentiniti LV1D (A) e LA10C2 (D) (Rösli, 1988 – Table 3.3), #18-Ig10 (B) e #16-Ir57 (C) (Li et al., 2004). Il rapporto $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ è ≈ 1 per (A) e (B), mentre è inferiore a 0.9 per (C) e (D). H_2O e O_2 sono stati considerati componenti in eccesso. Tutti i campi hanno la stessa varianza ($v=3$); le linee hanno varianza 2. La topologia delle pseudosezioni cambia drasticamente da A e B a C e D. Il rapporto $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$, infatti, gioca un ruolo cruciale per la stabilizzazione di olivina + diopside al posto di talco + tremolite. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = clorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivina, Tlc = talco, Tr = tremolite].

P-T pseudosections (at $X(\text{CO}_2)=0$) calculated in the CFMASH system using the bulk rock compositions of the serpentinite LV1D (A) and LA10C2 (D) of Rösli, 1988 – Table 3.3 and #18-Ig10 (B) and #16-Ir57 (C) of Li et al., 2004. The $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ ratio is close to unity for (A) and (B), while it is lower than 0.9 for (C) and (D). H_2O and O_2 were considered as component in excess. All the fields have the same variance ($v = 3$); lines are di-variant. The topology of the pseudosections changes abruptly from A and B to C and D. The $(\text{MgO}+\text{CaO})/\text{SiO}_2$ ratio, in fact, play a critical role for the stabilization of olivine + diopside instead of talc + tremolite. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = chlorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivine, Tlc = talc, Tr = tremolite].

In Fig. 4.27 vengono riportate quattro pseudosezioni costruite nel sistema CFMASH per alcune serpentiniti provenienti dalla porzione settentrionale del Massiccio di Lanzo [Rösli,

1988: (A) analisi LV1D, Table 3.3; (D) analisi LA10C2, Table 3.3] e dalla Zona Zermatt-Saas Fee [Li et al., 2004: (B) analisi #18_Lg10, Table 1; (C) analisi #16_Lr57, Table 1]. Le pseudosezioni sono state costruite seguendo l'approccio di Connolly (1990) e usando il database termodinamico internamente consistente e l'equazione di stato per l'H₂O di Holland & Powell (1998, aggiornamenti del 2002). Le fasi considerate nel calcolo sono: olivina, antigorite, diopside, tremolite, clorite, talco e magnetite e sono state considerate le soluzioni solide per olivina (Holland & Powell, 1998), clorite (Holland et al., 1998) e antigorite (modello ideale - Connolly, 1990). Per semplicità, nel calcolo sono state fatte le seguenti assunzioni: a) l'H₂O è una fase fluida in eccesso e b) l'O₂ è un componente in eccesso (il ruolo esercitato dalla f_{O_2} nello stabilizzare le diverse paragenesi verrà preso in considerazione nel paragrafo seguente).

Le pseudosezioni A e B si riferiscono a rocce caratterizzate da rapporti (CaO+MgO)/SiO₂ ≈ 1. In esse si osserva che l'antigorite è stabile fino a 550-650°C, quando la paragenesi a clorite + olivina + tremolite + antigorite + magnetite si destabilizza per dare olivina + tremolite + clorite + magnetite + talco. Tra 450 e 650°C circa sono contemporaneamente stabili antigorite ed olivina. Nelle pseudosezioni C e D, calcolate per composizioni chimiche totali caratterizzate da rapporti (CaO+MgO)/SiO₂ < 0.9, la topologia del diagramma cambia completamente e vengono stabilizzati talco e tremolite al posto di olivina e diopside, come anticipato dall'analisi delle chemografie di Fig. 4.26.

Calcolo della f_{O_2} nelle condizioni di picco metamorfico

La presenza in molte serpentiniti analizzate (Massiccio di Lanzo e Zona Piemontese Interna) di abbondanti opachi e in particolare di magnetite e leghe FeNi nella paragenesi di picco metamorfico permette di poter fare delle stime sui valori della f_{O_2} durante l'evento eclogitico (cfr. Rossetti & Zucchetti, 1988a, b). I principali equilibri tra Fe nativo, ossidi di Fe e leghe FeNi sono riportati nel diagramma log f_{O_2} vs. T di Fig. 4.28, calcolato utilizzando l'approccio di Connolly (1990) ed la banca dati termodinamica di Johnson et al. (1992), per P = 15 kbar. Nel database termodinamico utilizzato, l'unica lega FeNi di cui sono riportati i parametri termodinamici è l'awaruite.

I dati petrografici indicano che, mentre la magnetite è sempre stabile nella paragenesi di picco metamorfico, le leghe FeNi compaiono soltanto nelle serpentiniti che presentano ancora numerosi relitti del protolite peridotitico, in accordo con quanto già osservato da Rossetti & Zucchetti (1988b) e da Frost (1985). Nelle condizioni di picco (T = 500-550°C), la presenza di magnetite e l'assenza di Fe nativo ed ematite permettono di vincolare la f_{O_2} a valori compresi tra 1e⁻²³ e 1e⁻¹⁷. La presenza di awaruite, invece, restringe notevolmente l'intervallo di valori per la f_{O_2} , tra 1e⁻²⁶ e 1e⁻²³. I valori della f_{O_2} ottenuti sono in perfetto accordo con quelli riportati da Rossetti & Zucchetti (1988b) sulla base della paragenesi taenite + awaruite + wairakite + troilite + magnetite, per T = 550°C e P = 15 kbar.

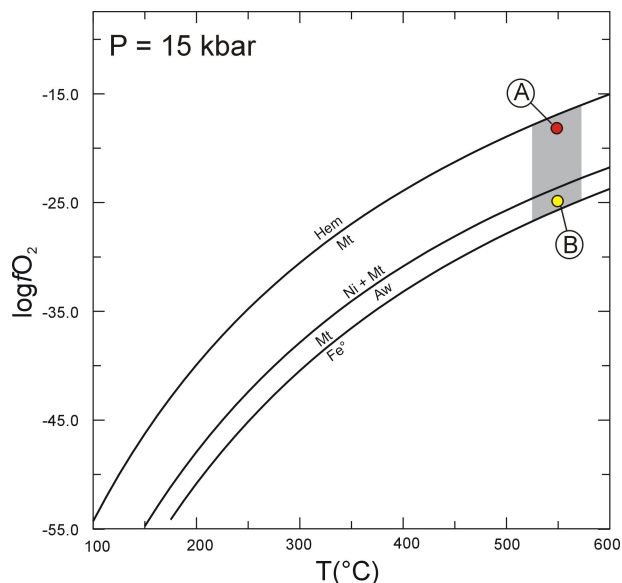


Fig. 4.28 – Diagramma T-log fO_2 che mostra le relazioni di equilibrio nelle serpentiniti contenenti Fe e Ni, per P=15 kbar. L'area in grigio rappresenta la fO_2 per le condizioni di picco metamorfico, dedotta sulla base della presenza di magnetite \pm awaruite nella paragenesi di picco. I punti A e B si riferiscono alle pseudosezioni riportate in Fig. 4.29, Fig. 4.30 e Fig. 4.31. Poiché l'awaruite e le altre leghe FeNi si trovano soltanto nelle serpentiniti che preservano numerosi relitti del protolite peridotitico, la fO_2 indicata in A sembra essere il valore più probabile per le condizioni di picco metamorfico della maggior parte delle serpentiniti della Zona Piemontese Interna. [Aw = awaruite, Fe $^\circ$ = ferro nativo, Hem = ematite, Mt = magnetite, Ni = nickel nativo].

T-log fO_2 diagram showing equilibrium relations in native iron- and nickel-bearing serpentinites at P = 15 kbar. The grey area gives the fO_2 conditions for the peak metamorphic conditions as inferred from the presence of magnetite \pm awaruite in the peak paragenesis. The points A and B refer to the pseudosections reported in Fig. 4.29, Fig. 4.30 and Fig. 4.31. Since awaruite and other FeNi-alloys only occur in serpentinites with abundant relics of the peridotitic protolith, the fO_2 indicated in A seems to be the most probable value for the peak metamorphic conditions of most serpentinites from the Internal Piemontese Zone. [Aw = awaruite, Fe $^\circ$ = native iron, Hem = hematite, Mt = magnetite, Ni = native nickel].

Il ruolo della fO_2

Per la stessa composizione chimica totale già esaminata in precedenza (Rösli, 1988: analisi LV1D, Table 3.3), sono state calcolate due pseudosezioni per valori della fO_2 rispettivamente pari a $1e^{-18}$ (nel campo di stabilità della magnetite, ma al di fuori di quello dell'awaruite – punto A di Fig. 4.28) e $1e^{-25}$ (nel campo di stabilità di magnetite + awaruite – punto B di Fig. 4.28). I risultati, riportati in Fig. 4.29, mostrano che:

- in entrambi i casi, le fasi che vengono stabilizzate non sono termini puri di solo Mg, come invece accadeva considerando l' O_2 come componente in eccesso (Fig. 4.27A);
- in entrambi i casi, la magnetite non viene più stabilizzata in tutto il campo P-T, come invece accadeva considerando l' O_2 come componente in eccesso (Fig. 4.27A,B);
- nella pseudosezione calcolata nelle condizioni più riducenti ($fO_2=1e^{-25}$) la magnetite è stabile solo fino a circa 450°C. Nelle condizioni di picco metamorfico, quindi, essa non risulta una fase stabile, contrariamente a quanto appare dalle osservazioni petrografiche. Utilizzando valori di fO_2 meno riducenti ($fO_2=1e^{-18}$), invece, la magnetite è stabile fino a poco oltre i 600°C. (N.B. Si noti che nella pseudosezione calcolata per valori di $fO_2=1e^{-25}$ la magnetite non viene stabilizzata, nonostante nel diagramma T-log fO_2 di Fig. 4.28 essa risultasse stabile. Ciò è dovuto al fatto che il

diagramma $T\text{-log}f_{\text{O}_2}$ è stato calcolato nel sottosistema Fe-Ni, mentre la pseudosezione è stata costruita nel sistema CFMASH).

La pseudosezione calcolata per valori di f_{O_2} relativamente bassi, quindi, non sembra fornire i risultati attesi; al contrario, utilizzando valori di f_{O_2} leggermente più elevati (ma sempre nel campo di stabilità della magnetite), nelle condizioni del picco metamorfico viene stabilizzata la paragenesi attesa. Come sottolineato da Frost (1985) e Rossetti & Zucchetti (1988b), durante uno stesso evento metamorfico il grado di serpentizzazione non è uniforme e, nelle stesse condizioni di temperatura e pressione, la f_{O_2} è più bassa nelle peridotiti non completamente serpentizzate che contengono ancora relitti di olivina. Valori di f_{O_2} relativamente bassi (come quello usato per la pseudosezione B di Fig. 4.29) rappresentano quindi condizioni estremamente localizzate, in prossimità del fronte di serpentizzazione.

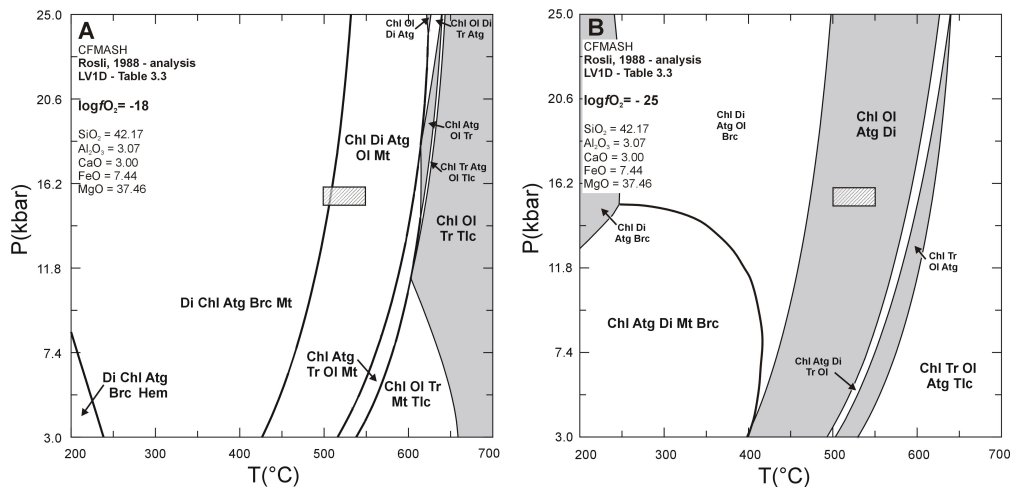


Fig. 4.29 – Pseudosezione P-T calcolata nel sistema CFMASH usando la composizione chimica roccia totale della serpentinite LV1D (Rösl, 1988 – Table 3.3), riportata in alto a sinistra. L'H₂O è stata considerata un componente in eccesso. Le due pseudosezioni sono state calcolate per differenti valori di f_{O_2} : in particolare, (B) è stata calcolata in condizioni più riducenti ($f_{\text{O}_2}=1e^{-25}$) di (A) ($f_{\text{O}_2}=1e^{-18}$). La topologia delle due pseudosezioni è abbastanza simile, ma il campo di stabilità della magnetite si riduce per le condizioni più riducenti (pseudosezione B). Le condizioni di picco metamorfico sono indicate dal riquadro grigio; la pseudosezione (A) è la più coerente con le osservazioni petrografiche. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = clorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivina, Tlc = talco, Tr = tremolite].

P-T pseudosections calculated in the CFMASH system using the reported bulk rock composition of the serpentinite LV1D (Rösl, 1988 – Table 3.3). H₂O was considered as component in excess. The two pseudosections were calculated for different f_{O_2} conditions: in particular, (B) was calculated for more reducing conditions ($f_{\text{O}_2}=1e^{-25}$) than (A) ($f_{\text{O}_2}=1e^{-18}$). The topology of the two pseudosections is quite similar, but the magnetite stability field is reduced in the more reducing environment (pseudosection B). Peak metamorphic conditions are indicated with the grey box; pseudosection (A) is the most coherent with the petrographic observations. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = chlorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivine, Tlc = talc, Tr = tremolite].

Per entrambe le pseudosezioni di Fig. 4.29 sono state, inoltre, calcolate le isoplete del contenuto in Fe per l'antigorite ($X_{\text{Fe}}=\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$), che vengono riportate in Fig. 4.30. L'andamento delle isoplete nelle due pseudosezioni è molto diverso. Nella pseudosezione A, calcolata per valori di $f_{\text{O}_2}=1e^{-18}$, il contenuto di Fe nell'antigorite cresce all'aumentare della temperatura, in modo particolare nel campo di stabilità della paragenesi antigorite + olivina + clorite + diopside + magnetite. Per temperature inferiori ai 450°C, il contenuto di Fe è molto basso e le isoplete assumono un andamento essenzialmente pressione-dipendente. Nella pseudosezione B, calcolata per $f_{\text{O}_2}=1e^{-25}$, invece, il contenuto di Fe nell'antigorite è

decisamente maggiore soprattutto per $T < 450^\circ\text{C}$. Per $T > 450^\circ\text{C}$, invece, l'antigorite sembra avere una composizione pressoché costante, con un X_{Fe} compreso tra 3.0 e 4.0.

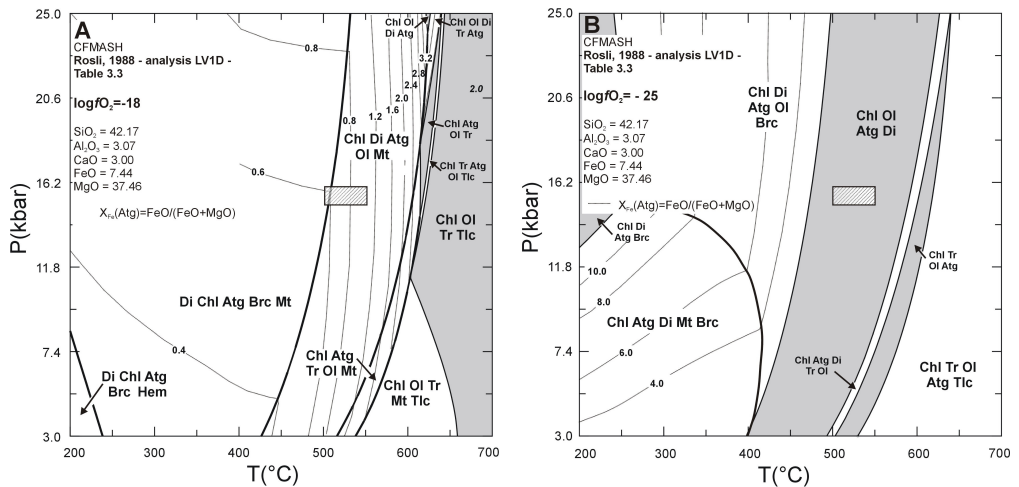


Fig. 4.30 – Stesse pseudosezioni riportate nella Fig. 4.29, che mostrano le isoplete $X_{\text{Fe}} = \text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ per l'antigorite. In A ($f_{\text{O}_2} = 1e^{-18}$) le isoplete sono T-dipendenti e quindi il contenuto di Fe nell'antigorite aumenta all'aumentare della temperatura. In B ($f_{\text{O}_2} = 1e^{-25}$), le isoplete dell'antigorite sono T-dipendenti soltanto per $T > 450^\circ\text{C}$, mentre diventano P-dipendenti per $T < 450^\circ\text{C}$. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = clorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivina, Tlc = talco, Tr = tremolite].

Same P-T pseudosections as in Fig. 4.29, showing the $X_{\text{Fe}} = \text{FeO}/(\text{FeO} + \text{MgO})$ isopleths of antigorite. In A ($f_{\text{O}_2} = 1e^{-18}$) these isopleths are T-dependent and the Fe content of antigorite increases with the increasing temperature. On the contrary, in B ($f_{\text{O}_2} = 1e^{-25}$), the antigorite isopleths are T-dependent only for $T > 450^\circ\text{C}$, while they are P-dependent at $T < 450^\circ\text{C}$. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = chlorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivine, Tlc = talc, Tr = tremolite].

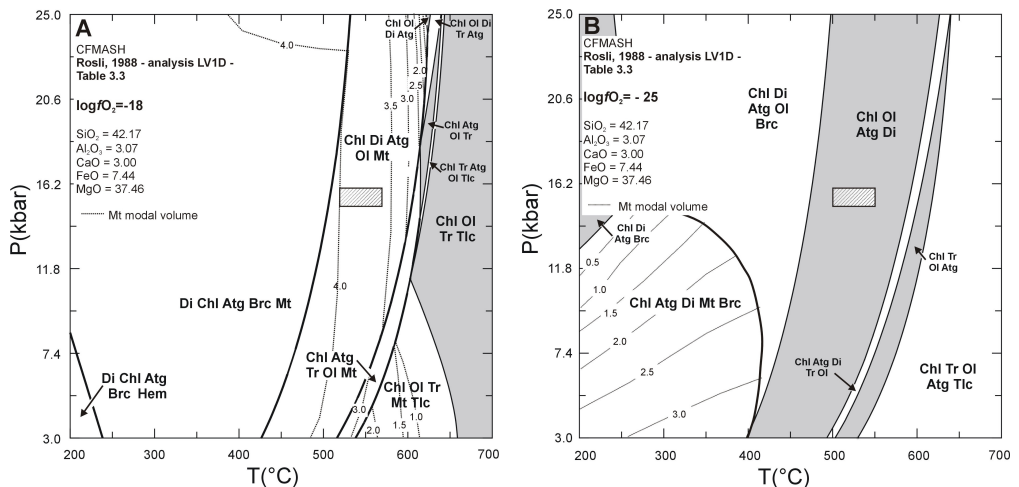


Fig. 4.31 – Stesse pseudosezioni riportate nelle Fig. 4.29 e Fig. 4.30, che mostrano la percentuale modale in volume della magnetite per ciascuna paragenesi. Le curve di uguale volume modale della magnetite hanno lo stesso andamento delle isoplete X_{Fe} dell'antigorite (Fig. 4.30). [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = clorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivina, Tlc = talco, Tr = tremolite].

Same P-T pseudosections as in Fig. 4.29 and Fig. 4.30, showing the modal volume percentage of magnetite in each paragenesis. In the two pseudosections, the curves of equal magnetite modal volume percentage show the same trend as the antigorite X_{Fe} isopleths (Fig. 4.30). [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = chlorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivine, Tlc = talc, Tr = tremolite].

Il maggiore contenuto di Fe nell'antigorite della pseudosezione B è legato all'ambiente maggiormente riducente, che comporta la formazione di una minore quantità di Mt; per $T > 450^\circ\text{C}$ parte del Fe entra anche nell'olivina ed è per questo che la composizione dell'antigorite rimane pressoché costante. L'andamento delle isoplete dell'antigorite in entrambe le pseudosezioni è analogo all'andamento delle curve relative alla percentuale modale di magnetite presente nel sistema (Fig. 4.31), a conferma del fatto che tanto più la magnetite diventa instabile tanto più l'antigorite si arricchisce in Fe.

In entrambi i casi, la composizione dell'antigorite stabile nelle condizioni di picco non coincide con quella delle antigoriti analizzate (che sono sempre leggermente più ricche in Fe), ma l'andamento delle isoplete è comunque coerente con i dati mineralochimici che suggeriscono una composizione più ricca in Fe per le antigoriti di picco metamorfico rispetto a quelle formatesi durante l'evoluzione retrograda delle serpentiniti (cfr. § 4.4.5 e Fig. 4.19).

Conclusioni

Lo studio del sistema ultrafemico mediante l'approccio dei diagrammi di fase permette di concludere che:

- la composizione chimica della roccia totale ha una grande influenza sulla stabilità delle paragenesi. In particolare il rapporto $(\text{MgO} + \text{CaO})/\text{SiO}_2$ controlla lo sviluppo di diopside vs. tremolite (Fig. 4.27);
- la $f\text{O}_2$ ad una data temperatura e pressione può essere calcolata sulla base delle paragenesi dei minerali opachi (Fig. 4.28), ma bisogna tenere presente che anche in uno stesso evento metamorfico, la $f\text{O}_2$ varia in funzione del grado di serpentinnizzazione della peridotite;
- i campi di stabilità delle diverse paragenesi metamorfiche variano in funzione della $f\text{O}_2$; in particolare, per una stessa composizione chimica di partenza, un ambiente maggiormente riducente limita fortemente la stabilità della magnetite (Fig. 4.29);
- la $f\text{O}_2$ controlla anche la composizione delle singole fasi. In particolare, a parità di pressione e temperatura, il contenuto di Fe nell'antigorite aumenta al diminuire della $f\text{O}_2$ (Fig. 4.30);
- indipendentemente dalla $f\text{O}_2$ nel sistema, l'antigorite si arricchisce in Fe all'aumentare della temperatura, confermando i dati sperimentali commentati nel § 4.4.5 (Fig. 4.19);
- l' $a\text{H}_2\text{O}$ e l' $a\text{CO}_2$ giocano un ruolo importante nello stabilizzare il diopside rispetto alla tremolite (cfr. § 4.4.7). In particolare, a parità di composizione chimica totale del sistema, lo sviluppo della tremolite è favorito da più alti valori della $a\text{CO}_2$.

4.5.4 La traiettoria P-T

La traiettoria P-T delle serpentiniti, desunta dall'insieme dei dati termobarometrici e TEM e dallo studio dei diagrammi di fase, è riportata nella pseudosezione di Fig. 4.32, costruita per un valore di $\log f\text{O}_2 = -18$ (cfr. § 4.5.3). In essa sono state riportate le condizioni P-T di formazione ipotizzate per le vene di tipo 1, 2 e 3.

La porzione prograda della traiettoria P-T è soltanto ipotetica: in accordo con le osservazioni microstrutturali commentate nel § 4.4.3, le vene prograde di tipo 1 si sono sviluppate nel campo di stabilità dell'olivina, quindi in condizioni di temperature prossime a quelle del picco. Sono state indicate le condizioni di picco metamorfico riportate da Pognante (1991) e Pelletier & Müntener (2005) per le serpentiniti del Massiccio Ultrabasico di Lanzo; pur essendo significativamente differenti in termini di pressione, sono entrambe compatibili con la paragenesi ad olivina + antigorite + Ti-clinohumite + diopside + magnetite osservata nelle vene di tipo 2. Le condizioni di formazione delle vene di tipo 3 ad antigorite + diopside sono invece molto più vincolate (cfr. § 4.4.5). Nella pseudosezione non sono state riportate le

condizioni di formazione delle vene di tipo 4 (a crisotilo) e di tipo 5 (a tremolite), per le quali entrano in gioco alcuni fattori critici, quali l'assenza di dati termodinamici attendibili per il crisotilo (cfr. Evans, 2004) e il ruolo cruciale esercitato dalla composizione chimica della fase fluida per lo sviluppo della tremolite (cfr. § 4.4.7). Entrambe queste generazioni di vene, tuttavia, si sono verosimilmente formate in condizioni estremamente superficiali, quindi a pressioni e temperature molto basse.

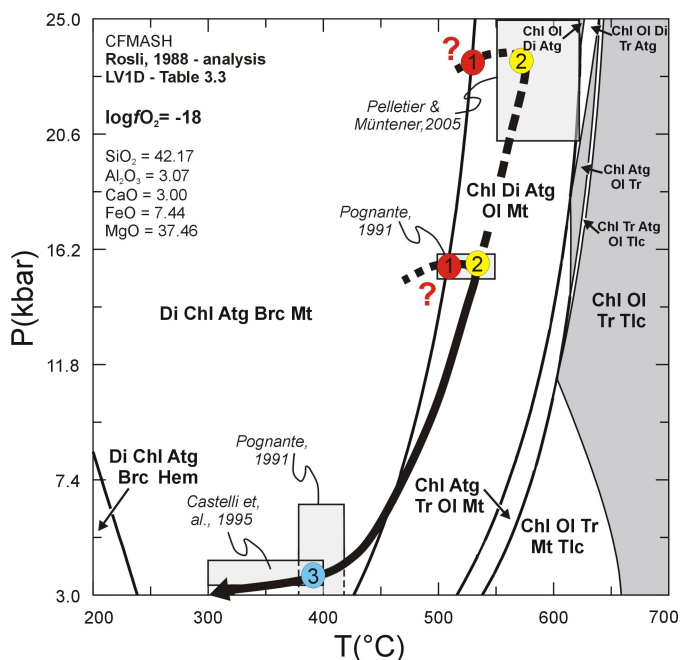


Fig. 4.32 – Stessa pseudosezione riportata nella Fig. 4.29A. Le condizioni P-T per le vene di piccolo metamorfico di tipo 2 sono state dedotte dai dati termobarometrici di Pognante (1991) e di Pelletier & Müntener (2005); le condizioni P-T per le vene ad antigorite di tipo 3 sono state dedotte dalle stime termobarometriche di Pognante (1991) e Castelli et al. (1995) e dal parametro $m = 17$ dell'antigorite, determinato sperimentalmente. Le traiettorie P-T prograde e retrograde ricostruite per le serpentiniti della Zona Piemontese Interna sono rappresentate con le linee nere tratteggiate e continua, rispettivamente. I numeri cerchiati si riferiscono alle diverse generazioni di vene metamorfiche. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = clorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivina, Tlc = talco, Tr = tremolite].

Same P-T pseudosections as in Fig. 4.29A. P-T metamorphic conditions for type 2 peak metamorphic veins were inferred from the thermobarometric data of Pognante (1991) and Pelletier & Müntener (2005); P-T metamorphic conditions for type 3 antigoritic veins were taken from the thermobarometric estimates of Pognante (1991) and Castelli et al. (1995) and of from the experimentally determined $m = 17$ value for antigorite. The estimated prograde and retrograde P-T path for the serpentinites of the Internal Piemontese Zone is represented by the black dashed and continuous lines, respectively. The circled numbers refer to the different generations of metamorphic veins. [Atg = antigorite, Br = brucite, Chl = chlorite, Di = diopside, Mt = magnetite, Ol = olivine, Tlc = talc, Tr = tremolite].

4.5.5 Il ruolo della fase fluida

I dati raccolti tramite lo studio petrologico delle serpentiniti forniscono informazioni sul tipo di fase fluida circolante nei diversi momenti della storia metamorfica delle serpentiniti e sul ruolo da essa esercitata nello sviluppo delle diverse paragenesi.

- Evoluzione prograde** - Lo sviluppo della balangeroite associata a leghe FeNi e a solfuri di Fe e/o Ni suggerisce che durante la fase prograde del metamorfismo alpino le serpentiniti siano state interessate dalla circolazione di fluidi riducenti, caratterizzati da

una bassa fO_2 . Tali condizioni sarebbero ulteriormente confermate se venisse dimostrato che le inclusioni fluide riconosciute nella balangeroite sono costituite da idrocarburi. La formazione di metano abiogenico è stata documentata solo in pochi casi e fino ad ora non si conosce molto sui processi che ne determinano la formazione. Horita & Berndt (1999) suggeriscono che il metano si formi rapidamente in presenza di leghe FeNi (come l'awaruite), secondo la reazione:



La formazione del metano sarebbe cioè catalizzata dalle leghe FeNi e non dalla magnetite.

- b) Picco metamorfico – La circolazione di fluidi anche durante la fase di picco metamorfico in facies eclogitica è testimoniata dalla presenza di abbondanti inclusioni fluide all'interno dell'olivina presente nelle vene di tipo 2. Scambelluri et al. (1997) riportano fluidi caratterizzati da una salinità molto elevata (40-50% in peso di NaCl equivalenti) per vene di alta pressione caratterizzate da analoghe paragenesi e provenienti dal Massiccio di Voltri. L'elevato contenuto in Cl dei fluidi eclogitici viene interpretato come derivante dal riciclo dei fluidi oceanici. La presenza di Cl all'interno dei fluidi eclogitici potrebbe spiegare anche la comparsa dell'oro (cfr. § 4.3.2) nelle vene di alta pressione: l'Au, infatti può essere facilmente trasportato come complesso del Cl (Archibald et al., 2001).
- c) Evoluzione retrograda – L'importanza esercitata dalla fase fluida durante l'evoluzione retrograda delle serpentiniti è innanzitutto evidenziata dallo sviluppo delle vene a crisotilo: la formazione di questo serpentino, infatti, richiede fratture aperte e crescita da una fase fluida. La sostituzione dei nuclei delle strutture a maglie da parte della tremolite, localmente osservata in alcune serpentiniti (cfr. § 4.3.1), suggerisce, inoltre, che durante la fase retrograda dell'evoluzione metamorfica alpina i fluidi siano stati in grado di trasportare anche elementi maggiori, come il Ca.

Capitolo 5

Analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia

Abstract

Quantitative determination of fibrous minerals in rock samples.

The quantitative determination of fibrous minerals occurring in rocks requires the use of different analytical techniques. The Italian Legislation (Legge 257/92 and D.M. 14/05/96) defines an Index of Release (I.R.), on the basis of the percentage of released asbestos fibers and the density of the analysed material, as: $I.R. = (\% \text{ released fibers}) / (\% \text{ relative density})$. The same Legislation considers the infrared spectroscopy and the fiber count at electron microscopy (SEM) as two suitable techniques for the quantitative determination of asbestos in solid materials.

Fiber count at scanning (SEM) or transmission electron microscopy (TEM), X-Ray Powder Diffraction (XRPD) and InfraRed spectroscopy (IR) are the traditional techniques used for the quantitative estimate of fibrous minerals in rocks. The fiber count at SEM or TEM requires that the powdered sample is deposited on a filter: the fibers are counted and measured on several portions of the filter and they are identified by means of semi-quantitative microprobe (EDS) analyses. Though this method allows the morphological observation of the sample, the SEM spatial resolution is generally too small compared to the fiber dimensions. Furthermore, fiber count is often extremely subjective. TEM resolution is more suitable for the fiber measurement, but this technique is very expensive and time consuming. The quantitative determination of asbestos using XRPD technique requires the use of the internal standard method. The asbestos amount in the sample is determined by comparing the intensity of a peak typical of the asbestos phase and that of a standard added to the sample (for chrysotile determination the TiO_2 standard is generally used). The detection limit of this technique is very low (up to 0.01 wt%), but it requires the use of a calibration curve previously calculated for a matrix similar to the sample; furthermore, it does not give morphological informations, which are important for those minerals which can show both a fibrous and a non-fibrous habit (e.g. tremolite, antigorite, etc.). As in the case of XRPD, also the IR spectroscopy requires the use of calibration curves showing the existence of a linear relationship between the intensity of a band typical of the asbestos phase and the amount of this phase in the sample. The limits of this technique are the same as for the XRPD.

The quantitative determination of fibrous minerals in the analysed serpentinites was preliminary performed using two different techniques: i) IR spectroscopy, and ii) image analysis of BSE images combined with μ -Raman spectroscopy. In both the cases, the analysed samples were grinded in a mill in order to release the fibers.

The FTIR spectroscopy was used to calculate a calibration curve for a chrysotile + antigorite mixture. IR spectra of pure Ctl and Atg samples were studied in detail and were fitted using six bands. The same bands were used to fit the IR spectra of different Ctl + Atg mixtures. The integrated area of the band at 3690 cm^{-1} was plotted as a function of the chrysotile amount in the mixture, showing that a linear relationship exists between the two parameters. This calibration curve may be applied to most antigorite-bearing serpentinites cropping out in the Western Alps.

The second method was developed in order to reconcile the necessity of a quantitative determination with that of obtaining morphological information. The powdered sample was mixed with boric acid, which gives a very weak signal at SEM and its Raman peaks do not interfere with those of serpentine. Several images were acquired at SEM. μ -Raman spectra were rapidly acquired for each particle in order to unambiguously identify the serpentine minerals. The analysis of the BSE images was performed, and the area, the minimum and maximum axis for each particle were determined. The percentage of chrysotile was calculated from the area of the particles identified as chrysotile on the basis of the Raman spectra, divided by the total area of the particles. This method, only preliminary tested, may be very useful if applied to antigorite serpentinites, in which both antigorite and chrysotile occur with a fibrous habit. The image-analysis combined with the μ -Raman spectra, in fact, gives both a quantitative determination and a morphological evaluation.

Résumé

Détermination quantitative des minéraux fibreux dans des échantillons de roche.

La détermination quantitative des minéraux fibreux dans des échantillons de roche demande l'utilisation de différentes techniques d'analyse. La législation italienne (Loi 257/92 et D.M: 14/05/96) identifie un Index of Release (I.R.) sur la base du pourcentage des fibres d'asbeste mobilisées et de la densité du matériel, comme: $I.R. = \% \text{ de fibres mobilisées} / \% \text{ de la densité relative des fibres}$. Cette même législation cite la spectroscopie infrarouge et le comptage des fibres avec un microscope électronique à balayage (SEM) comme deux des techniques utilisables pour déterminer la quantité d'asbeste dans les matériaux solides.

Le comptage des fibres au microscope à balayage ou à transmission (SEM ou TEM), la diffraction des rayons-X sur poudres (XRPD) et la spectroscopie Infra-Rouge (IR) sont les techniques utilisées traditionnellement pour estimer la quantité des minéraux en fibres dans les roches. Le comptage des fibres au SEM ou TEM demande que l'échantillon en poudre soit déposé sur un filtre. Les fibres sont comptées et mesurées sur différentes portions du filtre et on les identifie par des analyses semi-quantitatives à la microsonde EDS. Même si l'observation morphologique de l'échantillon est possible avec cette méthode, la résolution spatiale au SEM est en général trop faible au vu des dimensions des fibres et, en plus, le comptage des fibres est extrêmement subjectif. La résolution au TEM est bien meilleure, mais cette technique est très coûteuse et demande beaucoup de temps. La détermination quantitative des asbestes avec la technique XRPD demande l'utilisation d'un standard interne, car la quantité d'asbeste dans l'échantillon est mesurée en comparant l'intensité d'un pic de diffraction typique de la phase fibreuse avec celle d'un standard que l'on ajoute à l'échantillon (pour déterminer la quantité de chrysotile, on utilise en général un standard TiO_2). La limite de détection pour cette méthode est très basse (0.01 %), mais il est nécessaire de disposer d'une courbe de calibration préalablement déterminée pour une matrice similaire à l'échantillon que l'on étudie. De plus, cette méthode ne donne aucune des informations morphologiques qui sont importantes pour tous les minéraux pouvant avoir un faciès soit fibreux, soit trapu (par exemple trémolite et antigorite). Comme pour la XRPD, la spectroscopie IR demande également l'utilisation de courbes de calibration établissant une relation linéaire entre l'intensité d'une bande typique de la phase asbeste et la quantité de cette phase dans l'échantillon. Les limitations de cette technique sont les mêmes que celles de la XRPD.

Pour la détermination quantitative des minéraux fibreux dans les serpentinites étudiées, ce travail propose d'abord deux techniques différentes: i) la spectroscopie IR et ii) l'analyse des images SEM combinée à la microspectroscopie Raman. Dans les deux cas, on a broyé préalablement les échantillons de façon à mobiliser les fibres.

La spectroscopie FTIR a permis d'établir une courbe de calibration pour un mélange de chrysotile+antigorite utilisant six bandes des spectres de Ctl et Atg purs. Les mêmes bandes ont été utilisées pour résoudre les spectres IR de différents mélanges de Ctl+Atg. Un diagramme de la surface intégrée de la bande à 3690 cm^{-1} en fonction de la quantité de chrysotile dans le mélange montre qu'il y a une relation linéaire entre les deux quantités. Cette relation peut être utilisée pour la plupart des serpentinites à antigorite des Alpes Occidentales.

Une deuxième méthode a été développée pour réconcilier la nécessité d'une détermination quantitative avec celle d'obtenir des informations sur la morphologie des cristaux. L'échantillon réduit en poudre est mélangée avec une substance tel l'acide borique, qui donne un signal très faible au SEM et dont les pics Raman n'interfèrent pas avec ceux des serpentines. Plusieurs images sont obtenues au SEM et des spectres micro-Raman sont rapidement acquis pour chaque particule de façon à identifier le minéral serpentiniteux. Le pourcentage de chrysotile est calculé en divisant la surface des particules identifiées comme chrysotile sur la base des spectres Raman par la surface totale des particules. Cette méthode, testée de façon seulement préliminaire, peut s'avérer très utile pour les serpentinites à antigorite, où soit l'antigorite soit le chrysotile sont présents comme minéraux fibreux, l'analyse des images combinée avec des spectres micro-Raman pouvant en effet donner une évaluation à la fois quantitative et morphologique.

5.1 Introduzione

La Legge 257/92 riguardante le “Norme relative alla cessazione dell’impiego dell’amianto” ed il successivo D.M. 14/05/96 “Normative e metodologie tecniche per gli interventi di bonifica, ivi compresi quelli per rendere innocuo l’amianto, previsti dall’articolo 5, comma 1, lettera f), della Legge 27 marzo 1992, n. 257” regolano l’utilizzo delle “pietre verdi” in funzione del loro contenuto di amianto. La valutazione quantitativa del contenuto di amianto presente in campioni di roccia non è banale e richiede l’impiego di più tecniche analitiche, che consentano dapprima l’identificazione delle fasi fibrose presenti e poi la loro quantificazione. Il D.M. 14 maggio 1996 recita:

la valutazione del contenuto di amianto nei materiali ottenuti dall’attività estrattiva deve essere eseguita con metodi che permettano la misura media del contenuto di fibre “liberabili” dal materiale (...). La misura deve quindi tendere ad ottenere un indice che determini la sua pericolosità (...).

Questo indice viene definito “Indice di Rilascio” (I.r.) e viene determinato utilizzando come parametri la percentuale di amianto liberato e la densità relativa del materiale solido. Per la determinazione della percentuale in peso delle fibre liberate, il D.M. 14 maggio 1996 suggerisce la seguente procedura:

- a) pesatura del materiale;
- b) prova di sfregamento tramite automacinazione;
- c) lavaggio del materiale, filtrazione del liquido di lavaggio e raccolta della polvere su filtro;
- d) analisi della polvere con metodi quantitativi (IR e SEM) per la valutazione della presenza di amianto in fibre.

La densità relativa viene calcolata sul materiale dopo la macinazione, secondo la relazione:

$$\% \text{densità relativa} = \text{densità apparente} / \text{densità assoluta}$$

L’indice di rilascio viene calcolato come:

$$\text{I.r.} = \% \text{fibre liberate} / \% \text{densità relativa}$$

Il materiale viene definito come NON pericoloso quando l’indice di rilascio è ≤ 0.1 .

I metodi quantitativi suggeriti dal D.M. 14 maggio 1996 sono la spettroscopia IR e la conta delle fibre al SEM: non vengono date indicazioni sulle modalità di preparazione del campione e sulla quantità di materiale da utilizzare.

5.2 I metodi tradizionali per l’analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia

I metodi tradizionalmente utilizzati per valutare la quantità di fibre presenti in campioni di roccia e/o di suolo sono la conta delle fibre al microscopio elettronico a scansione (SEM) o a trasmissione (TEM), la diffrazione a raggi X per polveri e la spettroscopia IR. In tutti e tre i casi il campione deve essere precedentemente macinato e ridotto in polvere. Di queste tre tecniche analitiche solo la microscopia elettronica consente di ottenere anche informazioni di tipo morfologico, ma la sensibilità delle altre due tecniche è di gran lunga maggiore. In questo paragrafo verranno brevemente descritte le tecniche tradizionali per l’analisi quantitativa, cercando di mettere in evidenza i vantaggi e i limiti di ciascun metodo.

5.2.1 Conta delle fibre al microscopio elettronico a scansione (SEM) o a trasmissione (TEM)

Per l’osservazione del campione al microscopio elettronico è generalmente necessario effettuare una deposizione della polvere, precedentemente sospesa in un liquido, su un filtro.

La precisione del risultato finale dipende essenzialmente da due fattori: i) la variabilità nella distribuzione delle particelle in differenti porzioni del filtro, e ii) il numero delle aree esaminate. Maggiore è il numero delle aree esaminate e l'omogeneità nella distribuzione delle particelle, migliore è il risultato (Chatfield, 1979).

Microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'identificazione delle fibre al SEM avviene mediante l'osservazione morfologica (abito fibroso o aciculare) e la determinazione semi-quantitativa della composizione chimica tramite microsonda elettronica (SEM-EDS). Il D.M. 06/09/94 (Allegato 1, paragrafo B) "*Microscopia elettronica analitica a scansione (per percentuali di amianto comprese tra 100 ppm e l'1%)*" prevede il calcolo della concentrazione C di amianto nel campione (espressa in ppm) secondo la formula:

$$C = \frac{A \cdot (p_c + p_a)}{n \cdot a \cdot P} \cdot 10^{-6}$$

dove:

A = area effettiva del filtro (mm²)

a = area del campo di lettura (mm²)

n = numero dei campi di lettura

P = peso totale del campione depositato su filtro (mg)

p_c = d_c · Σv_i = peso totale delle fibre di crisotilo (mg)

d_c = densità del crisotilo (g/cm³=mg/mm³) = 2.6

v_i = volume dell'i-esima fibra di crisotilo (mm³)

d_a = densità degli anfiboli (g/cm³=mg/mm³) = 3.0

v_j = volume della j-esima fibra di anfibolo (mm³)

p_a = d_a · Σv_j = peso totale delle fibre di anfibolo (mg)

Per calcolare la concentrazione delle fibre di amianto è quindi necessario contare e misurare accuratamente tutte le fibre presenti in più campi di lettura del filtro. Il numero dei campi di lettura deve essere statisticamente significativo.

Nonostante questa tecnica presenti il grande vantaggio di consentire l'osservazione morfologica del campione, la valutazione quantitativa delle fibre di amianto tramite conteggio al SEM presenta i seguenti limiti:

- 1) Il SEM ha una risoluzione di 4-5 μm, che corrisponde a circa un sesto del diametro di una fibrilla di crisotilo; questa tecnica è quindi teoricamente adatta per questo tipo di misura. Nella pratica, tuttavia, per fibre di dimensioni molto piccole, il contrasto tra fibra e substrato può essere molto debole, con conseguenti difficoltà nell'identificazione e nella misurazione delle fibre (Chatfield, 1979);
- 2) Il conteggio delle fibre è estremamente soggettivo: i) per la scelta del numero di campi da indagare; ii) per la capacità dell'operatore di distinguere tutte le fibre presenti nel campo di lettura; iii) per la difficoltà nel misurare correttamente le dimensioni delle fibre, specie il diametro, nel caso in cui esse siano piuttosto piccole;
- 3) Il SEM-EDS non consente di riconoscere i polimorfi. È quindi impossibile distinguere, ad esempio, il crisotilo (considerato amianto dalla Legge 257/92) dall'antigorite fibrosa (non considerata amianto);
- 4) Il SEM-EDS applicato a campioni di polvere depositati su filtro consente di ottenere informazioni composizionali solo semi-quantitative.

Microscopio elettronico a trasmissione (TEM)

L'identificazione delle fibre al TEM avviene sia mediante l'osservazione morfologica (ad esempio il riconoscimento della struttura tubulare del crisotilo), sia mediante l'osservazione degli spettri di diffrazione elettronica (SAED), specifici di ciascuna fase mineralogica. La risoluzione del TEM è di circa 0.2 nm e consente di ottenere non solo informazioni di tipo morfologico, ma anche di tipo cristallografico. La composizione chimica delle fibre analizzate può essere determinata, se al TEM è associato un sistema EDS.

La valutazione quantitativa delle fibre di amianto tramite conteggio al TEM fornisce risultati privi di ambiguità, ma presenta i seguenti limiti:

- 1) Si tratta di una tecnica estremamente costosa e non rapida: il metodo è, quindi, economicamente svantaggioso per un conteggio delle fibre di tipo routinario;
- 2) Spettri di diffrazione soddisfacenti sono spesso ottenuti soltanto su un 50% di tutte le fibre studiate. Le fibre possono, infatti, essere troppo spesse, determinando il completo assorbimento del fascio elettronico, oppure troppo fini, così che la diffusione è insufficiente per dare origine ad uno spettro di diffrazione (Chatfield, 1979).

5.2.2 Diffrazione a raggi X delle polveri (XRPD)

Il D.M. 06/09/94 (Allegato 1, Paragrafo A) stabilisce che la diffrazione a raggi X per polveri è una delle tecniche più adatte per la determinazione quantitativa delle fibre di amianto liberate dal materiale roccioso e sottolinea che deve essere effettuata una specifica ricerca sui picchi secondari poiché lizardite e antigorite “(...) costituiscono un’interferenza non eliminabile”. L’analisi quantitativa delle fibre di crisotilo presenti in campioni di roccia viene tradizionalmente svolta tramite la diffrazione a raggi X delle polveri usando il metodo dello standard interno. Lo standard interno più utilizzato è il TiO_2 (NIST Standard Reference Material 674), il cui picco di riferimento ($2\theta = 27.5^\circ$) non interferisce con quelli del crisotilo; il picco del crisotilo utilizzato per l’analisi quantitativa si trova a $2\theta = 43.13^\circ$, e ha intensità pari al 10% di quella del riflesso con intensità 100% a $2\theta = 12.2^\circ$.

La percentuale di crisotilo (w_α) viene calcolata come:

$$w_\alpha = \frac{I_\alpha}{I_{std}} \cdot \frac{I_{std}^{REL}}{I_\alpha^{REL}} \cdot \frac{RIR_{std,cor}}{RIR_{\alpha,cor}} \cdot w_{std}$$

dove:

w_α = percentuale in peso di α (crisotilo)

I_α, I_{std} = aree integrate relative ai picchi di α (Ct) e dello standard (TiO_2);

$I_{std}^{REL}, I_\alpha^{REL}$ = intensità relative dei picchi di α (Ct) e dello standard (TiO_2) utilizzati, rispetto ai picchi di intensità 100% (per il crisotilo, il picco a $2\theta = 43.13^\circ$);

$RIR_{\alpha,cor} = I_\alpha/I_{cor}$

$RIR_{std,cor} = I_{std}/I_{cor}$ (valore tabulato)

w_{std} = percentuale in peso dello standard

Avendo a disposizione una retta di taratura costruita per valori noti di w_α (percentuale in peso di crisotilo), è sufficiente calcolare il rapporto I_α/I_{std} per ricavare la percentuale di crisotilo presente nel campione. La retta di taratura va costruita utilizzando una matrice il più simile possibile a quella del campione da studiare.

La diffrazione ai raggi X delle polveri è stata applicata con successo per determinare basse concentrazioni di crisotilo presenti nei materiali per l’edilizia, utilizzando sia sorgenti convenzionali sia luce di sincrotrone (Dunn & Stewart, 1982; Puledda & Marconi, 1988; Mossmann, 1993; Gualtieri & Artioli, 1995; Hu et al., 1996; Hrijac et al., 1997; De Stefano et al., 2000). Il limite di rilevabilità più basso ottenuto tramite XRPD con una combinazione dei metodi di Rietveld e Reference Intensity Ratio (RIR) è di circa 0.5-1.0% in peso per il crisotilo, in funzione della qualità dei diffrattogrammi raccolti, della statistica di conteggio e dell’assorbimento della matrice. Foresti et al. (2003) e Falini et al. (2003) hanno, inoltre, recentemente proposto una metodologia di arricchimento, in fibre di crisotilo, di campioni di suolo prima dell’analisi mediante XRPD, con lo scopo di aumentare l’intensità del picco del

crisotilo rispetto a quello della matrice. Questo metodo ha consentito di ridurre il limite di rilevabilità allo 0.05-0.01% in peso.

Nonostante l'elevata sensibilità ottenibile tramite XRPD, questa tecnica presenta i seguenti limiti:

- 1) La costruzione di una retta di taratura richiede la ricerca di una matrice sia il più possibile simile al materiale da analizzare. Le rette di taratura disponibili sono generalmente riferite a materiali edili come cementi amianti, mentre mancano riferimenti per materiali naturali come rocce serpentinitiche;
- 2) Il calcolo delle aree integrate dei picchi richiede l'utilizzo di metodi di deconvoluzione, la cui scelta è, quindi, cruciale per ottenere risultati attendibili;
- 3) L'XRPD viene applicata su campioni precedentemente macinati in modo da ottenere una granulometria ottimale, in genere 20-25 μm . Con questo metodo manca, quindi, completamente l'informazione di tipo morfologico: questo problema diventa importante se, oltre a determinare la percentuale di crisotilo presente nel campione, si vuole stimare la quantità degli altri minerali fibrosi (es. antigorite, tremolite ecc.) che, a differenza del crisotilo, possono presentarsi anche con abito non fibroso.

5.2.3 Spettroscopia Infrarosso in Trasformata di Fourier (FTIR)

La spettroscopia FTIR è una delle tecniche elencate dal D.M. 14 maggio 1996 per la determinazione quantitativa delle fibre di amianto in campioni di roccia. La tecnica prevede la macinazione del campione, che viene poi mescolato con KBr e pressato in modo da formare una pastiglia adatta per la successiva indagine spettroscopica. La percentuale in peso di amianto è valutata utilizzando opportune curve di taratura precedentemente preparate utilizzando una matrice che sia il più possibile simile al campione da esaminare.

La spettroscopia IR in riflessione diffusa è stata applicata con successo per quantificare le fibre di asbesto in una matrice di cellulosa (Gadsen et al., 1970). Gli autori riportano una relazione proporzionale tra l'assorbanza a 3697 cm^{-1} , la vibrazione di stretching del legame OH interno (cfr. § 3.3.7), e la quantità di crisotilo variabile tra 40 e 700 μg . Una relazione analoga è riportata anche in Foresti et al. (2003) per campioni di suoli arricchiti in fibre di crisotilo, per i quali il limite di rilevabilità è dello 0.01% in peso.

I principali limiti della spettroscopia FTIR, utilizzata per la determinazione quantitativa delle fibre di amianto presenti in campioni di roccia, sono gli stessi già citati per l'XRPD (cfr. § 5.2.2), e cioè la scelta della matrice da utilizzare per la costruzione della retta di taratura, la scelta del metodo di deconvoluzione e l'assenza delle informazioni di tipo morfologico.

5.3 Metodi non convenzionali per l'analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia

L'analisi quantitativa dei minerali fibrosi (e in particolare del crisotilo) in alcuni campioni di serpentiniti raccolti nelle Valli di Susa e di Lanzo è stata ottenuta essenzialmente mediante due tecniche: i) Spettroscopia Infrarossa in Trasformata di Fourier (FTIR) e ii) analisi di immagine di microfotografie ottenute al microscopio elettronico a scansione (SEM) combinata con la microspettroscopia Raman. La prima tecnica è convenzionalmente utilizzata per scopi quantitativi: la non convenzionalità del metodo sta nella sua applicazione a campioni naturali di serpentiniti ad antigorite e nella costruzione di una nuova retta di taratura per campioni costituiti essenzialmente da crisotilo e antigorite invece che da crisotilo e lizardite. La seconda metodologia proposta, invece, è completamente innovativa, in quanto cerca di conciliare la necessità di ottenere un dato quantitativo, con quella di avere contemporaneamente

informazioni morfologiche, utili nel caso di minerali che possono presentarsi con abito sia fibroso sia non fibroso, come tremolite, antigorite, ecc..

La procedura iniziale di preparazione del campione, identica per entrambe le tecniche, viene descritta all'inizio di questo paragrafo. Verranno poi descritte in dettaglio separatamente le due metodologie e i risultati ottenuti su alcuni campioni.

5.3.1 Preparazione dei campioni

Scelta dei campioni

Il problema della determinazione quantitativa delle fibre di crisotilo in campioni di roccia è iniziata da campioni relativamente semplici e perfettamente caratterizzati dal punto di vista minero-petrografico tramite osservazioni al microscopio ottico, analisi composizionali al SEM-EDS, osservazioni al TEM e analisi spettroscopiche IR e μ -Raman. Sono stati selezionati 3 campioni di diversa provenienza, tutti caratterizzati dalla presenza di sole fibre di crisotilo in vena, ma differenti sia per la composizione chimica del crisotilo, sia per la composizione della matrice. I 3 campioni sono stati chiamati:

- MON (corrispondente alla sezione sottile e al campione di riferimento OF2892): si tratta di una peridotite molto serpentizzata proveniente dal M. Moncuni, con struttura a maglie di lizardite su olivina, bastiti di lizardite su ortopirosseno, e clinopirosseno generalmente preservato. Le vene di crisotilo sono estremamente abbondanti e con spessore anche centimetrico. Le fibre sono orientate perpendicolarmente alle salbande delle vene. Il crisotilo è caratterizzato da un basso contenuto di Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 1\%$ in peso) e da un elevato contenuto in SiO_2 (cfr. § 3.3.4).
- BAL (corrispondente alla sezione sottile e al campione di riferimento OF2827): si tratta di una serpentinite massiccia proveniente da Balangero. Ha una matrice antigoritica con struttura intrecciata, con gli ortopirosseni sostituiti da un aggregato di diopside a grana finissima, e i clinopirosseni generalmente preservati. Le vene di crisotilo sono di tipo slip; il crisotilo è caratterizzato da contenuti medi di Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2\%$ in peso) (cfr. § 3.3.4).
- FUB (corrispondente alla sezione sottile e al campione di riferimento OF2866): si tratta di una serpentinite massiccia proveniente da Fubina in Val di Viù. La matrice ha una struttura a maglie; gli ortopirosseni e i clinopirosseni sono completamente sostituiti da bastiti miste di lizardite e antigorite. Le vene sono di tipo slip e sono costituite da crisotilo associato a serpentino poligonale; il crisotilo è caratterizzato da contenuti elevati di Al ($\text{Al}_2\text{O}_3 > 4\%$ in peso) (cfr. § 3.3.4).

Automacinazione

Ciascun campione di roccia è stato ridotto grossolanamente in pezzi con il martello ed inserito all'interno di un mulino in acciaio Inox. Il mulino è rimasto in agitazione per 3 ore in modo da indurre un'automacinazione dei campioni di roccia. I pezzetti di roccia rimasti sono stati lavati con 250 ml di H_2O distillata; l' H_2O del lavaggio è stata filtrata (carta da filtro con mesh di 1 μm). La polvere depositata sul filtro è stata aggiunta a quella derivante dall'automacinazione ed il tutto è stato pesato. Questa parte del lavoro è stata condotta presso il Dip. di Chimica "G. Ciamician" dell'Università di Bologna.

Calcolo della densità relativa

Per il calcolo dell'Indice di Rilascio previsto dal D.M. 14 maggio 1996 è necessario stimare la densità relativa dei campioni esaminati. A questo scopo, i pezzetti di roccia avanzati dall'automacinazione e pesati a secco, sono stati lasciati in H₂O per 24 ore. In un beaker con 300 ml di H₂O sono stati aggiunti i frammenti di roccia saturati in acqua, verificando il volume di H₂O spostato. La densità apparente è stata calcolata come:

$$D_{\text{apparente}} = P_{\text{secco}} / V_{\text{H}_2\text{O spostato}}$$

ed è risultata pari a $D_{\text{apparente}} = 2.315 \text{ g/cm}^3$. La densità assoluta è un valore tabulato e pari a 2.6 g/cm^3 . Quindi la densità relativa risulta pari a :

$$D_{\text{relativa}} = D_{\text{apparente}} / D_{\text{assoluta}} = 0.890$$

5.3.2 Spettroscopia Infrarosso in Trasformata di Fourier (FTIR): costruzione di una retta di taratura per le serpentiniti antigoritiche

La maggior parte delle serpentiniti provenienti dalle aree in studio è caratterizzata da una matrice antigoritica; la lizardite è in genere molto scarsa e limitata a quelle serpentiniti che hanno strutture pseudomorfiche. Per questo motivo si è scelto di puntare l'attenzione sulla coppia crisotilo – antigorite, più rappresentativa dei campioni in esame.

L'analisi dei campioni di crisotilo e antigorite puri

Gli spettri IR di due campioni puri di crisotilo e antigorite sono stati analizzati in dettaglio, allo scopo di individuare le bande da utilizzare per la loro deconvoluzione. Il crisotilo puro utilizzato come standard è un crisotilo canadese proveniente dalla miniera Johns Manville; l'antigorite fibrosa è stata raccolta a Traves, in Val di Viù. Gli spettri FTIR ottenuti sui campioni puri sono stati rielaborati con il software Opus 4.0, con il quale è stata effettuata una deconvoluzione dei picchi nella regione compresa tra 3450 e 3800 cm⁻¹. Questa analisi preliminare ha consentito di individuare sei bande, sufficienti per ottenere una buona deconvoluzione degli spettri di crisotilo e antigorite puri e, quindi, di campioni misti crisotilo + antigorite. Le bande, lorenziane, sono posizionate a 3570, 3646, 3670, 3677, 3690 e 3699 cm⁻¹ (Fig. 5.1 e Fig. 5.2). Tutte queste bande, eccetto quella a 3670 cm⁻¹, hanno un significato fisico, essendo collocate in corrispondenza a picchi reali di crisotilo (3646, 3690 cm⁻¹) e antigorite (3570, 3677, 3699 cm⁻¹). La banda a 3670 cm⁻¹ è necessaria per deconvolvere meglio gli spettri dei campioni più ricchi di antigorite. L'analisi degli spettri FTIR di crisotilo e antigorite puri ha permesso di osservare che, per pastiglie diverse della stessa composizione (crisotilo puro e antigorite pura), le aree integrate delle bande utilizzate per la deconvoluzione degli spettri non sono mai le stesse. Sulla base della legge di Lambert-Beer, infatti, le aree integrate delle bande sono funzione dello spessore della pastiglia e dalla concentrazione locale di ciascun componente nella pastiglia, parametri scarsamente controllabili dall'operatore.

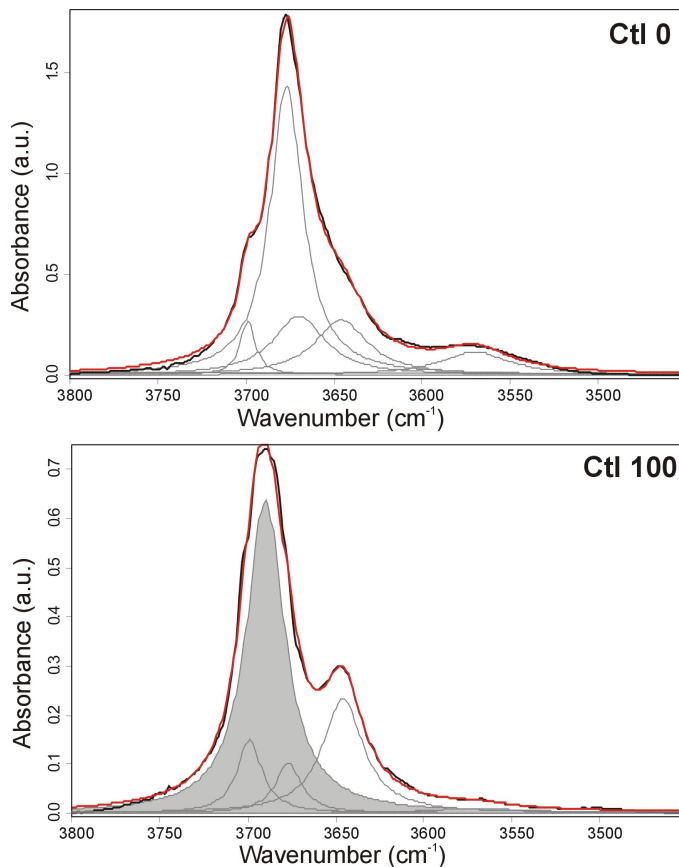


Fig. 5.1 – Spettri IR dell’antigorite (Ctl 0) e del crisotilo (Ctl 100) puri (linea nera spessa) e risultato del best fit (linea rossa spessa). Le sei bande utilizzate per la procedura di fit sono riportate con linee sottili grigie. Per i campioni di antigorite pura il fit è stato ottenuto usando le bande a 3570, 3646, 3670, 3677, and 3699 cm^{-1} ; per i campioni di crisotilo puro, sono state usate le bande a 3570, 3646, 3677, 3690 and 3699 cm^{-1} .

IR spectra of pure antigorite (Ctl 0) and pure chrysotile (Ctl 100) (black thick lines) and the best fit result (red thick lines). The six bands used for the fitting procedure are reported as thin grey lines. For the pure antigorite, the best fitting was obtained using bands at 3570, 3646, 3670, 3677, and 3699 cm^{-1} , whereas for the pure chrysotile the bands at 3570, 3646, 3677, 3690 and 3699 cm^{-1} .

Costruzione della curva di calibrazione

Per la costruzione della retta di taratura sono state utilizzate le seguenti miscele di crisotilo e antigorite: Ctl0, Ctl1, Ctl3, Ctl5, Ctl7, Ctl9, Ctl10, Ctl15, Ctl20, Ctl30, Ctl40, Ctl50, Ctl75, Ctl100. La somma di crisotilo e antigorite corrisponde all’1% del peso totale della miscela KBr + roccia. Da ciascuna miscela sono state ottenute tre pastiglie, ciascuna di 0.200 g, poi sottoposte all’indagine spettroscopica.

La deconvoluzione degli spettri relativi a ciascun campione è stata ottenuta mediante l’utilizzo delle 6 bande citate in precedenza ed è stata calcolata l’area integrata di ciascuna banda (Fig. 5.2). L’area integrata della banda a 3690 cm^{-1} , corrispondente alle vibrazioni di *stretching* dei legami OH interni (cfr.§ 3.3.7), è stata normalizzata sulla base del rapporto tra la quantità di fibre (Ctl+Atg) e di KBr ed è stata proiettata rispetto alla percentuale di crisotilo presente nel campione (Fig. 5.3). L’intensità della banda a 3690 cm^{-1} è direttamente proporzionale alla percentuale di crisotilo presente nel campione, come già suggerito da Gadsen et al. (1970) e Foresti et al. (2003).

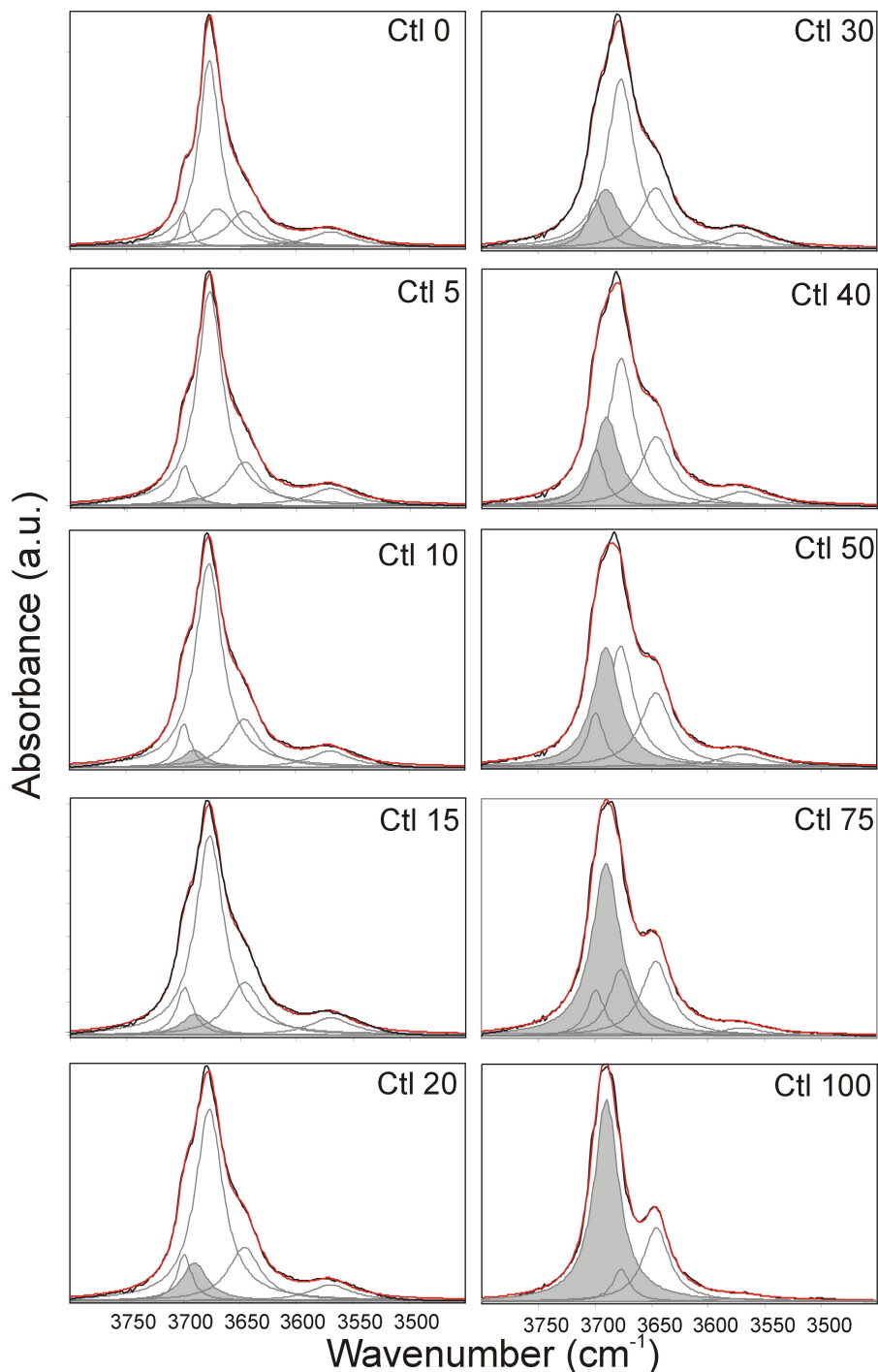


Fig. 5.2 – Spettri IR delle diverse miscele crisotilo+antigorite (linea nera spessa) e risultato del fit (linea rossa spessa). L'area integrata della banda a 3690 cm^{-1} è riportata in grigio: è evidente che questa banda aumenta di intensità all'aumentare della quantità di crisotilo presente nella miscela.

IR spectra of the different chrysotile+antigorite mixtures (black thick line) and the best fit result (red thick line). The integrated area of the band at 3690 cm^{-1} is reported in grey: it is evident that the intensity of this band increases as the chrysotile relative amount increases in the mixture.

In Fig. 5.3 è riportata la retta di calibrazione ottenuta interpolando i dati sperimentali, e la relativa equazione. Il valore dell'indice di determinazione $R^2=0.9926$ conferma che i dati sperimentali sono ben allineati sulla retta di calibrazione e che esiste, quindi, una buona dipendenza lineare tra la percentuale di crisotilo presente nel campione e l'intensità delle bande a 3690 cm^{-1} .

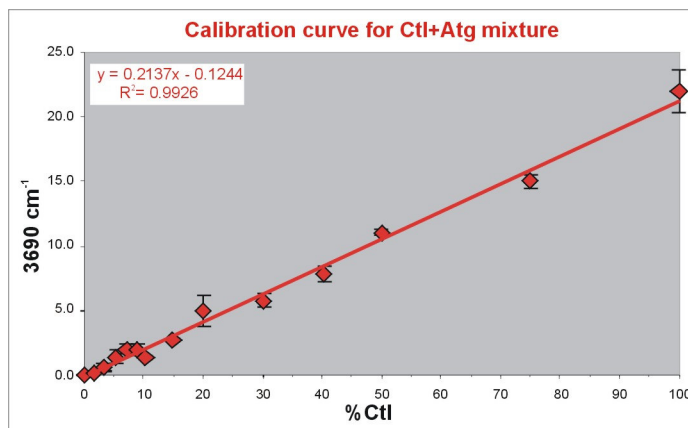


Fig. 5.3 – Diagramma che riporta l'area integrata della banda a 3690 cm^{-1} in funzione della quantità di crisotilo presente nelle miscele (nel riquadro: equazione della retta di regressione lineare ed il relativo indice di determinazione R^2). Questa retta di calibrazione può essere utilizzata per la maggior parte delle serpentiniti antigoritiche delle Alpi Occidentali.

Plot of the integrated area of the 3690 cm^{-1} band as a function of the chrysotile amount in the mixtures (in the inset: the linear least square equation and the correlation index). This calibration curve may be used for most of the antigoritic serpentinites occurring in the Western Alps.

Applicazione della curva di calibrazione ai casi naturali

La curva di calibrazione ottenuta per le miscela di crisotilo + antigorite è stata applicata ai tre campioni descritti nel § 5.3.1, per i quali sono state realizzate tre pastiglie. Per gli spettri ottenuti da ciascun campione è stata effettuata una deconvoluzione utilizzando le 6 curve descritte in precedenza e l'area integrata della banda a 3690 cm^{-1} è stata normalizzata sulla base del rapporto tra la quantità di campione e di KBr. Applicando l'equazione della retta di taratura, sono state ottenute le seguenti percentuali di crisotilo liberabili, cui corrispondono i seguenti Indici di Rilascio:

%Ctl(MON) = 75.53	I.r. (MON) = 0.85
%Ctl(BAL) = 42.54	I.r. (BAL) = 0.48
%Ctl(FUB) = 7.28	I.r. (FUB) = 0.08

Di conseguenza, solo il campione di serpentinite proveniente da Fubina può essere ritenuto NON pericoloso sulla base di quanto stabilito nel D.M. 14 maggio 1996.

Vantaggi e svantaggi del metodo

La nuova retta di calibrazione, costruita per miscele crisotilo + antigorite, può essere utilizzata per la determinazione quantitativa del crisotilo nella serpentiniti antigoritiche, che costituiscono la maggior parte delle serpentiniti affioranti nella parte interna della Zona Piemontese delle Alpi Occidentali. Normalizzando l'intensità della banda a 3690 cm^{-1} , inoltre, il metodo può essere applicato per qualsiasi proporzione tra il campione e il KBr.

Questo metodo presenta, tuttavia, alcuni limiti, parte dei quali sono già stati discussi in precedenza:

- 1) La spettroscopia FTIR non fornisce informazioni di tipo morfologico;
- 2) La curva di calibrazione è stata costruita utilizzando un crisotilo commerciale canadese che contiene una quantità limitata di Al (circa 1.0-1.5% in peso), paragonabile al contenuto di Al del crisotilo commerciale di Balangero. Non è stato quindi preso in considerazione l'effetto della sostituzione $Al^{IV}Si_{1-x}Al^{VI}Mg_x$, discusso nel § 3.3.7.

5.3.3 Analisi di immagine sulle foto BSE prese al SEM combinata con la spettroscopia μ -Raman

Questa metodologia, di cui si riportano soltanto i risultati preliminari, nasce dal tentativo di ottenere un dato quantitativo con le informazioni morfologiche, utili nel caso di minerali che possono presentarsi con abito fibroso e non fibroso (come tremolite, antigorite, ecc.). Come già disusso nel § 5.2, il microscopio elettronico a scansione (SEM) è in grado di fornire le informazioni morfologiche che sono, invece, assenti con l'XRPD e la spettroscopia FTIR, ma non è in grado di distinguere i "polimorfi" (es. crisotilo e antigorite) e il conteggio delle fibre può essere molto soggettivo, così come la misurazione delle loro dimensioni. La soggettività della conta e delle misurazioni può essere risolta utilizzando le tecniche di analisi di immagine, che sono in grado di fornire rapidamente e in modo oggettivo il numero e le dimensioni di oggetti con specifiche caratteristiche. Il problema del riconoscimento dei "polimorfi", invece, può essere facilmente e rapidamente risolto tramite la spettroscopia μ -Raman (cfr. § 3.3.6). Si è cercato, quindi, di preparare i campioni in modo adatto per l'osservazione al SEM e al μ -Raman.

Preparazione dei campioni e condizioni sperimentali

Il test preliminare è stato condotto sul campione MON descritto nel § 5.3.1. La polvere della roccia è stata mescolata con acido borico (H_3BO_3) e pressata in modo da ottenere una pastiglia di circa 3 cm di diametro. L'acido borico è stato scelto come matrice perché: i) può essere facilmente sinterizzato in una pastiglia; ii) se osservato al SEM in elettroni retrodiffusi (BSE) fornisce un segnale molto debole; iii) i suoi picchi Raman (501 e 880 cm^{-1}) non interferiscono con quelli dei serpentini; iv) non mostra problemi di fluorescenza al Raman, al contrario di molte resine epossidiche.

La pastiglia così ottenuta è stata metallizzata con grafite ed osservata al SEM, dove sono state acquisite numerose immagini in elettroni retrodiffusi. Successivamente, per 68 particelle sono stati acquisiti i relativi spettri μ -Raman. Gli spettri sono stati acquisiti velocemente (7 scansioni da 10 secondi) nella regione $300\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

Le immagini ottenute al SEM mostrano che:

- a) il campione consiste essenzialmente di minerali del gruppo del serpentino (crisotilo e lizardite), che possono avere abito fibroso o lamellare. Le differenze \square omposizionale tra crisotilo e lizardite non sono sufficienti per identificare le due fasi sulla base della loro tonalità di grigio;
- b) piccoli cristalli di magnetite (più luminosi) sono dispersi nel campione.

Al contrario, nonostante il tempo di acquisizione molto rapido, gli spettri Raman acquisiti su ciascuna particella sono sufficienti per identificare i due "polimorfi". I modi di *bending* dei tetraedri SiO_4 infatti, determinano un picco a 388 cm^{-1} nella lizardite e a 393 cm^{-1} nel crisotilo.

Analisi di immagine

L'analisi di immagine di due microfotografie ottenute al SEM è stata effettuata usando il software Scion Image (Scion Corporation, Frederick, Maryland). Per ciascuna particella,

precedentemente analizzata al μ -Raman, è stata determinata l'area e la lunghezza degli assi minore e maggiore. La percentuale in volume (nell'ipotesi che quanto si vede nelle due dimensioni corrisponda anche alla terza dimensione) di crisotilo è stata calcolata dividendo l'area delle particelle identificate come crisotilo tramite μ -Raman, per l'area totale delle particelle. Dal momento che la magnetite è presente in quantità accessoria e che la densità di crisotilo e lizardite è molto simile, la percentuale in volume può essere tradotta in percentuale in peso. I dati ottenuti analizzando 68 particelle del campione MON sono i seguenti, cui corrisponde il seguente valore di indice di rilascio:

$$\% \text{ Ctl} = 63.22$$

$$\% \text{ Lz} = 32.54$$

$$\% \text{ Mt} = 4.24$$

$$\text{I.r.}(\text{MON}) = 0.71$$

Confrontando questo risultato con quello ottenuto utilizzando la spettroscopia FTIR e la retta di calibrazione costruita per le serpentiniti antigoritiche emerge che la percentuale di crisotilo liberata è dello stesso ordine di grandezza, anche se l'analisi di immagine sembra sottostimare un po' la quantità di crisotilo.

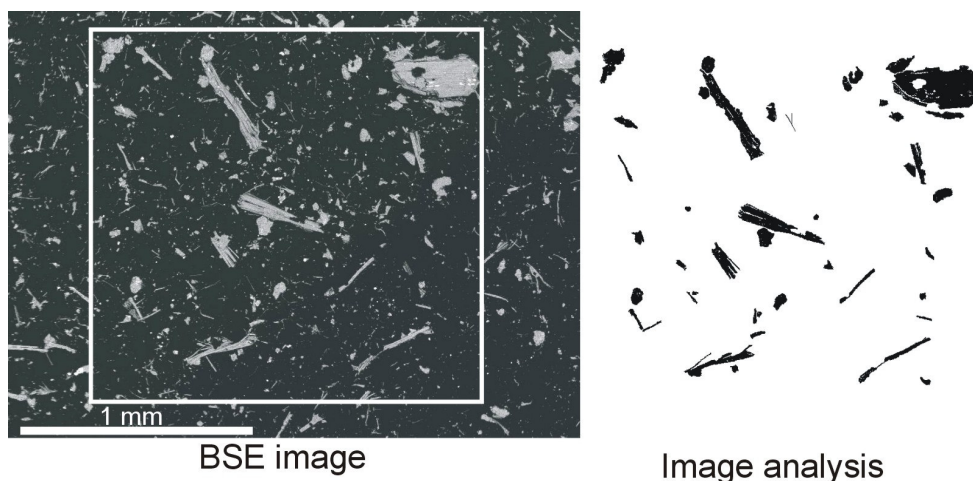


Fig. 5.4 – (Sinistra): Immagine SEM (elettroni retrodiffusi) del campione in polvere mescolato con acido borico. (Destra): Analisi di immagine relativa alla stessa immagine SEM compresa nell'area del quadrato con cornice bianca: le particelle nere sono state identificate come minerali del gruppo del serpentino per la determinazione quantitativa. L'identificazione di lizardite e crisotilo è stata ottenuta mediante spettroscopia μ -Raman. Per ciascuna particella sono stati calcolati area e assi maggiore e minore.

(Left): SEM image (back scattered electron image) of the powdered sample mixed with the boric acid. (Right): Image analysis of the same image: the black particles have been identified as serpentinite minerals for the quantitative determination. The identification of lizardite and chrysotile was performed using μ -Raman spectroscopy. Area, minimum, and maximum axis of each particle have been calculated.

Il metodo, in fase ancora preliminare, sembra dare buoni risultati soprattutto quando la granulometria del campione non è troppo fine, perché è più semplice rintracciare le particelle al μ -Raman. Esso è potenzialmente molto utile se applicato alle serpentiniti antigoritiche nelle quali l'antigorite e il crisotilo possono presentarsi entrambi con abito fibroso. L'analisi di immagine combinata con la spettroscopia μ -Raman, infatti, fornisce contemporaneamente informazioni qualitative e quantitative. L'analisi di immagine applicata a foto SEM, anche in assenza del μ -Raman, è inoltre molto utile per la determinazione quantitativa di quei minerali che possono presentarsi con abito fibroso o non fibroso, come tremolite, attinolute, diopside e antigorite.

Capitolo 6

Risultati e prospettive future

Abstract

Results and future perspectives

The multidisciplinary approach of this project has allowed to obtain several results in the study of the fibrous minerals occurring in the Western Alps and has given suggestions useful for future researches.

Which are the fibrous minerals occurring in the Susa and Lanzo Valleys?

A detailed characterization of serpentine minerals, balangeroite, diopside, tremolite and carlosturanite was performed by means of microscopic and spectroscopic techniques. The work done may be summarize as: i) a detailed μ -Raman characterization of serpentine minerals occurring in different microstructural sites has been performed; ii) the newly discovered prismatic variety of balangeroite has been optically, chemically and spectroscopically characterized; iii) ATR spectra of balangeroite and carlosturanite have been firstly acquired and partly interpreted; iv) fibrous diopside and tremolite have been chemically and spectroscopically characterized; v) it has been demonstrated that the identification of fibrous minerals occurring in serpentinites requires the combined use of different analytical techniques, such as optical and electron microscopy (SEM-EDS) and μ -Raman spectroscopy.

Where are the fibrous minerals concentrated? Which are the genetic conditions that controlled their growth?

The petrologic study of the serpentinites has allowed to recognise different generations of metamorphic veins and has suggested some hypotheses on their genetic mechanisms. The work done may be summarize as: i) the microstructures occurring in the serpentinites from the Lanzo Ultramafic Massif and Internal Piemontese Zone have been described in detail; ii) the prograde nature of balangeroite has been suggested; iii) five generations of metamorphic veins have been recognised; iv) for each vein generation, the genetic conditions (P, T, fluid phase and mechanism of formation) have been suggested; v) the P-T path for the serpentinites of the Lanzo Ultramafic Massif has been inferred from microstructural and thermobarometric data; vi) the importance of the bulk rock composition, oxygen fugacity, and H₂O and CO₂ activity in the serpentinization process has been investigated using the phase diagram approach.

In which percentage are fibrous minerals present in serpentinites?

Two different methods have been proposed for the quantitative determination of fibrous minerals in rock samples: i) the FTIR spectroscopy was used to calculate a calibration curve for a quantitative determination of chrysotile + antigorite mixtures, which may be applied to most antigorite-bearing serpentinites cropping out in the Western Alps; ii) analysis of BSE images was combined with μ -Raman spectroscopy in order to reconcile the necessity of a quantitative determination with that of obtaining morphological information.

The main still open questions are:

- i) Are the fibrous minerals recognised in the Susa and Lanzo Valleys also present in the other serpentinites of the Western Alps? Is it possible to recognise other vein generations and to understand their relationships?
- ii) Can balangeroite and/or carlosturanite give some informations about the T and P of their formation?

- iii) Which information may be obtained from a detailed study of the fluid inclusions occurring in the different generations of metamorphic veins?
- iv) Which are the vein generations occurring in lithotypes different from serpentinites (e.g. metabasites)?
- v) Is a rapid characterization of fibrous minerals possible using micro-beam techniques such as μ -FTIR or μ -XRD?

6.1 Risultati

I capitoli § 3, 4 e 5 mostrano che il lavoro svolto in questi tre anni ha portato a numerosi progressi nella conoscenza dei minerali fibrosi presenti nelle Alpi Occidentali, anche grazie all'approccio multidisciplinare del progetto, che ha consentito di integrare i dati geologici e mineralogici con quelli chimici, biochimici ed epidemiologici. I nuovi risultati raggiunti hanno fornito utili indicazioni per future ricerche di maggiore dettaglio anche in aree diverse da quelle indagate.

QUALI sono i minerali fibrosi presenti nelle Valli di Susa e di Lanzo?

Per rispondere a questa domanda è stata effettuata una completa caratterizzazione, tramite tecniche microscopiche e spettroscopiche, dei seguenti minerali che possono essere presenti con abito fibroso: minerali del gruppo del serpentino (antigorite, crisotilo e lizardite), balangeroite, diopside, tremolite e carlosturanite. I principali risultati raggiunti sono:

- i) Per i serpentine, i dati composizionali (SEM-EDS) e quelli ottenuti tramite spettroscopia FTIR confermano in generale quanto già osservato da altri autori, mentre i dati derivanti dall'applicazione della spettroscopia μ -Raman alle sezioni sottili sono del tutto innovativi. Infatti, è stato possibile dimostrare che la spettroscopia μ -Raman è particolarmente adatta, per la sua perfetta compatibilità con la microscopia ottica, ad un riconoscimento rapido e routinario dei serpentine e, più in generale, di tutte le fasi fibrose. Gli effetti della sostituzione $(Al,Fe^{+3})^IVSi_{-1}Al^VMg_{-1}$, più volte analizzati da altri autori tramite spettroscopia FTIR e confermati in questo lavoro, sono stati studiati in dettaglio anche tramite spettroscopia μ -Raman, integrando i dati relativi alle proprietà vibrazionali di questi minerali.
- ii) È stata individuata, per la prima volta, la varietà prismatica della balangeroite, che in molte serpentinità del Massiccio di Lanzo è così abbondante da essere definita un “*rock forming mineral*”. Ciò ha consentito di determinare con maggiore precisione le proprietà ottiche e composizionali di questo minerale e di confermare il modello di struttura proposto da Ferraris et al. (1997). Per la prima volta sono stati ottenuti gli spettri Raman e ATR della balangeroite, che potranno fornire, una volta interpretati, ulteriori dati per chiarire la complessa struttura di questo silicato.
- iii) Vengono riportati, per la prima volta, gli spettri Raman e ATR della carlostanite: come per la balangeroite, questi dati potranno fare chiarezza sulla complessa struttura cristallografica del minerale.
- iv) È stata osservata l'abbondante presenza di diopside fibroso nelle serpentinità delle Valli di Susa e di Lanzo. L'esistenza di questo minerale in forma fibrosa era già stata documentata da Alberico et al. (1997): se ne riportano qui i dati composizionali e spettroscopici, così come quelli relativi alla tremolite, la cui presenza era già ben nota nelle valli in esame.
- v) In ultimo, è stato ampiamente dimostrato come l'identificazione delle fasi fibrose presenti nelle serpentinità richieda l'uso combinato di più tecniche analitiche, in quanto la semplice osservazione al microscopio ottico o le analisi composizionali ottenute al SEM-EDS possono fornire risultati errati, incompleti o ambigui. La combinazione di microscopia ottica ed elettronica (MO e SEM-EDS) e spettroscopia μ -Raman ha fornito i risultati migliori, anche in termini di costi e di tempi di lavoro.

DOVE sono concentrati i minerali fibrosi? COME si formano e PERCHÈ si formano?

Benchè non sia stata realizzata una mappatura dettagliata dei minerali fibrosi nelle aree in esame, lo studio petrografico e petrologico di numerosi campioni di serpentiniti ha consentito di riconoscere le principali generazioni di vene metamorfiche cui sono associate le mineralizzazioni asbestifere, di proporre delle ipotesi sui meccanismi che ne controllano la formazione e sulle condizioni di pressione, temperatura e sulla tipologia di fluidi. I principali risultati raggiunti sono:

- i) Una descrizione dettagliata delle microstrutture delle serpentiniti del Massiccio Ultrabasico di Lanzo e della Zona Piemontese Interna ed Esterna, ottenuta combinando i dati di microscopia ottica ed elettronica con quelli della spettroscopia μ -Raman. Nonostante le serpentiniti siano rocce relativamente semplici dal punto di vista chimico, esse sono caratterizzate da una grande varietà di microstrutture che riflettono diversi gradi di serpentinnizzazione del protolite peridotitico e differenti storie deformative.
- ii) Il riconoscimento, per la prima volta, della natura prograd della balangeroite, che diventa quindi il primo minerale associato all'evoluzione prograd di alta pressione riconosciuto nelle serpentiniti delle Alpi Occidentali.
- iii) Il riconoscimento di 5 differenti generazioni di vene metamorfiche, alcune delle quali diffuse in tutte le località esaminate. Queste generazioni di vene sono facilmente riconoscibili sulla base delle paragenesi che le caratterizzano e sono associate ad eventi cronologicamente distinti della storia metamorfica delle serpentiniti. Tutte le generazioni di vene metamorfiche riconosciute contengono o possono contenere minerali con abito fibroso (non necessariamente definiti "amianto" dall'attuale Legislazione), che in ordine di abbondanza decrescente sono: antigorite, crisotilo, diopside, tremolite, balangeroite, carlosturanite e Ti-clinohumite.
- iv) Per ciascuna generazione di vene metamorfiche sono state ipotizzate le condizioni genetiche, in termini di pressione, temperatura, tipologia di fase fluida e meccanismi di formazione. È stato, quindi, possibile dimostrare che:
 - Le vene di tipo 1 (a balangeroite + crisotilo) si sono formate in condizioni di alta pressione, ma prima del picco metamorfico in facies eclogitica e in condizioni di bassa fO_2 . Esse sono limitate alla porzione settentrionale del Massiccio di Lanzo, caratterizzata dalla presenza di serpentiniti con numerosi relitti del protolite peridotitico, condizione che favorisce l'ambiente riducente necessario allo sviluppo della balangeroite.
 - Le vene di tipo 2 sono associate al picco metamorfico in facies eclogitica. La fase fibrosa più abbondante in queste vene è il diopside, che è quindi limitato alle serpentiniti del Massiccio di Lanzo e della Zona Piemontese Interna, caratterizzate dal picco metamorfico in facies eclogitica.
 - Le vene di tipo 3 si sono formate durante l'esumazione delle serpentiniti, a $T=350-400^\circ\text{C}$ e $P=3-6$ kbar e sono probabilmente legate a meccanismi di dissoluzione-precipitazione senza sviluppo di fratture beanti. Queste vene ad antigorite fibrosa sono diffuse in tutte le serpentiniti esaminate, sia in Val di Susa sia nelle Valli di Lanzo e sono spesso associate a piani di taglio.
 - Le vene di tipo 4, anch'esse molto diffuse anche se non ubiquitarie, si sono formate in seguito a eventi di fratturazione (*crack-seal*) in condizioni superficiali. Il crisotilo che le caratterizza si presenta in fibre molto più corte rispetto a quelle dell'antigorite.
 - Le vene di tipo 5 (a tremolite), associate alla circolazione di fluidi ricchi in CO_2 , si concentrano nelle piccole masse di serpentiniti imballate nei calcescisti, tipiche

della Zona Piemontese Esterna. Nel Massiccio di Lanzo e nella Zona Piemontese Interna, invece, questo tipo di vena è concentrata in zone di taglio limitate arealmente.

- v) Sulla base dei dati ottenuti dalle paragenesi della matrice e delle vene metamorfiche è stato possibile ipotizzare la traiettorie P-T per le serpentiniti del Massiccio di Lanzo e della Zona Piemontese Interna.
- vi) L'approccio delle pseudosezioni nella modellizzazione termodinamica delle reazioni metamorfiche è stato utilizzato per indagare il ruolo esercitato dai seguenti parametri nel metamorfismo delle ultramafiti: composizione chimica della roccia totale; fugacità dell'O₂; attività dell'H₂O; attività della CO₂. I risultati dimostrano che:
- la composizione chimica della roccia totale influenza la stabilità delle diverse paragenesi;
 - la fO_2 ad una data temperatura e pressione può essere calcolata sulla base delle paragenesi dei minerali opachi;
 - i campi di stabilità delle diverse paragenesi metamorfiche variano in funzione della fO_2 ;
 - la fO_2 controlla la composizione delle singole fasi;
 - l' aH_2O e l' aCO_2 giocano un ruolo importante nello stabilizzare il diopside rispetto alla tremolite.

IN QUALI PERCENTUALI sono presenti i minerali fibrosi?

Si è affrontato il problema dell'analisi quantitativa dell'amianto in campioni di roccia, in riferimento alle norme espresse nel D.M. 14/05/96. In particolare, sono state proposte due diverse metodologie:

- i) una metodologia tradizionale, la spettroscopia IR, ma specificatamente applicata alle serpentiniti antigoritiche, che rappresentano la maggior parte delle serpentiniti affioranti nelle Alpi Occidentali. È stata costruita una retta di calibrazione da utilizzare per determinare quantitativamente il contenuto di crisotilo presente in serpentiniti con matrice antigoritica. L'ottimo valore dell'indice di correlazione R^2 suggerisce l'esistenza di una buona dipendenza lineare tra i parametri scelti.
- ii) Una metodologia non convenzionale, basata sull'analisi di immagine di microfotografie ottenute al SEM, combinata con la spettroscopia μ -Raman. Si è dimostrato che questo metodo è particolarmente utile per quantificare quei minerali che possono presentarsi con abito ora fibroso ora non fibroso (come tremolite e antigorite), per i quali è necessario avere anche l'informazione morfologica, non ottenibile tramite le tecniche tradizionali.

6.2 Domande aperte e prospettive future

Alla luce dei risultati raggiunti (cfr. § 6.1) è possibile affermare che sono state date molte risposte alle domande dalle quali il progetto ha avuto origine e sono state fornite risposte ai quesiti posti dalle strutture pubbliche preposte alla valutazione ed al controllo del rischio amianto in ambiente naturale. Ciò nonostante, i seguenti problemi sono ancora aperti:

- i) *I minerali fibrosi identificati nelle Valli di Susa e di Lanzo sono presenti anche nel resto delle serpentiniti affioranti nelle Alpi Occidentali? È possibile identificare altre generazioni di vene metamorfiche contenenti minerali fibrosi e, se la risposta è positiva, in quali rapporti stanno con le vene già descritte e caratterizzate?* I dati esistenti in letteratura sull'argomento sono scarsi: si può, quindi, prevedere che, estendendo lo studio petrologico delle serpentiniti al resto della Zona Piemontese, sarà possibile ottenere nuove informazioni sull'evoluzione metamorfica alpina delle serpentiniti.

Nuovi dati potranno sicuramente essere forniti da uno studio petrologico dettagliato delle vene contenenti la carlosturanite, piuttosto diffuse nella Zona Piemontese Interna, ma studiate solo superficialmente in questi tre anni perché affioranti in una sola località. È possibile risalire alle condizioni genetiche della carlosturanite, così come è stato fatto per la balangeroite, e capire le ragioni della sua presenza soltanto nelle serpentiniti delle Alpi Occidentali? Esiste anche per la carlosturanite come per la balangeroite, la corrispondente varietà prismatica?

- ii) *È possibile ottenere dati termobarometrici sulla base dei minerali coinvolti nelle reazioni di serpentizzazione?*

È ben noto che le reazioni classiche che descrivono il processo di serpentizzazione sono essenzialmente temperatura-dipendenti e non forniscono informazioni vincolanti per la ricostruzione di una traiettoria P-T. Quali informazioni si possono ottenere dai minerali finora meno studiati, come balangeroite e carlosturanite? I loro campi di stabilità non sono per ora noti, nonostante alcune ipotesi siano state proposte per la balangeroite nel corso di questo lavoro. Sarebbe possibile sintetizzare questi due minerali e determinarne il loro campo di stabilità mediante ricerche di petrologia sperimentale?

- iii) *È possibile risalire ai parametri termodinamici di fasi come la balangeroite e la carlosturanite, di cui non esistono dati?*

Recentemente (Tumati et al., 2005) è stata prospettata la possibilità di calcolare i parametri termodinamici di qualsiasi minerale di cui sia nota la composizione chimica e la struttura cristallografica. Inserendo tali parametri nelle banche dati tradizionali sarebbe possibile costruire griglie petrogenetiche e pseudosezioni che coinvolgono anche questi minerali.

- iv) *Quali informazioni si potrebbero ottenere da uno studio mirato sulle inclusioni fluide dei minerali appartenenti alle diverse generazioni di vene metamorfiche?*

Lo studio delle inclusioni fluide potrà fornire informazioni sulle condizioni P-T di formazione di una determinata paragenesi e sul tipo di fase fluida circolante in un dato evento metamorfico. L'analisi delle inclusioni fluide, già osservate nella balangeroite prismatica progradata e nell'olivina delle vene legate al picco metamorfico, potrebbe fornire nuovi dati sull'evoluzione metamorfica delle serpentiniti. Verrebbe confermata la natura estremamente riducente del fluido circolante durante lo sviluppo della balangeroite? Ed è forse proprio questo il motivo per cui la balangeroite è così poco diffusa arealmente?

- v) *Quali e quante generazioni di vene metamorfiche contenenti minerali fibrosi sono presenti in altri litotipi associati alle serpentiniti (ad es. nelle metabasiti)?*

Essendo il sistema chimico molto diverso da quello delle serpentiniti, ci si aspetta di incontrare, a parità di condizioni P-T, paragenesi anche molto differenti, quindi difficilmente correlabili con quelle già incontrate nelle serpentiniti. Esistono, nel sistema basico, vene metamorfiche fibrose associabili alla storia progradata o di picco, come nelle serpentiniti? Qual è il ruolo esercitato dai parametri: composizione chimica roccia totale, fO_2 , aH_2O e aCO_2 ?

- vi) *È possibile caratterizzare rapidamente i minerali fibrosi tramite altre tecniche che, come il μ -Raman, utilizzano micro-fasci (micro-beam)? Ad esempio, la spettroscopia μ -FTIR o la microdiffrazione a raggi X (μ -XRD)?*

In questo lavoro è stato dimostrato che la spettroscopia μ -Raman associata alla microscopia ottica ed elettronica su sezioni sottili consente un rapido riconoscimento dei minerali fibrosi e non fibrosi, permettendo di riconoscere facilmente anche i "polimorfi" o le fasi a grana fine senza perdere le relazioni microstrutturali. È possibile ottenere risultati analoghi (con quale risoluzione? con quali tempi?), anche tramite le altre tecniche "micro"?

vii) *È possibile utilizzare altre metodologie per l'analisi quantitativa dei minerali fibrosi in campioni di roccia, in grado di fornire risposte rapide e con errori contenuti? Esistono altri metodi (oltre a quello proposto nel § 5.3.3) per ottenere un dato quantitativo combinato con quello morfologico?*

È stato più volte accennato che la maggior parte dei minerali fibrosi possono presentarsi anche con abito non fibroso: le tecniche tradizionali utilizzate per le analisi quantitative non sono in grado di specificare se il minerale in questione è fibroso o no. Quali alternative ci sono alle metodologie convenzionali?

Ringraziamenti

Il progetto in cui è inserita questa Tesi è nato ed è cresciuto grazie all'instancabile opera di Bice Fubini e Roberto Compagnoni che hanno fermamente sostenuto la necessità di una multidisciplinarietà nello studio degli asbesti. Ringrazio quindi Bice Fubini per il suo trascendente entusiasmo e Roberto Compagnoni per avermi guidato nel fantastico mondo delle serpentiniti e per avermi trasmesso la sua passione e la sua esperienza.

Desidero inoltre ringraziare tutti coloro che hanno messo a disposizione la loro esperienza per insegnarmi le numerose tecniche analitiche utilizzate nel corso di questa Tesi e che si sono prodigati in suggerimenti, idee e consigli:

- Daniela Gastaldi (DISAV - Univ. del Piemonte Orientale – Alessandria), che è stata il primo faro del mio dottorato, per avermi suggerito l'idea di applicare la spettroscopia micro-Raman al riconoscimento dei serpentini e per avermi insegnato con pazienza ad utilizzare lo strumento;
- Giorgio Lesci (Dip. Chimica “G. Ciamician” – Univ. Bologna), il mio secondo faro, per avermi introdotto nel mondo dell'analisi quantitativa e per avermi insegnato a pensare anche un po' da chimica;
- Caterina Rinaudo (DISAV- Univ. del Piemonte Orientale – Alessandria), per avermi insegnato ad interpretare gli spettri raman dei serpentini e per avermi trasmesso il suo contagioso entusiasmo per questa tecnica;
- Daniele Castelli (Dip. Scienze Mineralogiche e Petrologiche – Univ. Torino), che è il mio maestro per l'utilizzo dei diagrammi di fase ai quali è riuscito a farmi appassionare;
- Marcello Mellini, Norberto Roveri, Alain Baronnet e Catherine Mèvel per i loro commenti costruttivi e per aver condiviso la loro vasta esperienza nello studio delle serpentiniti e dei minerali fibrosi. Ringrazio inoltre Norberto Roveri per la calda ospitalità nei laboratori del Dip. di Chimica “G. Ciamician” (Università di Bologna).
- Thierry Dumont, Anne-Marie Boullier e George Masclé, per la loro disponibilità ed ospitalità e per aver consentito la collaborazione Grenoble-Torino;
- Simona Ferrando (Dip. Scienze Mineralogiche e Petrologiche – Univ. Torino), per avermi insegnato i segreti della microsonda (SEM-EDS) e Bruno Lombardo (Dip. Scienze Mineralogiche e Petrologiche – Univ. Torino) per i preziosi consigli sulla normalizzazione delle analisi SEM-EDS ed il sostegno linguistico;
- Angela Gula e Giovanni Ferraris (Dip. Scienze Mineralogiche e Petrologiche – Univ. Torino), per aver risolto la struttura della balangeroite prismatica e per le costruttive discussioni sulla possibile genesi di questo minerale;
- Elena Belluso (Dip. Scienze Mineralogiche e Petrologiche – Univ. Torino), per avermi introdotto con entusiasmo all'utilizzo del TEM e per avermi aiutato nell'interpretazione delle immagini di diffrazione elettronica;
- Elena Groppo (Dip. Chimica IFM – Univ. Torino), per avermi insegnato ad utilizzare lo FTIR e a rielaborare gli spettri IR, ed Adriano Zecchina (Dip. Chimica IFM – Univ. Torino) per la generosa ospitalità nei laboratori del Dip. di Chimica IFM;
- Filippo Olmi (CNR-IGG, Sezione di Firenze), per avermi aiutato nell'acquisizione delle analisi WDS sui serpentini;

-
- Francesco Turci (Dip. Chimica IFM – Univ. Torino), per avermi dato una mano nell'acquisizione degli spettri ATR di balangeroite e carlosturanite e Gian Mario Martra (Dip. Chimica IFM – Univ. Torino) per aver messo a disposizione lo strumento;
 - Piergiorgio Rossetti (Dip. Scienze Mineralogiche e Petrologiche – Univ. Torino), per aver messo generosamente a disposizione numerose sezioni sottili lucide e i suoi appunti sulle mineralizzazioni nelle serpentiniti del Massiccio di Lanzo;
 - Carlo Clerici del Politecnico di Torino per aver fornito abbondante crisotilo canadese necessario per le analisi quantitative. Mariano Gallo del Museo Regionale di Scienze Naturali di Torino, Pierluigi Ambrino, Antonello Barresi (Politecnico di Torino) e Mario Caiolo del Museo Mineralogico di Lanzo e Valter Lavoretto per aver fornito numerosi campioni di minerali fibrosi.
 - Carmelo Sibio e Riccardo Coeli, per la preparazione delle numerose sezioni sottili;

Desidero infine ringraziare:

- Maura Tomatis (Dip. Chimica IFM – Univ. Torino), per aver splendidamente coordinato il progetto regionale, riuscendo sempre a soddisfare le esigenze di tutti;
- i miei compagni di avventura in questo Progetto: Francesco Turci, Elisa Fornero, Sergio Favero, Stefania Daghino ed Elena Gazzano, per le costruttive discussioni, per avermi insegnato a guardare i minerali fibrosi da più punti di vista e per l'aiuto nei campionamenti sul terreno;
- Marta, Marco, Diego e Sara, per aver sopportato i miei salti di umore e per aver ascoltato i miei problemi scientifici cercando di trovare sempre una soluzione.

Bibliografia

- Agard P. (1999): Evolution métamorphique et structurale des métapelites océaniques dans l'orogène Alpin: l'exemple des Schistes Lustrés des Alpes occidentales (Alpes Cottiennes). *PhD Thesis*, Univ. PM Curie, Paris.
- Agard P., Goffé B., Touret L.R. & Vidal O. (2000): Retrograde mineral and fluid evolution in high pressure metapelites (Schistes Lustrés Unit, Western Alps). *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 296-315.
- Agard P., Jolivet L., & Goffé B., (2001a): Tectonometamorphic evolution of the Schistes Lustrés complex: implications for the exhumation of HP and UHP rocks in the Western Alps. *Bull. Soc. Geol. France*, **172**, 617-636.
- Agard P., Vidal O. & Goffé, B. (2001b): Interlayer and Si content of phengites in high-pressure carpholite-bearing metapelites. *J. Metam. Geol.*, **19**, 1-20.
- Alberico A., Belluso E., Compagnoni R. & Ferraris G. (1997): Amianti ed altri minerali asbestiformi sul territorio piemontese. In: "Giornata di Studio su: Il rischio amianto legato alle attività estrattive e alla bonifica di siti industriali dimessi. Torino, 20 maggio 1997", Regione Piemonte e Associazione Georisorse e Ambiente, Torino, Italy, 97-102.
- Albino G.V. (1995): Iron- and aluminium-rich serpentine and chlorite from the Boundary Ultramafic Complex, Cape Smith Belt, New Quebec. *Can. Mineral.*, **33**: 559-568.
- Alleman J.E. & Mossman B.T. (1997): Asbestos revisited. *Scientific American*, July, 70-75.
- Andreani M., Baronnet A., Boullier A.-M. & Gratier J.-P. (2004): A microstructural study of a "crack-seal" type serpentine vein using SEM and TEM techniques. *Eur. J. Mineral.*, **16**, 585-595.
- Anselmi B., Mellini M., & Viti C. (2000): Chlorine in the Elba, Monti Livornesi and Murlo serpentines: evidence for sea-water interaction. *Eur. J. Mineral.*, **12**, 137-146.
- Archibald S.M., Migdisov A.A. & William-Jones A.E. (2001): The stability of Au-chloride complexes in water vapour at elevated temperatures and pressures. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **65**, 4413-4423.
- Austrheim H. & Andersen T.B. (2004): Pseudotachylytes from Corsica: fossil earthquakes from a subduction complex. *Terra Nova*, **16**, 193-197.
- Balan E., Saitta A.M., Mauri F., Lemaire C. & Guyot F., (2002): First-principle calculation of the infrared spectrum of lizardite. *Am. Mineral.*, **87**, 1286-1290.
- Bard T., Yarwood J. & Tylee B. (1997): Asbestos fiber identification by Raman microspectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*, **28**, 803-809.
- Barfety J.C., Lemoine M., Graciansky P.C., Tricart P. & Mercier D., with the collaboration of Pecher A., Bertrand J., Nievergelt P., Amaudric du Chaffaut S., Dumont T., Monjuvent G., Goffé B., Kiénast J.R., Mevel C., Gravost M., Sauret B. & Godefroy P. (1995): Notice explicative, Carte géol. France (1/50,000), feuille Briançon (823), BRGM. Orléans.
- Baris Y. I. (1987): Epidemiological and environmental evidence of the health effects of exposure to erionite fibres: A four-year study in the Cappadocian region of Turkey. *Int. J. Cancer*, **39**, 10-17.
- Barnicoat, A.C. (1988): The mechanism of veining and retrograde alteration of Alpine eclogites. *J. Metamorph. Geol.*, **6**, 545-558.
- Barnicoat A.C. & Fry N. (1986): High-pressure metamorphism of the Zermatt-Saas ophiolite zone, Switzerland. *J. Geol. Soc. London*, **143**, 607-618.
- Barnicoat, A.C. & Fry, N. (1989): Eoalpine high-pressure metamorphism in the Piemonte zone of the Alps: Southwest Switzerland and northwest Italy. In: J.S. Daly, R.A. Cliff, & B.W.D. Yardley (Eds.) Evolution of Metamorphic Belts. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **43**, 539-544.
- Baronnet A. & Belluso E. (2002): Microstructures of the silicates: key

- information about mineral reactions and a link with the Earth and materials sciences. *Mineral. Mag.*, **66**, 709-732.
- Baronnet A. & Devouard B. (1996): Topology and crystal growth of natural chrysotile and polygonal serpentine. *J. Crystal Growth*, **166**, 952-960.
- Baronnet A., Mellini M. & Devouard B. (1994): Sectors in polygonal serpentine. A model based on dislocations. *Physics Chem. Min.* **21**, 330-343.
- Bearth P. (1967): Die Ophiolithe der Zone von Zermatt-Saas Fee. *Beiträge zur geologischen Karte der Schweiz, N.F.*, **132**. Swiss Geological Survey, Bern.
- Belluso E. & Ferraris G. (1991): New data on balangeroite and carlosturanite from alpine serpentinites. *Eur. J. Mineral.*, **3**, 559-566.
- Berman R.G. (1988): Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. *J. Petrol.*, **29**, 445-522.
- Blaha J.J. & Rosasco G.J. (1978): Raman microprobe spectra of individual microcrystals and fibres of talc, tremolite, and related silicate minerals. *Analytical Chemistry*, **50**, 892-896.
- Bocquet J., Delaloye M., Hunziker J.C. & Krummenacher D. (1974): K-Ar and Rb-Sr dating of blue amphiboles, micas and associated minerals from the Western Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **4**, 7-26.
- Bodinier J.L. (1988): Geochemistry and petrogenesis of the Lanzo peridotite body, Western Alps. *Tectonophysics*, **149**, 67-88.
- Bons P.D. & Jessell M.W. (1997): Experimental simulation of the formation of fibrous veins by localised dissolution-precipitation creep. *Mineral. Mag.*, **61**, 53-63.
- Bons P.D. (2000): The formation of veins and their microstructures. In: M.W. Jessell & J.L. Urai (Eds.) Stress, Strain and Structure, A Volume in honour of W. D. Means, *Journal of Virtual Explorer*, **2**. World Wide Web Address: <http://virtualexplorer.com.au/VEjournal/Volume2/www/contribs/bons>.
- Bose K. & Navrotsky A. (1998): Thermochemistry and phase equilibria of hydrous phases in the system MgO-SiO₂-H₂O: implications for volatile transport to the mantle. *J. Geophysical Research*, **103**, 9713-9719.
- Boudier F. (1976): Le massif lherzolitique de Lanzo (Alpes piémontaise). Etude structurale et pétrologique. *Thèse de doctorat d'état*, University of Nantes, 175 p.
- Boudier F., (1971): Minéraux serpentineux extraits de péridotites serpentinisées des Alpes Occidentales. *Contr. Mineral. Petrol.*, **33**, 331-345.
- Brindley G.W. & Wan H.M. (1975): Compositions, structures and thermal behavior of nickel-containing minerals in the lizardite-népouite series. *Am. Mineral.*, **60**, 863-871.
- Brindley G.W. & Zussman J. (1959): Infrared absorption data for serpentine minerals. *Am. Mineral.*, **44**, 185-188.
- Bromiley G.D. & Pawley A.R. (2003): The stability of antigorite in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH) and MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (MASH): The effects of Al³⁺ substitution on high pressure stability. *Am. Mineral.*, **88**, 99-108.
- Bowers T.S., Jackson K.J., Helgeson H.C. (1984): *Equilibrium Activity Diagrams for coexisting minerals and aqueous solutions at pressures and temperatures to 5 kbar and 600°C*. Springer-Verlag, Berlin.
- Bucher K. & Frey M. (2002): *Petrogenesis of metamorphic rocks* (7th edition). Springer Verlag, Berlin.
- Caby R., Kienast J.R. & Saliot P. (1978): Structure, métamorphisme et modèle d'évolution tectonique des Alpes Occidentales. *Rev. Géogr. Phys. Géol. Dyn.*, **20**, 307-322.
- Capitani G. & Mellini M. (2004): The modulated crystal structure of antigorite: The *m* = 17 polysome. *Am. Mineral.*, **89**: 147-158 .
- Carpina, (1985): Tectonic interpretation of an average gradient of zircon fission-track ages with respect to altitude: Alpine thermal history of the Gran Paradiso basement. *Contr. Mineral. Petrol.*, **90**, 74-82.
- Cartwright I. & Barnicoat A.C. (2002): Petrology, geochronology, and tectonics of shear zones in the Zermatt-Saas and Combin zones of the Western Alps. *J. Metam. Geol.*, **20**, 263-281.

- Caruso L.J. & Chernosky J.V. (1979): The stability of lizardite. *Can. Mineral.*, **17**, 757-770.
- Castelli D., Rolfo F. & Rossetti P. (1995): Petrology of ore-bearing rodingite veins from the Balangero asbestos mine (Western Alps). In: B. Lombardo (Ed). Studies on metamorphic rocks and minerals in the western Alps. A Volume in Memory of Ugo Pognante, *Boll. Museo Reg. Sc. Nat., (Torino, Italy)*, **13**, 153-189.
- Chamberlain J.A., McLeod C.R., Traill R.J. & Lachance G.R. (1965): Native metals in the Muskox intrusion. *Can. J. Earth Sci.*, **2**, 188-215.
- Chatfield E.J. (1979): Measurement of asbestos fibres in the workplace and in the general environment. In: R.L. Ledoux. (Ed.) Mineralogical techniques of asbestos determination. *Mineralogical Association of Canada Short Course*, **4**, 111-157.
- Chisholm, J. E. (1991): Geometrical constraints on the growth of sectors in polygonal serpentine. *Journal of Physics D (Applied Physics)*, **24**, 199-202.
- Chopin C. & Maluski H. (1978): Résultats préliminaires obtenus par la méthode $^{39}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ sur des minéraux alpins du massif du Grand Paradis et de son enveloppe. *Bull. Soc. Geol. France*, **20**, 745-749.
- Chopin C., (1979): De la Vanoise au Grand Paradis. Une approche pétrographique et radio-cronologique de la signification géodynamique du métamorphisme de haute pression. Thèse 3^e cycle, Univ. PM Curie, Paris.
- Chopin C., (1981): Talc-phengite, a widespread assemblage in high grade pelitic blue-schists of the Western Alps. *J. Petrol.*, **2**,: 628-650.
- Chopin C., Henry C. & Michard A. (1991): Geology and petrology of coesite-bearing terrane, Dora-Maira Massif, Western Alps. *Eur. J. Mineral.*, **3**, 263-291.
- Cogulu E. & Laurent R. (1984): Mineralogical and chemical variations in chrysotile veins and peridotite host: Rocks from the Asbestos Belt of Southern Quebec. *Can. Mineral.*, **22**, 173-183.
- Compagnoni R., Ferraris G. & Fiora L. (1983): Balangeroite, a new fibrous silicate related to gageite from Balangero, Italy. *Am. Mineral.*, **6**, 214-219.
- Compagnoni R., Ferraris G. & Mellini M. (1985): Carlosturanite, a new asbestiform rock-forming silicate from Val Varaita, Italy. *Am. Mineral.*, **70**, 767-772.
- Compagnoni R., Sandrone R. & Zucchetti S. (1980): Some remarks on the asbestos occurrences in the Western Alps with special reference to the chrysotile asbestos deposit of Balangero (Valle di Lanzo, Piemonte, Italy). *Fourth Conference on Asbestos, Torino, 20-30 May 1980, Preprint*, **I**, 49-71.
- Connolly J.A.D. (1990): Multivariable phase diagrams: an algorithm based on generalized thermodynamics: *Am. J. Sci.*, **290**, 666-718.
- Cox S. F. (1987): Antitaxial crack-seal vein microstructures and their relationship to displacement paths. *J. Struct. Geol.*, **9**, 779-787.
- Cressey B. A. & Zussman J. (1976): Electron microscopic studies of serpentinites. *Can. Mineral.*, **14**, 307-313.
- Cressey B.A & Whittaker E.J.W. (1993): Five-fold symmetry in chrysotile asbestos revealed by transmission electron microscopy. *Mineral. Mag.*, **57**, 729-732.
- Cressey B.A. (1979): Electron microscopy of serpentinite textures. *Can. Mineral.*, **17**, 741-756.
- Dahlberg E.H. & Saini-Eidukat B. (1991): A chlorine-bearing phase in drill core of serpentinitized troctolitic rocks of the Duluth Complex, Minnesota. *Can. Mineral.*, **29**, 239-244.
- Dal Piaz G.V. & Lombardo B. (1985): Review of radiometric dating in the Western Italian Alps. *Rendic. Soc. It. Mineral. Petrol.*, **40**, 125-138.
- De Stefano L., De Luca F., Buccolieri G. & Plescia P. (2000): Milling effects upon quantitative determinations of chrysotile asbestos by the reference intensity ratio method. *Powder Diffraction*, **15**, 26-29.
- Deer W.A., Howie R.A. & Zussman J. (1992): An introduction to the rock-forming minerals. Longman, Harlow, England, 2nd ed.
- Delaloye M. & Desmons J. (1976): K-Ar radiometric age determinations of white micas from the Piemonte zone, french-italian western Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **57**, 297-303.

- Devouard B., Baronnet A., Van Tendeloo G. & Amelinckx S. (1997): First evidence of synthetic polygonal serpentines. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 539-546.
- Di Pierro S., Compagnoni R., Mellini M., Capitani G. & Belluso E. (2005): Fe-rich antigorite: a new rock-forming mineral in low-grade ophicarbonates rocks. (*In prep.*)
- Dungan M.A. (1979a): A microprobe study of antigorite and some serpentine pseudomorphs. *Can. Mineral.*, **17**, 771-784.
- Dungan M.A. (1979b): Bastite pseudomorphs after orthopyroxene, clinopyroxene and tremolite. *Can. Mineral.*, **17**, 729-740.
- Dunn H.W. & Stewart J.H. Jr. (1982): Determination of chrysotile asbestos in building materials by X-Ray Diffractometry. *Anal. Chem.*, **54**, 1122-1125.
- Durney D.W. & Ramsay J.G. (1973): Incremental strains measured by syntectonic crystal growths. In: K.A. De Jong & R. Scholten (Eds.) Gravity and Tectonics, Wiley, New York, 67-95.
- Eckstrand O.R. (1975): The Dumont serpentinite: a model for control of nickeliferous opaque mineral assemblage by alteration reactions in ultramafic rocks. *Econ. Geol.*, **70**, 183-201.
- Engvik, A. K., Austrheim, H. & Erambert, M. (2001): Interaction between fluid flow, fracturing and mineral growth during eclogitization, an example from the Sunnfjord area, Western Gneiss Region, Norway. *Lithos*, **57**, 111-141.
- Evans B.W. (1977): Metamorphism of Alpine peridotites and serpentinites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **5**, 397-448.
- Evans B.W. (2004): The serpentinite multisystem revisited: chrysotile is metastable. *Intern. Geol. Rev.*, **46**, 479-506.
- Evans B.W., Johannes W., Oterdoom H. & Trommsdorff V., (1976): Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **56**, 79-93.
- Falini G., Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Lesci I.G., Pecchini G., Renna E. & Roveri N. (2003): A new method for the detection of low levels of free fibres of chrysotile in contaminated soils by X-ray powder diffraction. *J. Environ. Monit.*, **5**, 654-660.
- Farmer V.C. (1974): The infrared spectra of minerals. *Mineralogical Society Ed.*, London, 539 p.
- Ferraris G., Mellini M. & Merlino S. (1987): Electron-diffraction and electron-microscopy study of balangeroite and gageite: crystal structures, polytypism and fiber texture. *Am. Mineral.*, **72**, 382-391.
- Fisher D. & Brantley S.L. (1992): Models of quartz overgrowth and vein formation: deformation and fluid flow in an ancient subduction zone. *J. Geophys. Research*, **97**, 20043-20061.
- Fisher D. & Byrne T. (1990): The character and distribution of mineralized fractures in the Kodiak Formation, Alaska: implications for fluid flow in an underthrust sequence. *J. Geophys. Research*, **95**, 9069-9080.
- Foresti E., Gazzano M., Gualtieri A.F., Lesci I.G., Lunelli B., Pecchini G., Renna E. & Roveri N. (2003): Determination of low levels of free fibres of chrysotile in contaminated soils by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.*, **376**, 653-658.
- Frezzotti M.L. (2001): Applicazione della microspettroscopia Raman agli studi di mineralogia e petrologia. *Plinius*, **26**, 62-73.
- Frost B.R. (1975): Contact metamorphism of serpentinite, chloritic blackwall and rodingite at Paddy-Go-Easy Pass, Central Cascades, Washington. *J. Petrol.*, **16**, 272-313.
- Frost B.R. (1985): On the stability of sulfides, oxides and native metals in serpentinite. *J. Petrol.*, **26**, 31-63.
- Fudral S., Rapaoux J.P. & Robert D. (1977): Les Schistes Lustrés à "ophiolites" de haute Maurienne: sont ils le reflet d'une étape paléotectonique des Alpes occidentales? *Compt. Rend. Somm. Soc. Géol. France*, **6**, 330-332.
- Gadsen J.A., Parker J. & Smith W.L. (1970): Determination of chrysotile in airborne asbestos by an infra-red spectrometric technique. *Atmos. Environ.*, **4**, 667-670.
- Goffè B., & Bousquet R. (1997): Ferrocapholite, chlorite et lawsonite dans les

- métapelites des unités du Versoyen et du Petit St. Bernard (Zone Valaisanne). *Schweiz. Mineral. Petr. Mitt.*, **77**, 137-147.
- Goffè B. & Chopin C. (1986): High pressure metamorphism in the Western Alps: zoneography of metapelites, chronology and consequences. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, **66**, 41-52.
- Golightly J.P. & Arancibia O.N. (1979): The chemical composition and infrared spectrum of nickel- and iron-substituted serpentine from a nickeliferous laterite profile. Soroako, Indonesia. *Can. Mineral.*, **17**, 719-728.
- Grauby O., Baronnet A., Devouard B., Schoumacker K. & Demirdjian L. (1998): The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a $3\text{MgO}-2\text{SiO}_2$ -excess H_2O gel. *The 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry*, **10**, Terra Nova, Abstract supplement 1, Orléans, 24.
- Groppo C. & Compagnoni R. (2003): Polyphase metamorphic veins in the antigorite serpentinite of the Ultramafic Lanzo Massif, Western Italian Alps. *Journées Tematiques "Serpentines" (SGF), Paris, 20-21/11/2003, Abstract Vol.*, 19.
- Groppo C. & Compagnoni R. (2005): Ubiquitous fibrous antigorite veins from the Lanzo Ultramafic Massif, Western Alps. *In prep.*
- Groppo C., Gula A., Compagnoni R. & Ferraris G. (2004): Balangeroite from the Lanzo Massif (Western Alps) revisited: fibrous vs. prismatic morphology and genetic considerations. *32nd International Geological Congress – Firenze, 20-28/8 (2004) - Abstract Vol.*, 249.
- Groppo C., Tomatis M., Turci F., Gazzano E., Ghigo D., Compagnoni R. & Fubini B. (2005): Potential toxicity of non-regulated asbestiform minerals: balangeroite from Western Alps. Part 1, identification and characterization. *J. Toxic. Environ. Health*, **68**, 1-19.
- Groppo C., Rinaudo C., Cairo S., Gastaldi D. & Compagnoni R. (2006): Raman Spectroscopy as a rapid method for the identification of serpentine minerals from serpentinized ultramafics. *Eur. J. Mineral. (accepted)*.
- Gualtieri A.F. & Artioli G. (1995): Quantitative determination of chrysotile asbestos in bulk material by combined Rievel and RIR methods. *Powder Diffraction*, **10**, 269-277.
- Heller-Kallai L., Yariv Sh. & Gross S. (1975): Hydroxyl-stretching frequencies of serpentine minerals. *Min. Mag.*, **40**, 197-200.
- Hodgson, J.T. & Darnton A. (2000): The quantitative risk of mesothelioma and lung cancer in relationship to asbestos exposure. *Annals of Occupational Hygiene*, **44**, 565-601.
- Holland T.J.B., Baker J. & Powell R. (1998): Mixing properties and activity-composition relationships of chlorites in the system $\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Eur. J. Mineral.*, **10**, 395-406.
- Holland, T.J.B. & Powell R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrologic interest. *J. Metam. Geol.*, **16**, 309-343.
- Horita J. & Berndt M.E. (1999): Abiogenic methane formation and isotopic fractionation under hydrothermal conditions. *Science*, **285**, 1055-1057.
- Hrjic J.A., Eylem C., Zhu Q., Sabatini R., Petrakis L., Hu R. & Block J. (1997) Use of X-Ray powder diffraction for determining low levels of chrysotile asbestos in gypsum-based bulk materials: sample preparation. *Anal. Chim. Acta*, 350, 221-229.
- Hu R., Block J., Hrjic J.A., Eylem C. & Petrakis L. (1996) On the use of X-Ray powder diffraction for determining low levels of Ctl asbestos in gypsum-based bulk materials: use of a synchrotron source. *Anal. Chem.* 68, 3112-3120.
- Huang E., Chen C.H., Huang T., Lin E.H. & Xu J.A. (2000): Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes. *Am. Mineral.*, **85**, 473-479.
- Jessel M.V., William C.E. & Gray D.R. (1994): Bedding parallel veins and their relationship to folding. *J. Struct. Geology*, **16**, 753-767.
- Jones R.H. (1890): *Asbestos, its properties, occurrence and uses*. Crosby, Lockwood & Son, London, 236 p.
- Johnson J.W., Oelkers E.H. & Helgeson H.C. (1992): SUPCRT92: A software package for

- calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000C. *Comp. Geosc.*, **18**, 899-947.
- Kloprogge J.T., Frost R.L. & Rintoul L. (1999): Single crystal Raman microscopic study of the asbestos mineral chrysotile. *Physical Chemistry, Chemical Physics*, **1**, 2559-2564.
- Krastanovic I. & Pavlovic S. (1964): X-ray study of chrysotile. *Am. Mineral.*, **49**, 1769-1771.
- Kubicki J.D., Sykes D. & Rossman G.R. (1993): Calculated trend of OH infrared stretching vibrations with composition and structure in aluminosilicate molecules. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 425-432.
- Kunze G. (1961): Antigorit. Strukturtheoretische Grundlagen und ihre praktische Bedeutung für die weitere Serpentin-Forschung. *Fortschr. Mineral.* **39**, 206-324.
- Lagabrielle Y., Nervo R., Polino R. & Dutto F. (1982): Sedimentary cover of some ophiolites of the Cottian Alps. *Ophioliti*, **7**, 339-350.
- Lagabrielle Y., Polino R., Auzende J.M., Blanchet R., Caby R., Fudral S., Lemoine M., Mevel C., Oberhänsli M., Robert D. & Tricart P. (1984): Les témoins d'une tectonique intraocéanique dans le domaine téthysien: Analyse des rapports entre les ophiolites et leurs couvertures métasedimentaires dans la Zone Piémontaise des Alpes franco-italiennes. *Ophioliti*, **9**, 67-88.
- Lazarev A.N. (1972): *Vibrational Spectra and Structure of Silicates*. Consultant Bureau, New York, N.Y.
- Le Mer O., Lagabrielle Y. & Polino R. (1986): Une séquence sédimentaire détritique liée aux ophiolites: analyses lithostratigraphiques, texturales et géochimique dans le Massif de la Crête Mouloun (haute Queyras, Alpes sud-occidentales, France). *Géologie Alpine*, **62**, 63-68.
- Le Pichon X., Bergerat F. & Roulet M.J. (1988): Plate kinematics and tectonics leading to the Alpine belt formation; a new analysis. *Geol. Soc. Am.*, **218**, 111-131.
- Leake B.E. (1978): Nomenclature of amphiboles. *Am. Mineral.*, **63**, 1023-1052.
- Leake B.E., Woolley A.R., Arps C.E.S., Birch W.D., Gilbert M.C., Grice J.D., Hawthorne F.C., Kato A., Mandarin, J.A., Maresch W.V., Nickel E.H., Rock N.M.S., Schumacher J.C., Smith D.C., Stephenson N.C.N., Ungaretti L. Whittaker E.J.W. & Youzhi G. (1997): Nomenclature of amphiboles: Re-port of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *Am. Mineral.*, **82**, 1019-1037.
- Leblanc M. (1991): Platinum-group elements and gold in ophiolitic complexes: distribution and fractionation from mantle to oceanic floor. *In: T.J.Peters, A.Nicolas & R.G. Coleman (Eds.) Ophiolite genesis and evolution of the oceanic lithosphere*. Kluwer, Dordrecht, 231-260.
- Lemoine M. & Tricart P. (1986): Les Schistes Lustrés piémontais des Alpes Occidentales: approche stratigraphique, structurale et sédimentologique. *Ecl. Geol. Helv.*, **79**, 271-293.
- Lemoine M. & Tricart P., (1979): Une partie des Schistes et des Ophiolites du Queyras (Alpes Occidentales françaises): résultent-ils de sédimentation et d'écroulements au pied d'un escarpement de faille océanique? *Compt. Rend. Acadèm. Sci. Paris*, **288**, 1655-1668.
- Lemoine M., (1984): La marge occidentale de la Tethys ligure. *In: G.Boillot, (Ed.) Les marges continentales actuelles et fossiles autour de la France*. Paris, Masson, 342 p.
- Lemoine M., Steen D. & Vuagnat M. (1970): Sur le problème stratigraphique des ophiolites piémontaises et des roches sédimentaires associées. Observations dans le Massif de Chabrière en haute Ubaye (Basses Alpes, France). *Compte Rendu Sci. Soc. Phys. Hist. Nat. Genève*, **5**, 44-59.
- Lewis I.R., Chaffin N.C., Gunter M.E. & Griffith P.R. (1996): Vibrational spectroscopic studies of asbestos and comparison of suitability for remote analysis. *Spectrochimica Acta, Part A*, **52**, 315-328.
- Li X-P., Rahn M. & Bucher K. (2004): Serpentinites of the Zermatt-Saas ophiolite complex and their texture evolution. *J. Metam. Geol.*, **22**, 159-177.

- Li T. & Means W. D. (1997): Taber growth of fibrous veins. *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 29, A-161.
- Lorand J.P. (2003): Microphases opaques du système Cu-Fe-Ni-S-O. Traceurs des conditions rédox de la serpentinisation. *Journées Tematiques "Serpentines" (SGF) – Parigi, 20-21/11/2003. Abs. Vol.*, 6.
- Lund M.G. & Austrheim H. (2003): High-pressure metamorphism and deep-crustal seismicity: Evidence from contemporaneous formation of pseudotachylytes and eclogite facies coronas, *Tectonophysics*, **372**, 59-83.
- Manna P. & Comba, P. (2001): Comunicazione con le autorità sanitarie e con il pubblico sui rischi da amianto a Biancavilla (CT). *Epidemiol. Prev.*, **25**, 28-30.
- Massonne H.-J. (1995): Experimental and petrogenetic study of UHPM. In: R.G.Coleman & X.Wang (Eds.) *Ultrahigh pressure metamorphism*. Cambridge University Press, Cambridge, 33-95.
- McDonald J.C. & McDonald A.D. (1996): The epidemiology of mesothelioma in historical context: *European Respiratory Journal*, **9**, 1931-1942.
- Means W. D. & Li T. (1995): Experimental antitaxial growth of fibrous crystals, II: internal structures. *Geological Society of America, Abstracts with Programs*, 27, A-70.
- Means W. D. & Li T. (2001): A laboratory simulation of fibrous veins: some first observations. *J. Structural Geology*, **23**, 857-863.
- Mellini M. & Viti C. (1994): Crystal structure of lizardite-1T and lizardite 2H₁ from Coli, Italy. *Am. Mineral.*, **72**, 943-948.
- Mellini M. (1986): Chrysotile and polygonal serpentine from the Balangero serpentinite. *Min. Mag.*, **50**, 301-305.
- Mellini M. Trommsdorff V. & Compagnoni R. (1987): Antigorite polysomatism: behavior during progressive metamorphism. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 147-155.
- Mellini M. & Zanazzi P.F. (1987): Crystal structures of lizardite-1T and lizardite-2H₁ from Coli, Italy. *Am. Mineral.* **72**, 943-948.
- Mellini M. (1982): The crystal structure of lizardite 1T: hydrogen bonds and polytypism. *Am. Mineral.*, **67**, 587-598.
- Mellini M., Ferraris G. & Compagnoni R. (1985): Carlosturanite : HRTEM evidence of a polysomatic series including serpentine. *Am. Mineral.*, **70**, 773-781.
- Michard A., Goffè B., Chopin C. & Henry C. (1996): Did the Western Alps develop through an Oman-type stage? The geotectonic setting of high-pressure metamorphism in two contrasting Tethyan transects. *Eclog. Geol. Helv.*, **89**: 43-80.
- Middleton A. P. & Whittaker E. J. W. (1976). The structure of Povlen-type chrysotile. *Can. Mineral.*, **14**, 301-306.
- Miura Y., Rucklidge J.C. & Nord J.L. (1981): The occurrence of chlorine in serpentine minerals. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **76**, 17-23.
- Mossman B. T. (1993): Cellular and molecular mechanisms of disease. In: G.D. Guthrie Jr. & B.T.Mossman (Eds.) *Health Effects of Mineral Dusts.*, *Mineralogical Society of America*, Washington, **28**, 513-521.
- Mügge O. (1928): Über die Entstehung faseriger Minerale und ihrer Aggregationsformen. *N. Jb. Miner., Geol. Paläont.*, **58**, 303-348.
- Müntener O., Pettko T., Desmurs L., Meier M. & Schaltegger U. (2004): Refertilization of mantle peridotite in embryonic ocean basins: trace element and Nd isotopic evidence and implications for crust-mantle relationship. *Earth Planet. Sci. Letters*, **221**, 293-308.
- Murray R., (1990) Asbestos: A chronology of its origins and health effects. *British J. Industrial Medicine*, **47**, 361-365.
- Nicolas A. (1966): Etude pétrochimique des roches vertes et de leurs minéraux entre Dora Maira et Grand Paradis (Alpes piémontaises); le complexe ophiolite-schistes lustrés. *Thèse, Fac. Sc. Nantes*, 299 p.
- Nolan R.P., Langer A.M., Ross M., Wicks F.J., & Martin R.F., (2001): *Health Effects of Chrysotile-Asbestos: Contribution of Science to Risk Management Decisions*. The Canadian Mineralogist Special Publication **5**, Ottawa, Canada, 1–304.

- Oberhänsli R., Goffé B. & Bousquet R. (1995): Record of a HP-LT metamorphic evolution in the Valais Zone. *In*: B. Lombardo (Ed.) Studies on metamorphic rocks and minerals of the Western Alps. *Boll. Mus. Reg. Sci. Nat. (Torino, Italy)* Suppl., **13**, 221-239.
- O'Hanley D. (1996): *Serpentinites. Records of tectonic and petrological history*. Oxford University Press, 277 p.
- O'Hanley D.S. (1991): Fault-controlled phenomena associated with hydration and serpentine recrystallization during serpentinization. *Can. Mineral.*, **29**, 21-35.
- O'Hanley D.S., Chernosky J.V. & Wicks F.J. (1989): The stability of lizardite and chrysotile. *Can. Mineral.*, **27**, 483-493
- O'Hanley D.S. & Dyar M.D. (1998): The composition of chrysotile and its relationships with lizardite. *Can. Mineral.*, **36**, 727 – 739.
- O'Hanley D.S. & Offler R. (1992): Characterisation of multiple serpentinization, Woodsreef, New South Wales. *Can. Mineral.*, **30**, 1113-1126.
- O'Hanley D. S. & Dyar M. D. (1993): The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *Am. Mineral.*, **78**, 391–404.
- Omori K. (1971): Analysis of the infrared absorption spectrum of diopside. *Am. Mineral.*, **56**, 1607-1616.
- Page N.J., (1969): Chemical differences among the serpentines “polymorphs”. *Am. Mineral.*, **53**, 201-215.
- Page N. J. (1968): Serpentinization in a sheared serpentinite lens, Tiburon Peninsula, California. *U.S. Geological Survey Prof. Paper* 600-B, B21-B28.
- Paoletti L., Battisti D., Bruno C., Di Paola M., Gianfagna A., Mastrantonio M., Nesti M., & Comba P. (2000): Unusually high evidence of malignant mesothelioma in a town of Eastern Sicily: An epidemiological and environmental study. *Arch. Environ. Health*, **55**, 392-398.
- Peacock S.M. (1990): Fluid processes in subduction zones. *Science*, **248**, 329-337.
- Pelletier L. & Müntener O. (2005): High pressure metamorphism of the Lanzo peridotite and its oceanic cover, and some consequences for the Sesia-Lanzo zone (northwestern Italian Alps). *Lithos (Submitted)*
- Peretti A., Ducessy J., Mullis J., Frost B.R. & Trommsdorff V. (1992): Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H₂ in fluid inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **112**, 329-340.
- Piccardo G.B., Müntener O., Zanetti A. & Pettke T. (2004a): Ophiolitic peridotites of the Alpine-Apennine system: mantle processes and geodynamic relevance. *Internat. Geol. Rev.*, **46**, 1119–1159.
- Piccardo G.B., Müntener O., Zanetti A., Romairone A., Bruzzone S., Poggi E., Spagnolo G. (2004b): The Lanzo south peridotite: melt/peridotite interaction in the mantle lithosphere of the jurassic ligurian Tethys. *Ophioliti*, **29**, 63-74
- Platt J.P., Berhmann J.H., Cunningham P.C., Dewey J.F., Helman M., Parish M., Shepley M.G., Wallis S. & Weston P.J., (1989): Kinematics of the Alpine arc and the motion history of Adria. *Nature*, **337**, 158-161.
- Pognante U., Rösli U. & Toscani L. (1985): Petrology of ultramafic and mafic rocks from the Lanzo peridotite body (Western Alps). *Lithos*, **18**, 201-214.
- Pognante U. (1991): Petrological constraints on the eclogite and blueschist-facies metamorphism and P-T-t path in the Western Alps. *J. Metam. Geol.*, **9**, 5-17.
- Puledda S. & Marconi A. (1988): Determinazione quantitative dell'asbesto con la diffrattometria a RX second oil metodo del filtro d'argento. I. Applicazione al crisotilo. *Giorn. Ig. Ind.*, **13**, 7-32.
- Pundsack F.L. & Reimschuessel G. (1956): The properties of asbestos. III: Basicity of chrysotile suspension. *J. Physics and Chemistry*, **60**, 1218-1222.
- Ramdohr P. (1967): A widespread mineral association connected with serpentinization. *N. Jb. Miner. Abb.*, **107**, 241-265.
- Rampone E. & Piccardo G.B. (2000): The ophiolite-oceanic lithosphere analogue: new insights from the Northern Apennines (Italy). *In*: Y.Dilek, E.M.Moore, D.Elthon & A. Nicolas, (Eds.) Ophiolites and oceanic crust:

- new insights from field studies and the oceanic drilling program. *Geological Society of America Special Paper*, Boulder, Colorado, **349**, 21-34.
- Ramsay J.G. (1980): The crack-seal mechanism of rock deformation. *Nature*, **284**, 135-139.
- Reinecke, T. (1991): Very-high-pressure metamorphism and uplift of coesite-bearing metasediments from the Zermatt-Saas zone western Alps. *Eur. J. Mineral.*, **3**, 7-17.
- Reinecke, T. (1995): Ultrahigh and high-pressure metamorphic rocks of the Zermatt-Saas zone, western Alps: Records of burial and exhumation paths. *In: W. Schreyer, F. Rummel, B. Stückhert, (Eds.) High-Pressure Metamorphism in Nature and Experiment. Abstr. Vol. Int. COB. Bochumer Geol. u. Geotech. Arb.* **44**, 152-157.
- Renard F., Andreani M., Boullier A.-M. & Labaume P. (2005): Crack-seal patterns: records of uncorrelated stress release variations in crustal rocks. *In: D. Gapais, J.P. Brun & P.R. Cobbold (Eds.) Deformation mechanisms, rheology and tectonics: from minerals to lithosphere. Geological Society of London, Special Publication*, **243**, 67-79.
- Rinaudo C., Gastaldi D. & Belluso E. (2003): Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy. *Can. Mineral.*, **41**, 883-890.
- Rinaudo C., Belluso E. & Gastaldi D. (2004): Assessment of the use of Raman spectroscopy for the determination of amphibole asbestos. *Min. Magaz.*, **68**, 455-465.
- Riordon P.H. (1955): The genesis of asbestos in ultrabasic rocks. *Econ. Geol.*, **50**, 67-83.
- Robert D. (1979): Contribution à l'étude géologique de la haute vallée de l'Arc, Région de Bonneval, Savoie. *Thèse de 3^e cycle*, Univ P.-M. Curie, Paris.
- Rösli U.E. (1988): Geochemische und mineralogische Untersuchungen an Metaroddingiten. *PhD Thesis*, pp. 170
- Ross M. & Nolan R.P. (2003): History of asbestos discovery and use and asbestos-related disease in context with the occurrence of asbestos within ophiolite complexes. *Geological Society of America Special paper*, **373**, 447-470.
- Ross M., & Virta R.L. (2001): Occurrence, production and uses of asbestos: *In: R.P. Nolan, A.M. Langer, M. Ross, F.J. Wicks & R.F. Martin (Eds.) The Health Effects of Chrysotile Asbestos: Contribution of Science to Risk Management Decisions. The Canadian Mineralogist Special Publication*, **5**, Ottawa, Canada, 79-88.
- Rossetti P., Sandrone R. & Zucchetti S. (1987): Mineralogical constraints on the recovery of nickel from an ophiolitic ultramafic in the Balangero asbestos mine (Italy). *In: Troodos'87 Ophiolites and Oceanic Lithosphere Symp., Abs. Vol., Cyprus Geol. Surv., Nicosia*, 157.
- Rossetti P. & Zucchetti S. (1988a): Early-alpine ore paragenesis in the serpentinites from the Balangero asbestos mine and Lanzo Massif (Internal Western Alps). *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **43**, 139-149.
- Rossetti P. & Zucchetti S. (1988b): Occurrence of native iron, Fe-Co and Ni-Fe alloys in the serpentinite from the Balangero asbestos mine (Western Italian Alps). *Ophioliti*, **13**, 43-56.
- Rubatto D., Gebauer D. & Fanning M. (1998): Jurassic formation and Eocene subduction of the Zermatt-Saas-Fee ophiolites: implications for the geodynamic evolution of the Central and Western Alps. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **132**, 269-287.
- Rucklidge J.C. & Patterson G.C. (1977): The role of chlorine in serpentinitization. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **65**, 39-44.
- Saini-Eidukat B., Kucha H., & Keppler H., (1994): Hibbingite, $\gamma\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, a new mineral from the Duluth Complex, Minnesota, with implications for the oxidation of Fe-bearing compounds and the transport of metals. *Am. Mineral.*, **79**, 555-561.
- Salot P., Dal Piaz G.V. & Frey M. (1980): Métamorphisme de haute-pression dans les Alpes franco-italo-suissees. *Géol. Alpine*, **56**, 203-215.
- Scambelluri M., Piccardo G. B., Philippot P., Robbiano A. & Negretti L. (1997): High salinity fluid inclusions formed from recycled seawater in deeply subducted alpine serpentinite. *Earth Planet. Sc. Letters*, **148**, 485-500.

- Scambelluri M. & Rampone E. (1999): Mg-metasomatism of oceanic gabbros and its control on Ti-clinohumite formation during eclogitization. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **135**, 1-17.
- Scambelluri M., Rampone E., Piccardo G.B. (2001): Fluid and element cycling in subducted serpentinite: a trace element study of the Erro-Tobbio high pressure ultramafites (Western Alps, NW Italy). *J. Petrol.*, **42**, 55-67.
- Schandl E.S., O'Hanley D.S., Wicks F.J. & Kyser T.K. (1990): Fluid inclusions in rodingite: a geothermometer for serpentization. *Econ. Geol.*, **85**, 1273-1276.
- Serna C.J., Velde B.D. & White J.L. (1977): Infrared evidences of order-disorder in amesites. *Am. Mineral.*, **62**, 296-303.
- Serna C.J., White J.L. & Velde B.D. (1979): The effect of aluminium on the infra-red spectra of 7 Å trioctahedral minerals. *Min. Mag.*, **43**, 141-148.
- Sleggs C. A., Marchand P. & Wagner J. C. (1961): Diffuse pleural mesothelioma in South Africa. *South Afr. Med. J.*, **35**, 28-34.
- Spinner G.E. (1985): HRTEM study of antigorite, pyroxene-serpentine reactions and chlorite. *PhD thesis*, Arizona State University, USA.
- Stampfli G.M. & Marchant R.H. (1997): Geodynamic evolution of the Tethyan margins of the Western Alps. In: O.A. Pfiffner et al. (Eds.) *Deep structure of the Swiss Alps: results of NRP-20*. Birkhauser, Basel, 223-239.
- Suquet H. (1989): Effects of dry grinding and leaching on the crystal structure of chrysotile. *Clays and clay minerals*, **37**, 439-445.
- Taber S. (1918): The origin of veinlets in the Silurian and Devonian strata of New York. *J. Geol.*, **26**, 56-73.
- Trommsdorff V. & Evans B.W. (1977): Antigorite ophi-carbonates: phase relations in a portion of the system CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **60**, 39-56.
- Trommsdorff V. (1983): Metamorphose magnesiumreicher Gesteine: Kritischer Vergleich von Natur, Experiment und thermodynamischer Datenbasis. *Fortschr. Mineral.*, **61**, 283-308.
- Tumiati S., Godard G. & Martin S. (2005): A new thermodynamical dataset for Mn-rich minerals: application to the eclogitized oceanic Mn deposit of Praborna (Western Alps, Italy). *Mitt. Österr. Miner. Ges.*, **150**, 157.
- Uehara S. & Shirozu H. (1985): Variations in chemical composition and structural properties of antigorites. *Mineral. J.*, **12**, 299-318.
- Ulmer P. & Trommsdorff V. (1995): Serpentine stability to mantle depths and subduction-related magmatism. *Science*, **268**, 858-861.
- Urai J. L., Williams P. F. & Van Roermund H.L.M. (1991): Kinematics of crystal growth in syntectonic fibrous veins. *J. Struct. Geol.*, **13**, 823-836.
- Veblen D. R. & Wyllie A.G. (1993): Mineralogy of amphiboles and 1:1 layer silicates. In: G.D. Guthrie, Jr. & B.T. Mossman (Eds.), *Health effects of mineral dusts. Reviews in Mineralogy*, **28**, Mineralogical Society of America, Washington DC, 61-138.
- Velde B. (1980): Ordering in synthetic aluminous serpentines: infrared spectra and cell dimensions. *Phys. Chem. Minerals*, **6**, 209-220.
- Velde B. & Martinez G. (1981): Effect of pressure on OH-stretching frequencies in caolinite and ordered aluminous serpentine. *Am. Mineral.*, **33**, 196-200.
- Vidal O. & Theye T. (1996): Petrology of Fe-Mg carpholite-bearing metasediments from NE Oman; discussion. *J. Metam. Geol.*, **4**, 381-397.
- Vidal O., Theye T. & Goffè B. (1992): Experimental study of the stability of sudoite and magnesio-carpholite and calculation of a new petrogenetic grid for the system FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. *J. Metam. Geol.*, **10**, 603-614.
- Viti C. (1995): I serpentini dell'Isola d'Elba. *PhD Thesis*, Università degli Studi di Siena, 59 p.
- Viti C. & Mellini M. (1996): Vein antigorites from Elba Island, Italy. *Eur. J. Mineral.*, **8**, 423-434.
- Viti C. & Mellini M. (1997): Contrasting chemical compositions in associated lizardite and chrysotile in veins from Elba, Italy. *Eur. J. Mineral.*, **9**, 585-596.

- Wagner J. C., Sleggs C. A. & Marchand P. (1960): Diffuse pleural mesothelioma and asbestos exposure in the North Western Cape Province. *Br. J. Ind. Med.*, **17**, 260-271.
- Whittaker E.J.W. & Zussman J. (1956): The characterization of serpentine "polymorphs": a discussion. *Mineral. Mag.* **31**, 107-126.
- Whittaker E.J.W. & Wicks F.J. (1970): Chemical differences among the serpentines "polymorphs": a discussion. *Am. Mineral.*, **55**, 1025-1047.
- Whittaker E.J.W. (1953): The structure of chrysotile. *Acta Crystallographica*, **6**, 747-748.
- Whittaker E.J.W. (1956): The structure of chrysotile II-III-IV. Clino-chrysotile, Ortho-chrysotile, Parachrysotile. *Acta Crystallographica*, **9**, 855-867.
- Whittaker E.J.W. (1957): The structure of chrysotile V. Diffuse reflections and fiber texture. *Acta Crystallographica*, **10**, 149-156.
- Wicks F.J. & Plant A.G. (1979): Electron-microprobe and X-ray-micobeam studies of serpentine textures. *Can. Mineral.*, **17**, 785-830.
- Wicks F.J. & Whittaker E.J.W. (1975): A reappraisal of the structures of the serpentine minerals. *Can. Mineral.*, **13**, 227-243.
- Wicks F.J. & Whittaker E.J.W. (1977): Serpentine textures and serpentinization. *Can. Mineral.*, **15**, 449-488.
- Wicks F. J. & O'Hanley D.S. (1988): Serpentine minerals: structures and petrology. In: S.Bailey (Ed.) Hydrous phyllosilicates. *Reviews in Mineralogy*, **19**, Mineralogical Society of America, Washington DC, 91-167.
- Wicks F.J. & Zussmann J. (1975): Microbeam X-ray diffraction patterns of the serpentine minerals. *Can. Mineral.*, **15**, 244-258.
- Wicks F. J., Whittaker E.J.W. & Zussman J. (1977): An idealized model for serpentine textures after olivine: *Can. Mineral.*, **15**, 446-458.
- Wilson R. & Crouch E.A.C. (2001): *Risk-benefit analyses*. Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts, 231-232.
- Wunder B. & Schreyer W. (1997): Antigorite: high pressure stability in the system MgO-SiO₂-H₂O (MSH). *Lithos*, **41**, 213-227.
- Wunder B., Wirth R. & Gottschalk M. (2001): Antigorite: pressure and temperature dependence of polysomatism and water content. *Eur. J. Miner.*, **13**, 485-495.
- Yada K. (1979): Microstructures of chrysotile and antigorite by high-resolution electron microscopy. *Can. Mineral.*, **17**, 679-692.
- Yada K. & Iishi K. (1974): Serpentine minerals hydrothermally synthesized and their microstructures. *J. Crystal Growth*, **24**, 627-630.
- Yada K. (1971): Study of microstructure of chrysotile asbestos by high-resolution electron microscopy. *Acta Crystallographica*, **A27**, 659-664.
- Yariv S. & Heller-Kallai L. (1975): The relationship between the IR spectra of serpentine and their structures. *Clay and Clay Minerals*, **23**, 145-152.
- Zucchetti S. (1967): Presenza e distribuzione di un ferro-nichel nativo del tipo della josephinite nel giacimento asbestifero di Balangero. *Rend. Acc. Naz. Lincei*, **43**, 233-241.
- Zussman J., Brindley G. W. & Comer J.J. (1957): Electron diffraction studies of serpentine minerals. *Am. Mineral.*, **42**, 666-670.

Appendice 1

Analisi chimiche SEM-EDS e EMPA-WDS

Si riportano le analisi chimiche ottenute mediante SEM-EDS e EMPA-WDS su minerali del gruppo del serpentino, pirosseni, balangeroite, olivina, Ti-clinohumite, tremolite, clorite, magnetite, solfuri, leghe FeNi e granati. Le condizioni operative sono specificate nei § 3.2.2 e 3.2.3. Le analisi sono state raggruppate seguendo un criterio microstrutturale e per ciascuna di esse è riportato il nome del campione, il numero dell'analisi e la località di provenienza (quest'ultima rappresentata da un numero che fa riferimento alla Fig. 2.2).

Le analisi dei serpentini sono state normalizzate a 7 ossigeni anidri: l'Al è stato collocato nei siti tetraedrico ed ottaedrico in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico; nella Fe-Atg il Fe^{+3} è stato calcolato in modo da ottenere la completa occupanza del sito tetraedrico. Le analisi della balangeroite sono state normalizzate a 58 cationi e 94 ossigeni, seguendo la formula cristallografica proposta da Belluso & Ferraris (1991). Fe_2O_3 è stato ricalcolato dal programma di normalizzazione in modo tale da neutralizzare le cariche. Le analisi di olivina e Ti-clinohumite sono state normalizzate a 4 ossigeni anidri, mentre quelle dei clinopirosseni (pirosseni relitti e diopside metamorfico) sono state normalizzate a 6 ossigeni. La clorite è stata normalizzata a 20 cationi e 36 ossigeni, mentre la tremolite a 24 ossigeni. Le analisi del granato, infine, sono state normalizzate a 12 ossigeni e il Fe^{+3} è stato ricalcolato dal programma di normalizzazione in modo da neutralizzare le cariche e saturare il sito tetraedrico.

SEM-EDS ANALYSES OF MATRIX ANTIGORITE WITH INTERLOCKING/INTERPENETRATING STRUCTURE - 1

Sample	A1	A1	A1	A1	D3	D3	D3	D3	D3	D4	D4	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	OF1645	OF2827	OF2831	OF2833	OF2833	
Locality	8	8	8	8	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	4	4	4	4	2	1	1	1	1	1
Analyses	1.16	2.11	3.2	3.4	1.6	2.7	2.8	3.6	5.4	3.6	1.1	1.12	1.14	2.7	2.9	3.10	4.2	6.8	6.1	1.4	1.3	9.2	9.3	9.3
SiO2	42.22	43.35	42.82	43.21	42.68	42.65	42.92	43.54	43.61	42.74	43.42	43.80	42.72	43.61	43.72	42.98	43.04	43.01	42.89	42.67	43.33	41.52	41.52	41.17
Cr2O3	0.43	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	2.06	2.11	2.23	1.51	1.77	1.05	1.20	1.33	1.29	1.93	2.17	1.71	1.83	1.66	1.99	1.97	1.94	1.46	2.48	1.81	1.31	1.63	1.63	2.10
FeO	2.78	3.43	3.08	3.17	2.58	3.36	3.12	2.93	2.95	3.66	3.19	3.19	2.82	2.78	2.95	3.01	3.02	3.14	2.52	3.07	2.82	2.76	2.76	2.72
MgO	38.80	38.64	39.13	38.94	39.76	40.17	39.98	39.43	39.39	38.39	38.88	39.33	39.31	39.76	39.40	39.22	39.55	39.75	39.56	39.02	39.15	37.87	37.87	37.67
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.29	87.53	87.26	86.82	87.25	87.22	87.22	87.22	87.24	86.72	87.66	88.03	86.68	87.82	88.06	87.18	87.55	87.36	87.46	86.57	86.61	83.78	83.66	83.66
Si	2.008	2.039	2.013	2.045	2.003	2.001	2.014	2.048	2.051	2.030	2.037	2.045	2.018	2.035	2.038	2.022	2.015	2.017	2.006	2.022	2.052	2.031	2.017	2.017
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.116	0.117	0.123	0.084	0.098	0.058	0.067	0.074	0.072	0.108	0.120	0.094	0.102	0.092	0.109	0.109	0.107	0.081	0.137	0.101	0.073	0.094	0.121	0.121
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.111	0.135	0.121	0.125	0.101	0.132	0.122	0.115	0.116	0.145	0.125	0.125	0.111	0.109	0.115	0.118	0.118	0.123	0.098	0.122	0.112	0.113	0.111	0.111
Mg	2.750	2.709	2.742	2.746	2.781	2.809	2.797	2.764	2.762	2.717	2.718	2.737	2.768	2.765	2.738	2.750	2.760	2.779	2.759	2.756	2.763	2.762	2.762	2.751
Cr	0.016	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF MATRIX ANTIGORITE WITH INTERLOCKING/INTERPENETRATING STRUCTURE - 2

Sample	OF2837	OF2837	OF2837	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2864	OF2864	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2900	OF2900	OF2900	OF2900
Locality	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5	14	14	14	14
Analyses	1.6	2.2	7.4	1.4	1.8	3.7	7.5	4.8	1.4	2.3	3.2	4.2	4.4	5.1	5.2	3.5	5.3	6.4	7.5	3.5	4.7	4.8	5.5
SiO2	42.73	43.62	42.25	41.78	42.57	42.56	43.09	43.00	43.09	43.14	43.55	42.04	42.95	42.53	42.90	43.64	43.70	44.21	43.34	41.47	41.46	42.19	42.71
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.48	0.00	0.41	0.61	0.00	0.52	0.58	0.43	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.38	0.79	0.59	0.00	0.00
Al2O3	1.75	1.28	1.88	3.86	1.91	2.12	1.54	1.88	1.41	1.41	1.30	2.19	1.59	1.88	2.20	1.41	1.68	1.29	1.29	2.95	3.88	3.28	1.94
FeO	3.47	3.39	3.66	3.25	3.57	3.36	3.42	2.45	2.04	1.93	2.08	2.45	2.09	1.84	2.13	1.55	1.61	1.44	1.78	4.40	3.76	4.04	3.92
MgO	39.31	39.35	39.27	38.22	38.71	38.84	38.74	40.29	40.06	39.88	40.39	39.29	39.61	40.17	39.96	40.09	40.72	40.68	40.55	37.53	37.84	37.51	38.13
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.26	87.64	87.06	87.10	86.76	87.37	86.79	88.03	87.21	86.36	87.84	86.55	86.67	86.41	87.19	87.19	87.71	87.62	87.33	87.14	87.53	87.01	86.70
Si	2.010	2.046	1.992	1.971	2.018	2.005	2.042	1.997	2.020	2.038	2.027	1.989	2.027	2.003	2.008	2.044	2.028	2.055	2.024	1.971	1.955	2.003	2.032
Al IV	0.000	0.000	0.008	0.030	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.045	0.000	0.000
Al VI	0.097	0.071	0.096	0.185	0.107	0.118	0.086	0.100	0.078	0.079	0.071	0.111	0.088	0.104	0.122	0.078	0.092	0.071	0.071	0.137	0.171	0.183	0.109
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.136	0.133	0.144	0.128	0.141	0.132	0.136	0.095	0.080	0.076	0.081	0.097	0.083	0.072	0.083	0.061	0.063	0.056	0.070	0.175	0.148	0.160	0.156
Mg	2.756	2.751	2.760	2.687	2.734	2.727	2.736	2.790	2.799	2.808	2.802	2.770	2.786	0.000	0.000	2.799	2.817	2.818	2.822	2.659	2.659	2.654	2.704
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.000	0.015	0.023	0.000	0.019	0.022	0.016	2.820	2.787	0.019	0.000	0.014	0.030	0.022	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF MATRIX ANTIGORITE WITH INTERLOCKING/INTERPENETRATING STRUCTURE - 3

Sample	OF2900	OF2900	OF2900	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2950	OF2950	OF2950	OF2951	OF2951	
Locality	14	14	14	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	4	4	4	4	4	
Analyses	6.5	6.6	9.7	2.3	2.4	2.5	3.3	3.4	4.2	4.6	4.7	5.3	5.11	7.1	7.2	7.3	8.2	1.1	1.2	1.3	4.13	1.4	2.4
SiO2	41.70	42.00	42.69	40.14	41.96	44.02	42.60	43.82	43.20	43.34	42.24	43.35	40.19	42.46	42.51	42.77	41.58	42.90	43.22	43.80	43.52	42.89	41.76
Cr2O3	0.00	0.58	0.00	0.70	0.67	0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.44	0.00	0.38	0.70	0.83	0.42	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.70
Al2O3	2.82	2.47	2.47	3.74	2.49	1.01	1.77	1.02	1.04	0.99	1.74	1.19	3.35	1.89	1.96	1.50	2.77	1.47	1.21	1.24	0.80	1.21	2.52
FeO	4.16	4.10	3.93	3.09	2.59	2.40	2.10	1.64	1.89	1.58	2.53	1.98	2.96	3.13	3.01	2.48	1.75	2.99	2.76	2.95	2.72	3.31	4.01
MgO	37.75	38.33	38.21	37.95	39.04	39.66	39.09	39.95	39.05	39.63	38.71	39.52	37.90	39.31	38.81	39.16	39.75	38.29	38.76	39.64	39.93	38.11	37.94
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.44	87.48	87.31	85.62	86.75	87.09	86.04	86.43	85.18	85.54	85.66	86.04	85.66	87.49	87.12	86.33	86.55	85.65	85.95	87.63	86.98	85.52	86.94
Si	1.990	1.983	2.017	1.925	1.984	2.070	2.027	2.068	2.073	2.066	2.022	2.058	1.930	1.994	2.008	2.031	1.959	2.059	2.064	2.050	2.048	2.064	1.985
Al IV	0.010	0.018	0.000	0.048	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.056	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015
Al VI	0.149	0.120	0.138	0.163	0.139	0.056	0.099	0.057	0.059	0.056	0.098	0.067	0.134	0.105	0.109	0.084	0.139	0.083	0.068	0.068	0.045	0.069	0.126
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.166	0.162	0.155	0.124	0.103	0.094	0.084	0.065	0.076	0.063	0.101	0.079	0.119	0.123	0.119	0.099	0.069	0.120	0.110	0.115	0.107	0.133	0.159
Mg	2.685	2.697	2.690	2.713	2.750	2.780	2.772	2.810	2.793	2.816	2.762	2.797	2.713	2.752	2.733	2.771	2.792	2.738	2.758	2.766	2.801	2.734	2.688
Cr	0.000	0.022	0.000	0.027	0.025	0.000	0.018	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.014	0.026	0.031	0.016	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF MATRIX ANTIGORITE WITH INTERLOCKING/INTERPENETRATING STRUCTURE - 4

Sample	OF2951	OF2951	OF2951	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	V5	V5	V5	
Locality	4	4	4	7	7	7	7	7	7	7	7	6	6	6	6	6	6	6	1	1	1	
Analyses	4.5	8.4	9.3	6.3	6.4	6.6	10.3	10.4	3.1	6.8	8.5	8.8	1.1	1.5	3.9	4.2	5.7	6.1	6.4	5.2	5.3	3.1
SiO2	43.45	43.17	43.89	42.80	43.52	43.49	42.68	43.32	43.44	42.90	42.64	43.89	42.96	43.48	42.29	43.61	42.99	43.72	43.54	42.03	42.81	43.19
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.41	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.43	0.00	0.90
Al2O3	0.00	1.28	1.10	1.84	1.67	1.56	1.54	1.51	1.43	1.87	1.61	1.25	0.78	1.25	1.71	1.46	1.52	1.15	1.33	2.05	0.86	1.40
FeO	3.58	3.30	3.04	2.64	2.65	2.30	2.34	2.51	2.49	2.53	2.50	2.50	2.69	2.58	2.47	2.28	2.30	2.72	2.38	3.14	2.89	2.65
MgO	38.78	39.17	39.65	39.02	39.88	40.17	39.27	39.54	39.91	39.19	38.80	39.31	39.16	39.59	39.29	39.68	39.49	39.88	39.48	38.66	40.54	39.14
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	85.81	86.93	87.68	86.73	87.72	87.52	85.83	86.88	87.28	86.49	85.96	86.95	85.59	87.26	85.76	87.02	86.29	87.48	86.74	87.31	87.09	87.28
Si	2.084	2.040	2.054	2.025	2.031	2.030	2.033	2.041	2.036	2.031	2.035	2.069	2.056	2.043	2.015	2.050	2.036	2.047	2.055	1.986	2.007	2.035
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.054	0.000	0.034
Al VI	0.000	0.071	0.061	0.103	0.092	0.086	0.086	0.084	0.079	0.104	0.091	0.070	0.044	0.069	0.096	0.081	0.085	0.064	0.074	0.014	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.114	0.047	0.078
Fe2	0.144	0.131	0.119	0.105	0.103	0.090	0.093	0.099	0.098	0.100	0.100	0.099	0.108	0.101	0.098	0.090	0.091	0.107	0.094	0.000	0.000	0.000
Mg	2.772	2.759	2.766	2.752	2.774	2.795	2.788	2.777	2.787	2.765	2.760	2.763	2.793	2.773	2.790	2.780	2.788	2.783	2.777	0.124	0.113	0.104
Cr	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.723	2.833	2.749
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF MATRIX LIZARDITE WITH MESH STRUCTURE

Sample	D4	D4	NI21	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2863	OF2863	OF2863	OF2864	OF2864	OF2864	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	
Locality	1	1	4	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
Analyses	1.2	1.3	4.1	3.6	9.1	9.2	10.2	10.3	2.4	1.8	3.1	4.5	9.1	9.4	9.5	9.6	7.1	7.2	1.8	2.1	2.2	2.3	2.4
SiO2	40.61	40.78	40.12	39.88	40.75	40.51	40.81	40.74	40.18	41.03	38.61	40.00	40.69	40.57	41.48	41.23	39.65	37.20	36.87	39.24	38.35	37.28	37.40
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	1.13	0.48	0.39	0.40	0.00	0.00	0.37	0.71	1.10	0.00	0.48	0.45	0.59
Al2O3	4.28	4.41	4.73	5.05	3.84	4.24	3.80	3.91	4.28	3.80	5.63	4.56	4.51	4.16	3.78	3.90	5.64	9.33	10.05	5.91	7.29	9.50	9.36
FeO	3.30	3.43	3.42	3.23	3.01	3.24	3.07	3.48	3.39	3.14	3.39	3.20	3.36	3.40	2.73	2.84	3.06	2.82	2.77	2.92	2.90	2.72	3.10
MgO	38.34	38.26	38.78	39.01	39.59	39.22	39.41	39.09	38.76	38.76	38.24	37.46	38.31	37.77	39.22	39.07	38.40	37.55	36.77	38.89	37.77	37.51	37.17
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.53	86.88	87.05	87.17	87.19	87.21	87.10	87.23	86.62	87.15	87.20	86.57	87.26	87.10	87.21	87.03	87.11	87.61	87.55	86.96	86.79	87.46	87.62
Si	1.924	1.926	1.886	1.869	1.907	1.899	1.914	1.912	1.898	1.931	1.819	1.905	1.915	1.921	1.944	1.937	1.864	1.737	1.728	1.840	1.808	1.742	1.749
Al IV	0.077	0.074	0.114	0.131	0.093	0.101	0.086	0.088	0.102	0.069	0.181	0.095	0.085	0.079	0.056	0.063	0.136	0.263	0.272	0.160	0.192	0.258	0.251
Al VI	0.163	0.171	0.148	0.148	0.119	0.133	0.125	0.128	0.137	0.142	0.132	0.161	0.165	0.153	0.153	0.153	0.014	0.026	0.041	0.000	0.018	0.017	0.022
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.176	0.250	0.283	0.167	0.213	0.265	0.265
Fe2	0.131	0.136	0.135	0.127	0.118	0.127	0.121	0.137	0.134	0.124	0.134	0.128	0.132	0.135	0.107	0.112	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	2.707	2.693	2.717	2.725	2.763	2.740	2.755	2.735	2.729	2.719	2.686	2.660	0.015	0.015	0.000	0.000	0.120	0.110	0.108	0.115	0.114	0.106	0.121
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.042	0.018	2.688	2.667	2.740	2.736	2.690	2.613	2.568	2.719	2.654	2.612	2.592
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF MATRIX Fe-ANTIGORITE WITH MESH STRUCTURE

Sample	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	
Locality	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
Analyses	1.1	1.8	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	2.16	2.17	2.19	2.2	4.3	4.4	5.3	7.3	7.4	7.5	7.6	9.5	10.2	10.3	10.5	11.3
	rim	rim	core	rim	core	rim	rim	core	rim	core	rim	core	rim	rim	core	rim	core	rim	rim	core	rim	rim	rim
SiO2	41.44	40.27	42.80	39.49	42.29	38.55	37.31	42.69	39.79	43.18	38.59	43.08	42.49	39.61	42.97	40.03	42.09	39.65	41.24	42.66	40.81	39.46	41.34
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.87	3.29	0.59	3.55	0.00	0.00	0.78	0.00	0.81	0.00	0.62	0.88	0.00	0.95	0.00	2.40	0.55	0.56	3.41	0.00	0.00	0.96
FeO	8.75	8.64	7.40	11.61	7.45	11.39	14.53	5.86	12.05	7.21	13.05	5.97	7.57	10.74	6.88	9.87	8.59	10.63	8.79	7.38	9.62	12.93	8.37
MgO	36.99	33.55	33.04	35.09	31.52	34.95	33.23	37.28	34.96	36.44	34.51	37.15	36.01	35.52	36.13	35.02	32.38	34.70	36.62	31.90	35.33	35.33	35.25
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.18	83.33	87.32	86.79	85.71	84.89	85.07	86.61	86.79	87.64	86.15	86.82	86.95	85.88	86.93	84.92	86.00	85.53	87.21	86.18	85.76	87.72	85.92
Si	1.995	2.044	2.079	1.936	2.101	1.930	1.894	2.051	1.955	2.067	1.919	2.068	2.052	1.954	2.072	1.993	2.085	1.966	1.986	2.106	2.010	1.923	2.026
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.000	0.052	0.188	0.000	0.208	0.000	0.000	0.044	0.000	0.046	0.000	0.035	0.050	0.000	0.054	0.000	0.140	0.000	0.018	0.198	0.000	0.000	0.056
Fe3	0.005	0.000	0.000	0.030	0.000	0.070	0.106	0.000	0.045	0.000	0.081	0.000	0.000	0.046	0.000	0.007	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.077	0.000
Fe2	0.346	0.367	0.301	0.436	0.310	0.392	0.487	0.235	0.440	0.289	0.443	0.240	0.306	0.387	0.277	0.402	0.356	0.434	0.354	0.305	0.396	0.433	0.343
Mg	2.654	2.538	2.392	2.564	2.334	2.608	2.514	2.670	2.560	2.599	2.557	2.658	2.592	2.612	2.597	2.598	2.391	2.565	2.628	2.347	2.594	2.567	2.575
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF RELICT CLINOPYROXENE - 1

Sample	D4	NI21	NI21	NI45	NI45	OF2833	OF2833	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2855	OF2855	OF2892	OF2900	OF2900	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	
Locality	1	4	4	4	4	1	1	1	1	1	1	2	2	13	14	14	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Analyses	1.5	7.1	7.3	1.1	1.2	5.1	5.3	3.1	3.2	3.3	3.6	3.1	3.2	2.4	6.1	6.2	3.3	7.2	7.3	7.4	7.8	7.9	7.1		
SiO2	51.07	50.72	51.00	49.67	49.81	50.49	50.16	51.17	51.49	52.42	51.05	49.44	49.95	49.75	49.73	50.24	52.61	53.47	53.03	48.64	48.40	50.02	49.33		
TiO2	0.74	0.44	0.57	1.31	1.25	0.61	0.63	0.47	0.54	0.39	0.49	0.78	0.86	0.00	0.66	0.66	0.00	0.00	0.00	1.38	0.70	0.87	0.87		
Cr2O3	0.73	0.89	0.64	1.20	1.31	0.77	0.72	0.72	0.77	0.00	0.76	1.35	1.10	1.67	1.52	1.32	0.90	0.37	0.85	1.62	1.32	1.21	1.18		
Al2O3	4.56	6.48	5.71	5.47	5.39	4.89	5.78	5.42	4.56	4.33	5.33	5.61	4.88	5.52	4.54	3.87	0.97	0.37	0.77	5.89	5.70	3.90	4.67		
FeO	2.94	2.78	2.64	3.77	3.58	2.81	2.85	2.84	3.40	2.88	3.03	2.99	2.78	3.50	2.87	2.44	1.87	1.94	2.07	3.42	3.61	3.17	3.08		
MgO	15.98	15.11	15.32	15.30	15.84	16.00	15.41	15.03	15.72	15.80	15.13	15.28	15.75	16.05	15.76	16.06	18.85	17.99	18.58	16.69	14.89	15.91	15.36		
CaO	23.14	23.29	23.12	23.92	23.77	23.14	22.51	23.37	23.19	23.58	23.32	23.76	23.77	23.75	23.73	24.07	24.10	25.21	24.41	23.59	23.60	23.60	23.28		
Na2O	0.87	1.13	1.08	0.62	0.72	0.96	0.96	1.02	0.94	1.05	1.04	0.70	0.88	0.50	0.00	0.00	0.46	0.32	0.83	0.62	0.59	0.60	0.61		
Total	100.03	100.84	100.09	101.26	101.67	99.67	99.02	100.05	100.60	100.45	100.14	99.91	99.97	100.74	98.81	98.65	99.76	99.67	100.54	101.85	98.81	99.28	98.38		
Si	1.856	1.825	1.849	1.798	1.790	1.837	1.839	1.860	1.864	1.892	1.854	1.805	1.817	1.800	1.842	1.861	1.901	1.943	1.900	1.740	1.792	1.839	1.831		
Ti	0.020	0.012	0.016	0.036	0.034	0.017	0.017	0.013	0.015	0.011	0.013	0.021	0.024	0.000	0.018	0.018	0.000	0.000	0.000	0.037	0.020	0.024	0.024		
Cr	0.021	0.025	0.018	0.034	0.037	0.022	0.021	0.021	0.022	0.000	0.022	0.039	0.032	0.048	0.045	0.039	0.026	0.011	0.024	0.046	0.039	0.035	0.035		
Al	0.195	0.275	0.244	0.233	0.228	0.210	0.250	0.232	0.194	0.184	0.228	0.241	0.209	0.235	0.198	0.169	0.041	0.016	0.033	0.248	0.249	0.169	0.204		
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
Fe2	0.080	0.075	0.072	0.103	0.097	0.077	0.079	0.078	0.093	0.078	0.083	0.082	0.076	0.095	0.085	0.072	0.051	0.053	0.056	0.092	0.101	0.088	0.086		
Mg	0.866	0.811	0.828	0.825	0.849	0.868	0.842	0.814	0.848	0.850	0.819	0.832	0.854	0.866	0.870	0.887	1.015	0.974	0.992	0.890	0.822	0.872	0.850		
Ca	0.901	0.898	0.898	0.928	0.915	0.902	0.884	0.910	0.899	0.912	0.908	0.930	0.926	0.921	0.942	0.955	0.933	0.981	0.937	0.904	0.936	0.930	0.926		
Na	0.061	0.079	0.076	0.044	0.050	0.068	0.068	0.072	0.066	0.073	0.073	0.050	0.062	0.035	0.000	0.000	0.032	0.023	0.058	0.043	0.042	0.043	0.044		

SEM-EDS ANALYSES OF RELICT CLINOPYROXENE - 2

Sample	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2953	OF2953	OF2953	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	
Locality	4	4	4	4	4	4	7	7	7	2	2	2	2	2	
Analyses	9.1	9.2	9.5	9.9	10.1	10.4	1.1	1.5	7.5	4.5	4.7	6.4	6.6	6.7	6.8
SiO2	50.21	49.80	48.78	50.72	53.25	49.92	53.95	53.48	50.65	50.77	50.81	49.92	50.29	50.05	50.37
TiO2	0.66	0.86	0.76	0.98	0.00	0.65	0.00	0.00	0.00	0.51	0.69	0.64	0.46	0.61	0.73
Cr2O3	1.24	1.30	1.05	1.05	0.56	1.26	0.00	0.00	1.25	1.28	1.37	1.49	1.22	1.49	1.15
Al2O3	3.92	4.83	6.01	3.66	0.37	4.54	0.00	0.00	4.67	4.50	4.35	5.14	3.76	4.66	4.33
FeO	3.17	3.12	3.73	3.15	1.34	3.81	0.90	0.94	2.50	3.15	3.29	3.41	3.33	3.13	3.29
MgO	15.74	15.68	14.98	16.23	17.82	16.98	18.06	17.84	16.76	16.18	15.93	15.47	16.10	15.49	15.65
CaO	23.76	23.59	24.00	23.90	25.97	21.51	27.17	26.59	25.22	23.71	23.98	23.30	23.91	24.00	24.23
Na2O	0.59	0.76	0.79	0.50	0.00	0.48	0.00	0.00	0.52	0.56	0.78	0.57	0.63	0.51	
Total	99.29	99.94	100.10	100.19	99.31	99.15	100.08	98.85	101.05	100.62	100.98	100.16	99.64	100.06	100.25
Si	1.847	1.817	1.780	1.849	1.945	1.833	1.950	1.958	1.825	1.840	1.839	1.820	1.841	1.827	1.837
Ti	0.018	0.024	0.021	0.027	0.000	0.018	0.000	0.000	0.000	0.014	0.019	0.018	0.013	0.017	0.020
Cr	0.036	0.038	0.030	0.030	0.016	0.037	0.000	0.000	0.036	0.037	0.039	0.043	0.035	0.043	0.033
Al	0.170	0.208	0.258	0.157	0.016	0.197	0.000	0.000	0.198	0.192	0.186	0.221	0.162	0.201	0.186
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.088	0.086	0.103	0.086	0.037	0.106	0.025	0.026	0.068	0.086	0.090	0.094	0.092	0.086	0.090
Mg	0.863	0.853	0.815	0.882	0.970	0.929	0.973	0.973	0.900	0.874	0.859	0.840	0.878	0.843	0.851
Ca	0.936	0.922	0.938	0.933	1.016	0.846	1.052	1.043	0.974	0.921	0.930	0.910	0.938	0.939	0.947
Na	0.042	0.054	0.056	0.035	0.000	0.034	0.000	0.000	0.000	0.037	0.039	0.055	0.040	0.045	0.036

SEM-EDS ANALYSES OF BASTITE ANTIGORITE

Sample	A1	A1	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2830	OF2830	OF2830	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2864	OF2864	OF2892	OF2892	OF2951	OF2951	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	
Locality	8	8	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	13	13	4	4	6	6	6	6	6	
Analyses	8.6	9.4	2.1	6.1	6.2	8.1	1.3	1.6	3.4	1.1	5.2	5.4	4.2	4.3	6.3	6.4	3.4	3.7	1.6	1.8	1.9	1.13	1.13	3.8	
SiO2	43.40	41.99	42.72	43.26	43.06	42.37	40.12	41.74	42.29	42.11	41.72	41.80	42.92	42.30	43.22	43.06	42.62	42.93	43.62	42.49	42.24	42.98	42.56	42.56	
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.11	0.43	0.60	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.87	1.11	0.00	0.00	0.00	0.52	0.54	0.00	0.00	0.00	
Al2O3	1.44	3.70	1.76	1.37	1.29	1.49	3.29	2.46	2.51	3.66	2.86	2.76	1.58	1.84	1.98	2.02	1.36	0.77	1.56	1.59	1.89	1.93	1.93	1.37	
FeO	3.44	3.46	2.90	2.89	2.92	2.50	3.53	3.56	3.00	2.98	3.03	3.42	1.70	2.13	2.89	3.62	3.47	3.42	2.39	2.23	2.39	2.14	2.14	2.16	
MgO	39.48	38.67	39.05	39.33	39.29	39.49	38.53	38.74	37.72	37.20	39.43	39.08	40.27	40.03	37.93	38.02	38.10	38.21	39.34	38.62	38.87	39.80	39.57	39.57	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	87.75	87.82	86.43	86.85	86.56	86.59	87.58	86.93	87.12	86.93	87.04	87.05	86.47	86.30	86.89	87.83	85.55	85.33	86.90	85.45	85.93	86.86	85.66	85.66	
Si	2.032	1.964	2.026	2.042	2.039	2.005	1.892	1.974	2.004	2.003	1.961	1.969	2.020	1.997	2.054	2.031	2.051	2.071	2.056	2.039	2.015	2.021	2.027	2.027	
Al IV	0.000	0.036	0.000	0.000	0.000	0.000	0.108	0.026	0.000	0.000	0.040	0.031	0.000	0.003	0.033	0.042	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al VI	0.079	0.168	0.098	0.076	0.072	0.083	0.074	0.112	0.140	0.205	0.119	0.122	0.088	0.099	0.000	0.000	0.077	0.044	0.087	0.090	0.106	0.107	0.077	0.077	
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.111	0.112	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.135	0.135	0.115	0.114	0.116	0.099	0.139	0.141	0.119	0.118	0.119	0.135	0.067	0.084	0.000	0.000	0.140	0.138	0.094	0.090	0.095	0.084	0.086	0.086	
Mg	2.755	2.696	2.761	2.768	2.774	2.786	2.708	2.731	2.664	2.637	2.762	2.743	0.000	0.000	0.115	0.143	2.733	2.747	2.764	2.762	2.763	2.788	2.810	2.810	
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.079	0.016	0.023	0.037	0.000	0.000	2.825	2.817	2.687	2.673	0.000	0.000	0.000	0.020	0.020	0.000	0.000	0.000	
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

SEM-EDS ANALYSES OF BASTITE LIZARDITE

Sample	OF2864	OF2864	OF2889	OF2889	OF2889	OF2892	OF2892
Locality	3	3	13	13	13	13	13
Analyses	4.1	4.4	4.1	4.2	4.3	3.1	3.3
SiO2	40.34	40.03	40.95	41.58	41.40	42.38	41.73
Cr2O3	0.81	1.01	1.59	1.32	1.82	0.92	1.17
Al2O3	4.11	4.59	1.42	3.22	1.17	2.25	2.29
FeO	2.82	2.67	2.69	3.35	2.02	2.97	3.10
MgO	39.10	38.93	39.78	38.36	40.36	38.77	38.18
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.18	87.23	86.43	87.83	86.77	87.29	86.48
Si	1.895	1.880	1.942	1.954	1.952	1.999	1.990
Al IV	0.105	0.120	0.058	0.046	0.048	0.034	0.044
Al VI	0.122	0.133	0.022	0.132	0.017	0.001	0.010
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.125	0.129
Fe2	0.111	0.105	0.107	0.132	0.080	0.000	0.000
Cr	0.030	0.038	2.812	2.687	2.836	0.117	0.124
Mg	2.737	2.724	0.060	0.049	0.068	2.725	2.713
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 1 VEINS - 1

Sample	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Analyses	1.1	1.2	1.4	1.5	3.3	4.4	4.5	5.1	5.2	5.4	6.1	6.2	7.3	8.1	8.2	8.3	1.4	1.5	2.2	2.3	3.3	3.4	4.4	
SiO2	41.98	41.66	42.00	39.85	39.98	40.79	40.33	41.04	39.38	39.69	41.32	41.10	41.45	38.82	40.27	39.83	40.33	40.02	38.94	41.89	39.95	41.85	41.00	
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al2O3	1.89	3.05	3.71	5.35	4.11	4.71	4.63	3.63	5.94	5.67	2.66	2.75	3.91	6.37	4.95	4.67	4.40	4.60	3.59	1.82	4.61	3.00	2.60	
FeO	3.13	3.82	3.34	3.33	3.56	3.60	3.62	3.26	3.58	3.32	3.81	3.13	3.55	3.58	3.58	3.75	3.08	3.39	6.00	3.52	3.37	3.65	4.69	
MgO	40.20	38.74	38.50	38.54	38.75	38.64	39.33	38.56	38.81	38.80	39.45	39.42	39.06	38.35	39.07	38.97	39.37	39.17	38.78	39.97	39.27	39.48	38.98	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	87.21	87.27	87.55	87.07	86.40	87.74	87.91	86.48	87.70	87.48	87.23	86.40	87.97	87.12	87.87	87.22	87.20	87.20	87.33	87.22	87.21	88.00	87.28	
Si	1.966	1.961	1.971	1.873	1.893	1.907	1.877	1.945	1.836	1.855	1.941	1.944	1.933	1.823	1.876	1.869	1.888	1.876	1.841	1.965	1.871	1.950	1.932	
Al IV	0.034	0.039	0.029	0.127	0.107	0.093	0.123	0.055	0.164	0.145	0.059	0.056	0.067	0.177	0.124	0.131	0.112	0.125	0.159	0.035	0.129	0.050	0.068	
Al VI	0.070	0.130	0.176	0.169	0.123	0.167	0.131	0.148	0.163	0.167	0.088	0.097	0.147	0.175	0.148	0.128	0.131	0.130	0.041	0.066	0.125	0.115	0.076	
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.003	0.000	0.000	0.117	0.000	0.004	0.000	0.000	
Fe2	0.123	0.150	0.131	0.131	0.141	0.141	0.141	0.129	0.138	0.130	0.150	0.124	0.138	0.139	0.139	0.143	0.121	0.133	0.107	0.138	0.128	0.142	0.185	
Mg	2.807	2.719	2.693	2.700	2.736	2.693	2.728	2.723	2.698	2.703	2.762	2.779	2.714	2.684	2.713	2.726	2.748	2.737	2.734	2.796	2.742	2.742	2.738	
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

CHRYSOTILE FROM TYPE 1 VEINS - 2

Sample	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838
Locality	1	1	1	1	1	1
Analyses	5.1	5.3	5.5	5.6	6.2	7.2
SiO2	39.83	40.74	39.86	41.87	39.80	38.74
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	4.25	3.32	3.96	1.71	3.09	6.05
FeO	3.80	3.38	4.19	3.35	5.70	4.94
MgO	39.57	39.75	39.22	40.26	38.72	37.55
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.47	87.21	87.25	87.21	87.33	87.67
Si	1.863	1.908	1.873	1.962	1.881	1.828
Al IV	0.138	0.092	0.127	0.038	0.119	0.173
Al VI	0.097	0.091	0.092	0.056	0.053	0.164
Fe3	0.041	0.001	0.036	0.000	0.066	0.008
Fe2	0.103	0.131	0.125	0.131	0.152	0.186
Mg	2.759	2.776	2.747	2.812	2.728	2.641
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF BALANGEROITE - 1

Sample	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Analyses	1.1	1.2	1.3	2.1	3.1	3.2	3.5	4.1	4.6	4.7	5.1	5.2	1.1	1.8	1.9	1.10	2.1	2.8	3.1	3.4	3.9	3.10	3.11
	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.
SiO2	28.15	27.98	27.97	28.55	27.72	28.00	27.55	28.07	27.81	27.93	27.64	27.95	29.11	27.86	28.19	29.00	28.36	28.60	28.84	28.40	28.69	28.59	28.65
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.19	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00
FeO	24.88	25.22	24.38	25.09	25.09	24.38	24.57	24.25	25.12	25.16	24.40	24.07	25.79	24.53	24.99	25.70	25.91	26.32	25.27	25.61	26.20	25.80	25.77
MnO	2.21	2.90	1.96	2.13	2.62	1.84	2.50	1.48	2.15	2.01	2.34	1.86	2.50	2.58	2.81	2.72	2.88	2.91	2.84	2.51	2.38	2.94	2.58
MgO	34.44	33.49	33.89	34.34	32.78	33.98	32.98	34.20	33.23	33.71	33.37	33.52	34.45	32.91	33.44	34.20	33.63	33.48	34.19	34.26	34.47	33.86	33.72
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	89.87	89.61	88.20	90.11	88.21	88.20	87.60	88.00	88.31	88.81	87.75	87.40	91.85	87.88	89.43	91.62	91.26	91.31	91.14	90.88	91.74	91.19	90.72
Si	15.959	15.995	16.137	16.152	16.113	16.144	16.080	16.187	16.103	16.052	16.069	16.273	16.212	16.222	16.139	16.209	15.962	16.108	16.187	15.979	16.001	16.080	16.189
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.081	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.076	0.000	0.000	0.041	0.000	0.000	0.000
Fe2	11.795	12.056	11.763	11.871	12.197	11.756	11.993	11.695	12.164	12.093	11.863	11.720	12.012	11.945	11.964	12.013	12.196	12.397	11.861	12.052	12.220	12.135	12.177
Mn	1.061	1.404	0.958	1.021	1.290	0.899	1.236	0.723	1.054	0.979	1.152	0.917	1.179	1.272	1.363	1.288	1.373	1.388	1.350	1.196	1.124	1.401	1.235
Mg	29.103	28.535	29.143	28.957	28.400	29.202	28.691	29.396	28.679	28.871	28.916	29.089	28.597	28.561	28.534	28.491	28.213	28.106	28.602	28.732	28.655	28.385	28.399
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.181	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF BALANGEROITE - 2

Sample	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI45	NI45	
Locality	1	1	1	1	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
Analyses	3.12	5.1	5.2	6.3	6.4	1.2	2.1	2.2	2.3	2.4	3.1	4.1	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	2.1	2.2
	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	fibr.	prism.	fibr.	fibr.	prism.	fibr.	fibr.	prism.	prism.	prism.	fibr.	prism.	prism.	prism.	fibr.	fibr.	prism.	prism.
SiO2	28.32	27.96	28.74	27.85	28.24	28.97	28.97	28.54	28.86	28.81	28.60	28.63	28.82	28.29	28.81	28.57	28.36	28.59	28.44	28.38	28.71	26.62	26.52
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.22	0.00	0.00	0.35	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.30	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.57	0.34
FeO	25.62	24.90	25.08	25.11	25.86	26.81	26.36	24.91	25.27	26.74	26.07	25.87	26.79	26.14	26.34	25.52	26.81	25.50	26.67	25.81	25.69	27.89	28.66
MnO	3.11	2.81	2.49	2.70	2.73	1.79	0.73	1.46	1.16	0.77	1.49	1.46	0.68	0.79	0.45	1.34	0.74	1.04	0.77	1.38	1.43	1.16	0.89
MgO	33.82	33.05	34.21	33.57	33.20	33.46	35.14	34.41	35.56	35.42	34.95	33.85	34.90	33.88	35.09	35.31	34.40	35.16	34.67	33.41	34.43	30.81	30.26
CaO	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	91.10	88.97	90.52	89.57	90.03	91.03	91.20	89.32	90.85	92.04	91.24	89.81	91.19	89.10	90.69	90.93	90.31	90.29	90.55	88.98	90.26	87.04	86.66
Si	15.954	16.105	16.213	15.925	16.111	16.348	16.155	16.245	16.098	15.938	15.972	16.287	16.101	16.195	16.142	15.961	16.019	16.068	16.004	16.309	16.210	15.872	15.924
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.092	0.000	0.000	0.150	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.125	0.056	0.000	0.000	0.000	0.000	0.078	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.256	0.153
Fe2	12.072	11.995	11.832	12.006	12.338	12.653	12.293	11.858	11.788	12.371	12.175	12.308	12.516	12.514	12.342	11.925	12.665	11.985	12.551	12.404	12.131	13.905	14.390
Mn	1.484	1.371	1.190	1.308	1.319	0.856	0.345	0.704	0.548	0.361	0.705	0.704	0.322	0.383	0.214	0.634	0.354	0.495	0.367	0.672	0.684	0.586	0.453
Mg	28.398	28.375	28.765	28.611	28.232	28.144	29.207	29.193	29.565	29.206	29.092	28.702	29.061	28.908	29.303	29.402	28.962	29.452	29.079	28.616	28.975	27.381	27.082
Ca	0.000	0.154	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF BALANGEROITE - 3

Sample	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	NI45	OF1645	OF1645	OF1645	OF1645	OF1645	OF1645	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837	OF2837
Locality	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1	1
Analyses	2.3	2.4	1.5	2.6	2.10	2.11	3.1	3.2	3.4	3.5	4.2	4.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.10	1.11	3.1	3.2	4.2	4.3	5.5	
	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.
SiO2	26.74	26.57	26.61	28.57	27.40	28.47	26.31	26.16	26.41	26.35	25.84	25.59	28.91	29.05	28.85	29.04	29.65	29.22	28.99	27.57	27.41	27.25	28.50	
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	0.00	0.00	0.00	0.00	
Fe2O3	0.00	0.95	0.00	0.00	0.00	0.61	0.41	0.48	0.07	0.00	1.22	0.77	0.00	0.00	0.04	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	
FeO	27.69	28.48	27.91	26.43	28.44	30.56	28.49	27.71	27.34	27.66	27.37	28.85	19.01	18.21	18.40	18.51	19.32	19.61	23.54	25.72	24.94	25.14	23.24	
MnO	1.13	1.10	1.00	1.04	1.34	1.16	0.95	0.99	1.01	0.94	1.13	1.19	2.13	3.36	3.47	3.66	2.82	2.94	2.31	2.57	2.40	2.77	2.79	
MgO	30.53	30.58	30.52	28.77	31.02	32.58	29.98	30.16	30.63	30.30	30.01	28.52	38.31	38.46	38.53	38.34	39.18	38.86	32.65	32.66	31.84	32.34	32.40	
CaO	0.00	0.00	0.00	2.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	
Total	86.09	87.68	86.04	86.93	88.20	93.38	86.13	85.50	85.46	85.25	85.56	84.93	88.36	89.08	89.28	89.55	90.97	90.80	88.08	88.52	86.59	88.24	86.93	
Si	16.095	15.788	16.029	17.135	16.125	15.873	15.908	15.890	15.984	16.013	15.722	15.820	16.168	16.131	15.992	16.077	16.133	15.964	16.815	16.001	16.263	15.891	16.766	
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.403	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe3	0.000	0.424	0.000	0.000	0.000	0.254	0.185	0.220	0.033	0.000	0.557	0.360	0.000	0.000	0.015	0.000	0.073	0.000	0.000	0.000	0.217	0.000	0.000	
Fe2	13.939	14.151	14.060	13.256	13.997	14.251	14.403	14.075	13.835	14.057	13.925	14.917	8.891	8.456	8.529	8.570	8.791	8.960	11.419	12.483	12.375	12.263	11.434	
Mn	0.576	0.554	0.510	0.528	0.668	0.548	0.487	0.509	0.518	0.484	0.582	0.623	1.009	1.580	1.629	1.716	1.300	1.360	1.135	1.263	1.206	1.368	1.390	
Mg	27.390	27.084	27.401	25.718	27.210	27.074	27.018	27.306	27.631	27.446	27.215	26.280	31.933	31.832	31.835	31.637	31.776	31.644	28.228	28.252	28.157	28.110	28.410	
Ca	0.000	0.000	0.000	1.362	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.150	0.000	

SEM-EDS ANALYSES OF BALANGEROITE - 4

Sample	OF2837	OF2837	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2838	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Analyses	6.3	6.4	2.1	4.1	4.2	4.3	4.5	5.4	6.1	7.1	7.2	1.1	1.3	1.5	1.6	1.7	2.1	2.2	2.3	3.2	3.4	4.1	4.2
	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	fibr.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.
SiO2	28.51	28.33	28.92	28.02	28.62	28.21	28.40	28.57	28.15	28.16	28.18	28.36	28.99	27.66	27.78	27.93	28.06	27.71	27.63	27.69	27.58	27.61	27.37
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.29	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.52	0.28	0.40	0.45	0.00	
FeO	26.80	25.71	26.55	24.66	25.85	25.75	25.80	24.09	25.53	25.46	25.54	24.16	21.51	23.38	23.35	22.91	23.09	22.93	23.02	23.51	22.59	23.00	22.96
MnO	3.04	3.21	2.68	2.68	3.04	2.88	2.78	2.45	2.91	2.23	2.86	3.75	2.98	3.08	3.64	3.81	1.91	1.76	1.75	3.57	2.16	3.16	3.47
MgO	33.45	32.64	33.87	32.08	33.12	33.49	33.48	32.71	32.84	33.81	32.90	33.75	32.17	33.71	33.02	32.82	34.99	34.57	34.96	33.46	34.83	33.83	33.35
CaO	0.00	0.00	0.31	0.00	0.31	0.32	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.30	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.28	0.00	0.39	0.00	
Total	91.81	89.89	92.33	87.44	90.94	90.94	90.46	87.82	89.66	89.66	89.48	90.32	85.95	87.83	87.79	87.47	88.05	86.97	87.88	88.80	87.56	88.44	87.15
Si	15.998	16.237	16.096	16.461	16.193	15.938	16.112	16.646	16.140	16.054	16.183	16.069	17.197	16.032	16.176	16.324	16.091	16.087	15.888	15.938	15.914	15.903	16.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.125	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.224	0.123	0.172	0.194	0.001	
Fe2	12.577	12.323	12.358	12.115	12.231	12.164	12.241	11.738	12.241	12.139	12.266	11.448	10.671	11.333	11.371	11.198	11.074	11.133	11.072	11.319	10.903	11.077	11.224
Mn	1.445	1.558	1.263	1.334	1.457	1.378	1.336	1.209	1.413	1.077	1.391	1.800	1.497	1.512	1.795	1.886	0.928	0.866	0.852	1.741	1.056	1.542	1.718
Mg	27.976	27.883	28.098	28.090	27.931	28.201	28.311	28.407	28.064	28.730	28.161	28.502	28.444	29.123	28.658	28.591	29.908	29.914	29.964	28.706	29.956	29.043	29.058
Ca	0.000	0.000	0.185	0.000	0.188	0.194	0.000	0.000	0.141	0.000	0.000	0.182	0.191	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.173	0.000	0.241	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF BALANGEROITE - 5

Sample	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950
Locality	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Analyses	4.3	5.1	5.2	5.3	6.1	6.2	9.1	9.2	2.1	2.2	2.4	2.5	2.6	2.7	3.1	3.2	3.3	4.1	4.2	4.3	4.17	4.20	4.21
	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	fibr.	fibr.	fibr.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.
SiO2	27.35	27.84	27.49	28.60	27.79	28.25	28.30	28.37	28.49	28.18	28.00	28.16	28.32	28.38	28.03	28.07	27.84	27.91	27.99	27.33	27.49	26.35	28.10
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.53	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.60	0.30	0.00	1.26	0.00
FeO	22.00	23.85	22.74	22.80	22.67	22.91	23.31	23.29	24.16	23.92	24.95	24.15	25.07	23.84	24.17	24.91	24.09	23.21	23.48	24.77	25.25	23.99	24.15
MnO	2.39	3.76	3.38	2.19	2.23	2.39	2.88	2.62	0.56	0.54	0.76	0.83	0.88	0.76	0.78	1.03	0.61	0.59	0.78	1.11	1.04	0.97	0.86
MgO	34.68	32.31	32.85	35.45	34.86	35.09	35.03	35.19	35.73	35.60	34.77	35.68	34.88	36.04	35.12	34.14	35.30	35.07	35.92	33.73	33.38	32.91	34.85
CaO	0.00	0.24	0.27	0.00	0.27	0.23	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.95	88.00	86.73	89.04	88.05	88.87	89.95	89.47	88.94	88.24	88.48	89.08	89.15	89.02	88.10	88.15	88.15	86.78	88.77	87.24	87.16	85.49	87.96
Si	15.885	16.247	16.167	16.205	15.949	16.067	15.960	16.051	16.133	16.071	16.026	15.945	16.100	16.031	16.057	16.174	15.932	16.173	15.873	15.933	16.066	15.717	16.142
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.231	0.000	0.000	0.000	0.102	0.000	0.080	0.000	0.000	0.000	0.000	0.110	0.000	0.000	0.000	0.000	0.136	0.000	0.255	0.133	0.000	0.566	0.000
Fe2	10.688	11.640	11.184	10.804	10.879	10.897	10.994	11.019	11.441	11.408	11.943	11.434	11.919	11.262	11.579	12.003	11.527	11.248	11.137	12.075	12.341	11.969	11.602
Mn	1.176	1.859	1.684	1.051	1.084	1.151	1.376	1.256	0.269	0.261	0.368	0.398	0.424	0.364	0.379	0.503	0.296	0.290	0.375	0.548	0.515	0.490	0.418
Mg	30.021	28.104	28.795	29.940	29.820	29.746	29.446	29.675	30.157	30.261	29.663	30.113	29.557	30.344	29.986	29.320	30.110	30.290	30.361	29.310	29.078	29.258	29.839
Ca	0.000	0.150	0.170	0.000	0.166	0.140	0.145	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF BALANGEROITE - 6

Sample	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2950	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951
Locality	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Analyses	5.2	5.3	7.1	7.2	7.4	7.5	2.1	2.5	2.6	2.9	4.1	4.6	6.1	6.2	6.3	6.4	6.10	6.11	6.21	7.1	7.5	8.1	8.2
	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	fibr.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.	prism.
SiO2	28.16	27.31	28.02	27.41	27.76	28.20	27.24	27.64	27.75	27.57	28.02	27.61	27.66	27.23	27.59	27.34	27.10	27.86	27.22	27.58	27.18	27.25	27.55
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	0.00	0.73	0.00	0.00	0.11	0.00	0.23	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.48	0.00
FeO	23.96	23.77	22.41	23.36	23.56	21.93	25.28	26.70	25.52	25.45	26.19	25.86	24.83	26.42	25.95	25.47	25.63	25.73	25.25	25.74	25.17	25.33	25.88
MnO	0.57	0.90	0.00	0.56	0.54	0.58	0.66	0.71	0.73	0.85	0.58	0.73	0.49	0.90	0.68	0.78	0.66	0.54	0.63	0.80	0.73	0.84	0.73
MgO	35.69	34.55	35.58	34.83	35.41	35.81	33.51	33.34	33.54	33.04	33.66	33.14	33.81	31.70	33.54	33.51	32.34	33.53	33.23	33.36	33.39	33.50	32.93
CaO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	88.38	87.25	86.01	86.16	87.38	86.52	86.91	88.50	87.54	86.91	88.45	87.34	86.79	86.25	87.76	87.32	85.73	87.66	86.33	87.48	86.62	87.40	87.09
Si	16.032	15.841	16.285	16.004	15.976	16.290	15.950	15.976	16.143	16.182	16.157	16.135	16.167	16.226	16.025	15.951	16.155	16.189	16.044	16.076	15.967	15.895	16.158
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.318	0.000	0.000	0.049	0.000	0.100	0.049	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.099	0.000	0.000	0.000	0.000	0.067	0.211	0.000
Fe2	11.408	11.528	10.892	11.407	11.339	10.594	12.377	12.906	12.415	12.492	12.630	12.638	12.137	13.166	12.605	12.426	12.777	12.504	12.447	12.547	12.368	12.355	12.693
Mn	0.275	0.442	0.000	0.277	0.263	0.284	0.327	0.348	0.360	0.423	0.283	0.361	0.243	0.454	0.335	0.385	0.333	0.266	0.315	0.395	0.363	0.415	0.363
Mg	30.286	29.871	30.822	30.312	30.374	30.832	29.246	28.722	29.082	28.904	28.930	28.866	29.454	28.154	29.036	29.140	28.735	29.041	29.194	28.982	29.236	29.125	28.786
Ca	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC OLIVINE - 1

Sample	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1
Locality	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
Analyses	1.1	1.2	1.3	1.7	1.8	1.9	1.10	1.11	1.11	1.15	3.3	4.2	4.4	4.5	4.7	4.10	5.3	6.1	6.3	6.4	6.6	6.8	6.11		
SiO2	40.63	41.35	41.56	41.16	41.48	41.59	41.05	41.68	41.14	40.76	40.39	40.38	40.03	41.35	40.59	40.09	40.92	40.58	40.61	41.56	41.12	41.00	41.27		
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	8.42	8.22	8.74	8.76	8.03	11.04	8.20	8.39	11.45	11.39	11.40	11.76	8.47	9.21	8.33	11.25	8.66	9.60	9.98	8.35	8.90	8.95	8.74		
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.59	0.76	0.56	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	0.57		
MgO	49.95	50.51	51.06	50.19	50.50	48.51	50.95	50.57	48.16	49.31	48.42	47.89	49.18	50.05	49.92	47.76	50.38	48.82	48.96	49.73	50.74	50.63	50.39		
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.00	100.08	101.36	100.10	100.01	101.14	100.20	100.64	100.75	101.46	100.22	100.03	98.27	101.37	99.40	99.10	100.51	99.00	99.55	99.64	100.76	101.19	100.97		
Si	0.998	1.004	0.998	1.002	1.008	1.013	0.994	1.008	1.008	0.988	0.992	0.996	0.993	0.998	0.995	0.997	0.992	1.003	0.999	1.016	0.993	0.988	0.997		
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.173	0.167	0.176	0.178	0.163	0.225	0.166	0.170	0.235	0.231	0.234	0.243	0.176	0.186	0.171	0.234	0.176	0.198	0.205	0.171	0.180	0.180	0.177		
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.016	0.012	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.012		
Mg	1.829	1.829	1.827	1.820	1.829	1.762	1.840	1.822	1.758	1.781	1.773	1.761	1.819	1.801	1.823	1.770	1.821	1.799	1.796	1.813	1.827	1.819	1.815		
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fo	0.914	0.916	0.912	0.911	0.918	0.887	0.917	0.915	0.882	0.885	0.883	0.879	0.906	0.899	0.909	0.883	0.907	0.901	0.897	0.914	0.910	0.904	0.906		
Fa	0.086	0.084	0.088	0.089	0.082	0.113	0.083	0.085	0.118	0.115	0.117	0.121	0.088	0.093	0.085	0.117	0.087	0.099	0.103	0.086	0.090	0.090	0.088		
Teph	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.008	0.006	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006	0.006		

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC OLIVINE - 2

Sample	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	D3	Ni21	Ni21	Ni21	Ni21	Ni21	Ni21	Ni21	Ni21
Locality	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	4	4	4	4	4
Analyses	7.1	7.2	7.6	8.1	9.2	9.6	10.1	10.3	11.1	2.2	2.3	2.5	2.9	4.2	4.3	8.7	3.11	3.12	3.17	3.18	6.5	6.6	1.10			
SiO2	40.90	41.90	41.93	41.32	40.95	41.33	41.32	41.01	41.82	39.70	40.10	39.78	40.27	39.82	39.91	40.35	39.52	39.33	39.13	39.01	39.07	39.41	39.84			
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	8.55	8.85	8.48	9.24	11.43	11.56	9.40	9.11	9.72	13.36	13.46	13.43	12.52	14.30	14.11	12.92	15.38	15.20	14.32	14.95	15.76	13.60	15.50			
MnO	0.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.80	0.00	0.65	0.00	0.54	0.61	0.00	0.72	0.50	1.65	1.53	1.15	1.81	1.95	1.20	0.56			
MgO	49.99	51.18	50.93	50.01	48.27	47.87	49.58	50.56	49.96	46.33	46.52	46.39	46.46	46.11	45.62	46.58	44.16	44.30	45.40	44.03	43.78	45.29	44.43			
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.06	101.93	101.34	100.57	100.65	100.76	100.30	101.48	101.50	100.04	100.08	100.14	99.85	100.23	100.36	100.35	100.71	100.36	100.00	99.80	100.56	99.50	100.33			
Si	0.997	1.001	1.007	1.003	1.003	1.013	1.007	0.987	1.008	0.988	0.997	0.989	1.003	0.991	0.995	1.000	0.991	0.989	0.980	0.986	0.984	0.991	1.000			
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.174	0.177	0.170	0.188	0.234	0.237	0.192	0.183	0.196	0.278	0.280	0.279	0.261	0.298	0.294	0.268	0.323	0.320	0.300	0.316	0.332	0.286	0.325			
Mn	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.014	0.000	0.012	0.013	0.000	0.015	0.011	0.035	0.033	0.024	0.039	0.042	0.026	0.012			
Mg	1.816	1.822	1.823	1.809	1.763	1.750	1.801	1.814	1.796	1.720	1.724	1.720	1.724	1.711	1.696	1.721	1.651	1.660	1.695	1.659	1.643	1.698	1.663			
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fo	0.907	0.912	0.915	0.906	0.883	0.881	0.904	0.901	0.902	0.855	0.860	0.855	0.863	0.852	0.846	0.861	0.822	0.825	0.839	0.824	0.815	0.845	0.831			
Fa	0.087	0.088	0.085	0.094	0.117	0.119	0.096	0.091	0.098	0.138	0.140	0.139	0.130	0.148	0.147	0.134	0.161	0.159	0.149	0.157	0.165	0.142	0.163			
Teph	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.007	0.000	0.006	0.006	0.000	0.008	0.005	0.017	0.016	0.012	0.019	0.021	0.013	0.006			

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC OLIVINE - 5

Sample	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2954	OF2954	OF2954		
Locality	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7		
Analyses	3.1	3.3	3.8	4.4	4.6	5.5	5.6	6.1	6.2	7.1	7.2	7.3	8.3	8.6	9.1	10.1	10.2	11.1	11.5	1.7	1.8	1.15	1.17
SiO2	41.15	41.35	41.29	41.00	41.32	40.97	41.01	41.00	41.47	40.66	40.80	41.35	41.22	40.61	41.46	40.73	40.69	41.38	40.84	41.04	41.64	41.73	41.79
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	7.32	7.88	8.14	8.29	7.07	7.91	7.75	8.12	8.11	7.77	6.26	6.52	8.43	7.43	7.56	8.22	7.63	8.43	8.22	5.70	5.90	5.86	5.76
MnO	0.00	0.00	0.53	0.42	0.43	0.00	0.39	0.39	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	51.38	51.24	50.92	51.00	52.26	51.42	50.74	50.68	51.24	51.63	51.70	52.77	50.92	51.06	51.48	50.70	50.69	51.58	51.10	52.58	52.78	52.91	52.77
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.85	100.47	100.88	100.71	101.08	100.30	99.89	100.19	100.82	100.47	98.76	100.64	100.57	99.10	100.50	99.66	99.01	101.39	100.56	99.32	100.32	100.50	100.32
Si	0.997	0.998	0.995	0.990	0.988	0.989	0.997	0.995	0.998	0.980	0.994	0.989	0.996	0.991	0.999	0.992	0.996	0.991	0.986	0.992	0.997	0.998	1.001
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.148	0.159	0.164	0.167	0.141	0.160	0.158	0.165	0.163	0.157	0.128	0.130	0.170	0.152	0.152	0.168	0.156	0.169	0.166	0.115	0.118	0.117	0.115
Mn	0.000	0.000	0.011	0.009	0.009	0.000	0.008	0.008	0.000	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	1.855	1.843	1.830	1.835	1.862	1.851	1.838	1.833	1.839	1.855	1.878	1.881	1.834	1.857	1.849	1.841	1.848	1.841	1.840	1.893	1.884	1.885	1.884
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fo	0.926	0.921	0.913	0.913	0.925	0.921	0.917	0.914	0.918	0.918	0.936	0.935	0.915	0.925	0.924	0.917	0.922	0.916	0.913	0.943	0.941	0.941	0.942
Fa	0.074	0.079	0.082	0.083	0.070	0.079	0.079	0.082	0.082	0.078	0.064	0.065	0.085	0.075	0.076	0.083	0.078	0.084	0.082	0.057	0.059	0.059	0.058
Teph	0.000	0.000	0.005	0.004	0.004	0.000	0.004	0.004	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC OLIVINE - 6

Sample	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	
Locality	7	7	7	7	7	7	7	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Analyses	2.2	2.6	2.9	3.3	3.6	4.1	4.4	1.4	1.10	1.11	1.12	2.1	2.3	2.1	3.4	3.6	3.7	4.1	5.2	5.4	5.6	6.6
SiO2	40.77	41.33	41.69	41.84	41.39	41.15	41.58	41.19	41.06	41.02	41.63	41.01	40.97	40.95	41.09	41.83	41.26	41.20	41.25	41.36	41.26	41.46
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	5.73	5.54	6.02	5.93	5.94	5.75	5.91	6.97	6.73	6.92	6.63	6.66	6.68	6.61	6.73	6.59	6.81	7.13	6.68	6.63	6.84	6.31
MnO	0.00	0.58	0.48	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.42	0.56	0.00	0.00	0.51	0.00
MgO	52.33	52.48	52.08	52.56	52.14	52.65	52.36	51.42	51.44	50.82	51.92	51.88	51.65	51.06	51.77	52.30	51.54	51.52	51.87	52.25	52.02	51.52
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	98.83	99.93	100.27	100.33	99.47	99.55	100.34	99.58	99.61	98.76	100.18	99.55	99.30	99.07	99.59	100.72	100.03	100.41	99.80	100.24	100.63	99.29
Si	0.990	0.995	1.003	1.003	1.001	0.992	0.998	0.999	0.996	1.004	1.003	0.993	0.995	0.999	0.995	1.002	0.997	0.993	0.997	0.994	0.991	1.007
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.116	0.112	0.121	0.119	0.120	0.116	0.119	0.141	0.137	0.142	0.134	0.135	0.136	0.135	0.136	0.132	0.138	0.144	0.135	0.133	0.137	0.128
Mn	0.000	0.012	0.010	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.000	0.009	0.012	0.000	0.000	0.010	0.000
Mg	1.894	1.882	1.867	1.878	1.879	1.892	1.873	1.859	1.860	1.854	1.864	1.872	1.869	1.857	1.869	1.867	1.857	1.851	1.868	1.872	1.862	1.865
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fo	0.942	0.939	0.934	0.940	0.940	0.942	0.936	0.929	0.928	0.929	0.933	0.933	0.932	0.928	0.932	0.934	0.927	0.923	0.933	0.934	0.926	0.936
Fa	0.058	0.056	0.061	0.060	0.060	0.058	0.059	0.071	0.068	0.071	0.067	0.067	0.068	0.067	0.068	0.066	0.069	0.072	0.067	0.066	0.068	0.064
Teph	0.000	0.006	0.005	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.004	0.006	0.000	0.000	0.005	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC ANTIGORITE - 1

Sample	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	
Locality	8	8	8	8	8	8	8	8	8	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
Analyses	1.5	1.6	5.1	6.2	7.5	9.1	10.2	10.6	11.2	3.2	3.4	3.5	3.6	3.7	4.7	4.8	7.4	7.7	9.2	9.3	9.4	11.2	11.3
SiO2	43.01	42.15	41.68	42.77	43.15	43.60	41.97	42.13	43.10	41.95	42.21	43.17	43.23	43.49	42.07	41.29	42.56	42.13	43.04	42.49	42.55	43.19	41.83
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.66	0.95	0.00	0.45	0.00	0.39	0.00	0.00	0.48
Al2O3	1.30	1.76	1.56	2.01	1.43	1.27	1.62	1.62	2.11	2.18	2.91	2.13	1.65	1.73	2.42	3.14	1.79	2.07	1.65	1.96	2.81	1.99	2.08
FeO	2.70	3.40	2.52	3.19	3.56	3.02	3.43	3.19	2.88	3.01	3.18	2.98	2.75	2.85	3.02	3.07	2.63	2.82	2.73	2.53	2.96	2.78	2.97
MgO	38.70	38.82	37.40	38.67	38.79	39.79	38.35	39.05	39.23	38.71	38.47	39.32	39.06	39.10	39.09	38.68	38.48	39.43	38.91	39.10	38.72	39.28	38.45
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	85.71	86.13	83.16	86.65	86.93	87.68	85.37	85.99	87.32	85.85	87.15	87.61	86.68	87.18	87.27	87.14	85.46	86.89	86.33	86.47	87.04	87.24	85.81
Si	2.058	2.009	2.056	2.028	2.043	2.039	2.020	2.008	2.024	2.003	1.992	2.021	2.045	2.048	1.980	1.948	2.042	1.986	2.044	2.014	2.006	2.029	2.002
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.000	0.000	0.020	0.052	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.073	0.099	0.091	0.112	0.080	0.070	0.092	0.091	0.117	0.123	0.154	0.118	0.092	0.096	0.114	0.123	0.101	0.101	0.092	0.110	0.156	0.110	0.117
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.108	0.136	0.104	0.127	0.141	0.118	0.138	0.127	0.113	0.120	0.126	0.117	0.109	0.112	0.119	0.121	0.106	0.111	0.108	0.100	0.117	0.109	0.119
Mg	2.760	2.757	2.750	2.733	2.737	2.774	2.751	2.774	2.746	2.755	2.706	2.744	2.754	2.744	2.742	2.720	2.752	2.771	2.755	2.762	2.721	2.751	2.743
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.025	0.035	0.000	0.017	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC ANTIGORITE- 2

Sample	OF2953	OF2953	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	
Locality	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	6	6	6	6	6	6	
Analyses	11.4	11.6	1.3	1.4	1.5	1.10	1.12	1.13	1.16	2.1	2.5	2.12	3.1	3.2	3.4	3.5	4.3	2.2	2.4	3.3	3.5	5.3	5.5
SiO2	42.93	43.15	42.64	42.52	42.93	42.81	42.48	42.88	41.60	43.01	42.83	42.45	42.77	41.91	42.95	42.57	41.39	42.05	42.48	43.26	42.72	42.60	42.74
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	1.95	1.75	2.04	2.15	1.80	2.03	2.42	1.74	2.16	1.97	1.26	1.47	1.54	1.75	1.85	1.66	1.84	1.92	1.78	1.47	2.34	2.18	2.20
FeO	2.89	3.10	2.70	2.60	2.60	2.71	3.05	2.38	2.69	2.70	2.21	1.91	2.25	2.49	2.24	2.32	2.33	2.48	2.54	2.38	2.56	2.78	2.98
MgO	39.06	39.12	38.89	39.26	39.54	39.55	39.12	39.37	38.76	39.55	39.47	38.94	39.07	38.59	39.33	38.87	38.60	38.77	39.25	39.57	39.23	39.11	39.12
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.83	87.12	86.27	86.53	86.88	87.10	87.07	86.83	85.21	87.22	85.77	84.77	85.63	84.74	86.37	85.42	84.16	85.22	86.40	86.69	86.84	86.66	87.04
Si	2.028	2.033	2.025	2.011	2.022	2.011	2.000	2.024	1.997	2.019	2.040	2.044	2.043	2.023	2.033	2.039	2.008	2.018	2.014	2.041	2.013	2.013	2.013
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al VI	0.109	0.097	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.109	0.099	0.082	0.130	0.122	0.122	
Fe3	0.000	0.000	0.114	0.120	0.100	0.112	0.134	0.097	0.122	0.109	0.071	0.083	0.087	0.100	0.103	0.094	0.105	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.114	0.122	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100	0.101	0.094	0.101	0.110	0.117	
Mg	2.750	2.747	0.107	0.103	0.102	0.107	0.120	0.094	0.108	0.106	0.088	0.077	0.090	0.101	0.089	0.093	0.095	2.774	2.773	2.783	2.756	2.755	2.747
Cr	0.000	0.000	2.753	2.767	2.776	2.770	2.745	2.769	2.773	2.767	2.802	2.795	2.781	2.777	2.775	2.792	0.000	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF METAMORPHIC DIOPSIDE - 1

Sample	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	D4	D4	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	
Locality	8	8	8	8	8	8	8	1	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Analyses	1.4	1.14	5.2	7.3	9.5	2.7	2.1	2.5	3.5	1.4	1.5	1.6	1.9	2.4	2.5	2.6	3.2	3.3	3.6	3.8	5.3	5.4	5.7
SiO2	53.90	53.92	54.91	54.06	53.82	54.17	53.71	54.49	51.48	54.27	53.95	53.94	52.08	53.72	53.69	54.27	53.59	53.60	53.67	53.77	53.66	53.20	53.88
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.43	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	0.00	0.00	4.35	0.00	0.00	0.00	1.27	0.00	0.62	0.00	0.61	0.68	0.52	0.89	0.00	0.68	0.00
FeO	1.43	1.30	0.00	1.37	0.00	1.71	1.35	0.94	2.77	0.76	0.96	1.08	2.47	1.03	1.56	1.19	1.19	1.03	1.57	1.37	1.42	1.34	1.14
MgO	18.15	17.57	18.43	18.54	18.91	17.72	17.92	18.19	16.25	18.07	18.22	18.19	20.52	18.28	18.65	18.20	18.40	18.47	18.87	18.60	18.40	19.53	19.12
CaO	27.30	27.22	27.32	26.52	26.46	26.94	26.63	26.96	24.54	26.90	26.13	26.45	23.42	26.76	26.25	26.84	26.41	26.31	25.40	25.90	26.75	24.53	25.85
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.78	100.01	100.66	100.48	99.84	100.54	99.62	100.58	100.62	100.00	99.26	99.66	99.76	99.78	100.77	100.50	100.19	100.09	100.04	100.53	100.66	99.28	100.00
Si	1.938	1.956	1.967	1.946	1.938	1.957	1.954	1.960	1.867	1.963	1.965	1.958	1.875	1.946	1.926	1.955	1.933	1.933	1.937	1.932	1.931	1.928	1.943
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.033	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.027	0.000	0.000	0.000	0.186	0.000	0.000	0.000	0.054	0.000	0.026	0.000	0.026	0.029	0.022	0.038	0.000	0.029	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.039	0.036	0.000	0.037	0.000	0.047	0.037	0.025	0.083	0.021	0.026	0.029	0.067	0.028	0.042	0.032	0.032	0.028	0.043	0.037	0.039	0.037	0.031
Mg	0.973	0.950	0.984	0.995	1.015	0.954	0.972	0.975	0.878	0.974	0.989	0.984	1.101	0.987	0.997	0.977	0.989	0.993	1.015	0.996	0.987	1.055	1.027
Ca	1.051	1.058	1.049	1.023	1.021	1.043	1.038	1.039	0.953	1.043	1.020	1.029	0.903	1.039	1.009	1.036	1.020	1.017	0.982	0.997	1.031	0.952	0.999
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF METAMORPHIC DIOPSIDE - 2

Sample	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI45	NI45	OF1645	OF1645	OF1645	OF1645	OF2827	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2831	OF2831	
Locality	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Analyses	5.8	6.1	6.2	7.2	7.4	7.5	1.4	4.5	4.6	4.7	5.1	5.2	6.3	2830	1.1	1.4	1.5	3.1	3.3	5.1	7.7	8.1	2.3	3.2
SiO2	54.48	53.19	53.59	53.47	54.19	53.62	50.55	52.65	55.47	54.72	54.38	54.77	53.89	54.44	53.97	53.64	52.76	54.05	54.60	53.08	53.83	53.58	54.71	
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al2O3	0.00	1.03	0.00	1.14	0.00	0.59	1.54	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
FeO	0.82	1.10	1.13	1.96	1.07	1.41	2.12	2.59	0.78	0.90	1.44	1.21	1.09	0.84	1.37	1.30	0.74	1.27	1.06	0.87	1.02	1.11		
MgO	18.19	19.08	18.65	17.45	18.00	18.92	19.69	19.10	18.53	18.88	18.30	18.37	18.11	18.06	18.54	18.38	17.91	18.39	18.67	17.98	18.29	18.34	18.40	
CaO	26.93	25.04	26.08	26.24	27.47	25.47	21.09	23.81	26.92	26.90	26.48	26.98	26.57	26.86	26.80	26.97	26.20	26.85	27.09	26.35	26.40	26.69	26.67	
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	100.42	99.45	99.45	100.26	100.73	100.01	95.83	99.68	101.70	101.40	100.60	101.33	99.83	100.45	100.15	100.36	98.17	100.03	101.63	98.47	99.39	99.64	100.89	
Si	1.962	1.926	1.946	1.937	1.948	1.935	1.891	1.904	1.980	1.964	1.970	1.970	1.954	1.963	1.946	1.934	1.945	1.952	1.943	1.950	1.957	1.943	1.962	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al	0.000	0.044	0.000	0.049	0.000	0.025	0.068	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe2	0.022	0.030	0.031	0.053	0.029	0.038	0.060	0.071	0.023	0.027	0.044	0.036	0.034	0.030	0.023	0.037	0.036	0.020	0.034	0.029	0.024	0.028	0.030	
Mg	0.976	1.030	1.009	0.942	0.965	1.017	1.098	1.030	0.986	1.010	0.988	0.985	0.979	0.970	0.996	0.988	0.984	0.990	0.990	0.984	0.991	0.992	0.984	
Ca	1.039	0.971	1.014	1.019	1.058	0.985	0.845	0.923	1.030	1.034	1.028	1.040	1.033	1.038	1.035	1.042	1.035	1.039	1.033	1.037	1.028	1.037	1.025	
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.034	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

SEM-EDS ANALYSES OF METAMORPHIC DIOPSIDE - 3

Sample	OF2831	OF2833	OF2846	OF2846	OF2846	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2900	OF2900	OF2900
Locality	1	1	11	11	11	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	14	14	14
Analyses	3.4	6.3	2.7	3.4	6.5	1.2	2.10	3.1	3.2	6.26	5.2	7.11	8.3	10.2	10.3	1.2	3.3	3.5	9.3	12.1	2.8	5.2	6.3
SiO2	54.82	54.71	53.82	54.21	54.66	53.73	53.70	54.04	54.48	52.64	53.84	53.46	53.74	53.44	53.53	54.12	54.50	53.97	54.51	53.89	54.20	54.03	53.91
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	1.09	0.74	0.48	0.78	0.57	1.59	1.54	1.67	1.87	1.70	1.60	0.87	1.41	1.07	1.09	1.66	1.51	1.71	0.92	1.46	2.54	1.56	1.51
MgO	18.58	18.70	18.45	18.27	18.26	17.98	18.69	18.12	17.90	17.70	17.98	17.72	18.22	17.65	18.03	18.01	18.42	18.16	18.46	17.80	17.36	18.10	18.02
CaO	26.96	27.06	27.18	27.32	27.83	26.23	26.53	26.46	26.57	26.21	26.39	26.91	26.40	26.52	26.71	26.65	26.75	26.20	26.57	26.19	26.79	26.73	26.29
Na2O	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	101.45	101.21	99.93	100.58	101.32	99.53	100.46	100.74	100.82	98.25	100.18	98.96	99.77	98.68	99.36	100.44	101.18	100.04	100.47	99.34	100.89	100.42	99.73
Si	1.954	1.952	1.943	1.948	1.950	1.957	1.933	1.947	1.963	1.943	1.951	1.956	1.950	1.962	1.949	1.954	1.951	1.956	1.961	1.967	1.959	1.950	1.959
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.029	0.020	0.013	0.021	0.015	0.044	0.042	0.045	0.051	0.047	0.044	0.024	0.039	0.030	0.030	0.045	0.041	0.047	0.025	0.040	0.069	0.042	0.041
Mg	0.987	0.994	0.993	0.979	0.971	0.976	1.003	0.973	0.961	0.974	0.971	0.966	0.985	0.966	0.979	0.969	0.983	0.981	0.990	0.969	0.935	0.974	0.976
Ca	1.030	1.034	1.051	1.052	1.064	1.024	1.023	1.022	1.026	1.036	1.024	1.055	1.026	1.043	1.042	1.031	1.026	1.017	1.024	1.024	1.037	1.034	1.024
Na	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF METAMORPHIC DIOPSIDE - 4

Sample	OF2900	OF2950	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957	OF2957
Locality	14	14	7	7	7	7	2	2	2	2	6	6	6	6	6	6
Analyses	8.7	4.6	1.1	1.1	2.3	4.2	4.5	2.3	3.3	4.6	4.8	1.2	2.5	2.11	5.1	6.2
SiO2	53.55	54.60	54.07	54.52	54.91	54.30	53.85	53.47	53.54	53.77	53.53	53.73	53.82	53.85	54.29	54.39
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	2.34	1.32	0.63	0.00	0.00	0.63	0.88	2.29	1.33	0.87	1.07	2.01	0.86	0.85	0.88	1.30
MgO	17.81	18.40	18.12	18.34	18.35	18.28	18.22	17.15	17.96	17.80	17.84	17.95	18.40	18.09	18.18	18.50
CaO	24.81	27.08	27.06	27.25	26.95	27.17	26.87	26.62	26.43	27.08	27.13	26.85	26.82	26.77	26.98	26.76
Na2O	0.79	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	99.30	101.40	99.87	100.11	100.20	100.38	99.83	99.53	99.26	99.52	99.57	100.54	99.90	99.56	100.33	100.45
Si	1.948	1.949	1.957	1.964	1.976	1.954	1.950	1.957	1.954	1.956	1.947	1.940	1.946	1.956	1.957	1.949
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.064	0.036	0.017	0.000	0.000	0.017	0.024	0.063	0.036	0.024	0.029	0.055	0.023	0.023	0.024	0.035
Mg	0.966	0.979	0.977	0.985	0.984	0.981	0.984	0.935	0.977	0.965	0.967	0.966	0.992	0.979	0.977	0.988
Ca	0.967	1.036	1.049	1.052	1.039	1.048	1.043	1.044	1.033	1.056	1.057	1.039	1.039	1.042	1.042	1.028
Na	0.056	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF PEAK METAMORPHIC TI-CLINOHUMITE

Sample	NI44	NI44	NI44	OF2855	OF2855	OF2900	OF2900	OF2900	OF2900	OF2900	OF2951	OF2951	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954	OF2954
Locality	4	4	4	2	2	14	14	14	14	14	4	4	7	7	7	7	7	7
Analyses	1.5	1.6	4.6	10.1	10.2	1.1	1.3	7.1	7.4	9.5	9.6	9.8	1.1	1.2	1.6	1.11	2.4	4.8
SiO2	32.48	33.62	34.44	32.47	32.38	32.46	33.57	31.97	31.72	35.25	33.64	32.21	37.12	36.93	37.76	37.09	35.87	36.65
TiO2	6.89	4.88	4.46	9.37	8.55	7.41	6.58	7.84	8.34	3.80	5.59	7.81	3.40	3.27	1.76	3.30	3.35	3.31
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	18.14	16.40	18.79	15.97	14.67	14.93	16.30	16.20	15.51	15.66	13.28	13.83	5.68	6.00	5.46	5.28	6.17	5.93
MnO	0.56	0.64	0.73	0.00	0.66	1.13	1.25	1.30	1.22	1.23	0.40	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.48
MgO	38.50	37.91	38.64	40.63	41.42	39.81	40.54	39.27	39.85	41.35	43.08	41.54	50.30	50.21	49.93	50.14	49.50	49.52
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	96.57	94.36	97.06	98.44	97.68	95.74	98.24	96.58	96.64	97.29	95.99	95.39	96.50	96.42	95.41	95.82	94.89	95.89
Si	3.815	4.005	4.008	3.721	3.713	3.808	3.841	3.743	3.702	4.024	3.853	3.753	4.042	4.026	4.143	4.062	3.974	4.027
Ti	0.609	0.437	0.390	0.808	0.737	0.654	0.566	0.690	0.732	0.326	0.482	0.684	0.279	0.269	0.145	0.272	0.279	0.273
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.000	0.128	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	1.782	1.634	1.829	1.531	1.407	1.465	1.560	1.586	1.514	1.495	1.272	1.348	0.517	0.547	0.501	0.484	0.572	0.545
Mn	0.056	0.065	0.072	0.000	0.064	0.112	0.121	0.129	0.121	0.119	0.039	0.000	0.000	0.000	0.046	0.000	0.000	0.045
Mg	6.740	6.731	6.702	6.941	7.079	6.961	6.913	6.852	6.932	7.036	7.355	7.215	8.163	8.158	8.165	8.183	8.175	8.110
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF MAGNETITE

Sample	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	NI21	OF1645	OF1645	OF2827	OF2827	OF2831	OF2833	OF2833	OF2838	OF2863	OF2863	OF2889	OF2900	OF2945	OF2950	V5
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1	1	1	1	3	3	13	14	11	4	1
Analyses	1.1	1.11	2.3	3.7	3.15	5.5	5.6	6.7	6.2	9.3	4.2	8	4.3	2.7	8.3	4.6	1.3	3.3	2.4	2.1	5.8	3.2	5.8	
TiO2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00
Cr2O3	4.80	4.72	2.30	1.08	0.00	1.11	3.04	2.50	0.00	0.00	9.18	5.47	3.77	0.00	1.87	0.00	1.86	2.48	0.00	0.56	1.18	0.00	0.00	0.00
Fe2O3	64.10	64.17	66.63	67.65	67.95	67.69	65.94	66.43	69.00	69.23	60.07	63.54	65.02	68.49	66.64	67.84	66.97	66.21	69.28	66.22	68.11	67.06	69.01	69.01
FeO	31.10	31.10	31.07	30.94	31.29	30.98	31.10	31.07	31.04	31.14	30.43	30.57	31.03	30.81	30.86	30.52	30.27	30.96	31.17	30.94	29.04	30.17	31.05	31.05
MnO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
MgO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.21	0.00	0.00	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	100.00	100.00	100.00	99.68	99.65	99.78	100.08	100.0	100.04	100.37	100.20	100.22	99.82	99.30	99.38	98.36	99.83	99.65	100.45	98.20	99.54	97.23	100.05	
Ti	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000
Cr	0.146	0.144	0.070	0.033	0.000	0.034	0.092	0.076	0.000	0.000	0.277	0.166	0.115	0.000	0.057	0.000	0.057	0.076	0.000	0.017	0.036	0.000	0.000	0.000
Fe3	1.854	1.856	1.930	1.967	1.977	1.966	1.908	1.924	2.000	2.000	1.723	1.834	1.885	2.000	1.943	2.000	1.943	1.924	2.000	1.954	1.964	2.000	2.000	2.000
Fe2	1.000	1.000	1.000	1.000	1.012	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.970	0.981	1.000	1.000	1.000	1.000	0.976	1.000	1.000	1.014	0.931	1.000	1.000	1.000
Mn	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mg	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.069	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Mt	0.927	0.928	0.965	0.984	0.988	0.983	0.954	0.962	1.000	1.000	0.836	0.917	0.943	1.000	0.971	1.000	0.948	0.962	1.000	0.977	0.914	1.000	1.000	1.000
Chrom	0.073	0.072	0.035	0.016	0.000	0.017	0.046	0.038	0.000	0.000	0.134	0.083	0.057	0.000	0.029	0.000	0.028	0.038	0.000	0.009	0.017	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHLORITE

Sample	Ni45	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	OF2827	OF2837	OF2837	OF2837	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2855	OF2855	OF2855	OF2900	OF2900	OF2900	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	
Locality	4	16	16	16	16	16	16	16	16	16	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	14	14	14	4	4	4	4	
Analyses	2.8	2.21	3.1	3.3	4.5	6.2	9.2	2.1	4.1	4.1	4.1	2.1	7.1	7.2	1.1	7.1	8.1	10.1	10.2	10.2	2.9	7.9	7.9	3.5	3.6	3.8	3.8	3.8	
SiO2	34.34	33.71	36.96	35.48	37.03	37.26	37.61	32.98	32.05	34.66	34.43	33.93	33.43	36.76	35.91	36.06	35.18	37.08	34.54	34.40	32.86	33.92	33.09	34.40	32.86	33.92	33.09	33.09	33.09
Cr2O3	0.00	1.38	1.74	1.00	1.04	0.89	1.30	2.00	0.00	0.95	0.00	0.63	0.48	1.10	0.00	0.00	1.34	0.90	0.00	0.70	1.87	2.03	1.51	0.70	1.87	2.03	1.51	1.51	1.51
Al2O3	12.74	14.46	9.44	12.66	7.54	7.60	7.25	15.05	17.50	11.97	11.45	13.62	14.47	8.30	12.25	12.55	11.04	8.69	13.10	12.57	14.75	13.78	14.56	12.57	14.75	13.78	14.56	14.56	14.56
FeO	4.74	2.77	6.19	4.12	5.78	6.50	6.32	2.70	4.84	3.61	4.14	3.99	4.35	2.88	3.47	3.18	4.08	4.30	5.28	5.05	4.01	3.61	4.08	5.05	4.01	3.61	4.08	4.08	4.08
MgO	35.01	34.55	34.20	34.27	34.37	34.24	34.11	34.13	32.00	34.97	34.94	34.11	33.89	36.21	35.55	35.49	35.37	36.33	33.91	34.72	33.73	34.11	33.78	34.72	33.73	34.11	33.78	33.78	33.78
Total	86.83	86.87	88.53	87.53	85.76	86.49	86.59	86.86	86.39	86.16	84.97	86.28	86.62	85.25	87.18	87.28	87.01	87.30	86.84	87.44	87.22	87.45	87.02	87.44	87.22	87.45	87.02	87.02	87.02
Si	6.514	6.381	6.999	6.712	7.204	7.208	7.281	6.256	6.139	6.623	6.658	6.484	6.367	7.083	6.760	6.778	6.676	7.011	6.583	6.510	6.238	6.422	6.290	6.510	6.238	6.422	6.290	6.290	6.290
Cr	0.000	0.207	0.261	0.150	0.160	0.136	0.199	0.300	0.000	0.144	0.000	0.095	0.072	0.168	0.000	0.000	0.201	0.135	0.000	0.104	0.280	0.304	0.227	0.104	0.280	0.304	0.227	0.227	0.227
Al	2.849	3.226	2.107	2.823	1.729	1.733	1.654	3.365	3.950	2.696	2.610	3.068	3.248	1.885	2.718	2.781	2.470	1.936	2.943	2.804	3.301	3.076	3.263	2.804	3.301	3.076	3.263	3.263	3.263
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.739	0.439	0.980	0.652	0.940	1.052	1.023	0.428	0.775	0.577	0.662	0.638	0.693	0.464	0.546	0.499	0.648	0.680	0.841	0.791	0.637	0.571	0.649	0.791	0.637	0.571	0.649	0.649	0.649
Mg	9.898	9.748	9.653	9.664	9.967	9.872	9.843	9.650	9.136	9.960	10.071	9.716	9.620	10.400	9.976	9.942	10.006	10.238	9.633	9.791	9.545	9.627	9.570	9.791	9.545	9.627	9.570	9.570	9.570

SEM-EDS ANALYSES OF CHLORITE

Sample	OF2951	OF2951	OF2951	OF2951	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953	OF2953
Locality	4	4	4	4	7	7	7	7	7	7
Analyses	6.25	5.3	7.12	7.13	1.3	1.7	5.7	8.1	8.2	8.4
SiO2	32.66	33.98	34.98	37.70	34.55	34.43	34.82	34.28	38.09	34.19
Cr2O3	1.82	2.06	2.02	0.41	1.78	1.48	1.29	1.14	0.98	1.69
Al2O3	14.85	13.08	11.17	8.66	12.08	12.36	11.32	12.60	6.87	12.53
FeO	4.11	3.75	3.88	3.85	3.53	3.54	3.64	3.57	2.99	3.48
MgO	33.55	34.82	35.15	36.82	35.61	35.55	35.30	35.40	37.53	35.11
Total	86.99	87.70	87.21	87.44	87.56	87.34	86.38	87.00	86.45	87.01
Si	6.218	6.408	6.639	7.091	6.507	6.492	6.643	6.483	7.228	6.478
Cr	0.274	0.308	0.303	0.061	0.265	0.221	0.194	0.171	0.147	0.254
Al	3.331	2.907	2.498	1.920	2.682	2.746	2.545	2.809	1.536	2.799
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.654	0.591	0.617	0.606	0.552	0.551	0.581	0.558	0.475	0.552
Mg	9.522	9.787	9.943	10.322	9.994	9.990	10.037	9.979	10.614	9.918

ANTIGORITE FROM TYPE 3 VEINS - 1

Sample	D4	D4	D4	D4	D4	D4	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2831	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	OF2833	
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Analyses	4.1	4.2	2.1	2.2	2.3	2.6	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.3	3.5	4.2	4.2	5.1	2.2	2.4	3.2	7.5	8.1	8.2	9.1				
SiO2	42.56	42.26	42.90	42.90	42.06	43.78	43.29	43.44	43.09	43.49	41.51	42.50	42.53	42.83	42.62	43.12	41.52	41.11	40.93	40.35	40.66	40.83	40.03				
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Al2O3	1.90	1.98	1.81	1.73	1.99	1.92	1.30	1.35	1.85	1.79	3.23	2.78	2.71	2.19	2.02	1.88	1.49	0.93	0.00	0.93	2.85	2.54	2.53				
FeO	2.90	3.01	3.06	2.69	3.02	2.99	2.82	2.92	3.18	3.14	3.43	2.89	3.07	2.85	3.26	3.09	2.75	1.82	1.42	1.80	2.44	2.31	2.16				
MgO	39.57	39.58	39.35	39.50	39.80	38.75	39.27	39.48	39.85	39.38	38.58	39.32	38.80	39.36	39.24	39.22	38.58	38.36	38.10	38.07	37.50	37.41	36.48				
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Total	86.92	86.83	87.12	86.82	86.87	87.45	86.68	86.89	87.97	87.81	86.75	87.48	87.10	87.23	87.13	87.31	84.34	82.22	80.45	81.15	83.45	83.09	81.20				
Si	2.004	1.992	2.019	2.022	1.979	2.059	2.048	2.035	2.008	2.034	1.964	1.990	2.004	2.012	2.007	2.027	2.014	2.037	2.069	2.024	1.994	2.011	2.018				
Al IV	0.000	0.008	0.000	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.036	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Al VI	0.105	0.102	0.100	0.096	0.090	0.106	0.073	0.075	0.101	0.098	0.144	0.143	0.150	0.121	0.112	0.104	0.085	0.054	0.000	0.055	0.159	0.147	0.150				
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Fe2	0.114	0.119	0.121	0.106	0.119	0.118	0.112	0.115	0.124	0.123	0.136	0.113	0.121	0.112	0.128	0.121	0.112	0.075	0.060	0.076	0.100	0.095	0.091				
Mg	2.777	2.780	2.760	2.776	2.792	2.717	2.769	2.775	2.767	2.745	2.720	2.744	2.725	2.755	2.753	2.748	2.789	2.833	2.871	2.846	2.741	2.746	2.741				
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				

ANTIGORITE FROM TYPE 3 VEINS - 2

Sample	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2855	OF2864	OF2864	OF2864	OF2864	OF2864	OF2864	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945
Locality	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Analyses	7.1	7.3	7.4	8.1	8.2	8.3	9.4	1.2	1.4	3.2	3.4	6.2	6.4	1.1	1.2	1.3	2.1	2.2	2.9	2.1	2.11	3.1	3.2				
SiO2	42.34	42.69	43.22	43.07	42.12	42.95	42.90	43.24	43.57	43.84	43.75	42.09	43.44	41.02	43.09	43.36	42.07	41.71	42.40	43.98	42.28	43.42	44.28				
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.38	0.00	0.36	0.00	0.00	0.00	0.57	0.40	0.00	0.52	0.00	0.00				
Al2O3	2.48	3.04	2.29	2.34	2.84	2.14	2.37	1.75	1.34	1.35	1.34	1.98	1.37	3.10	1.11	0.92	2.33	3.26	2.68	2.65	2.26	1.31	0.98				
FeO	2.79	2.69	2.68	2.72	2.89	2.46	2.91	1.92	1.57	1.96	1.98	2.53	1.97	2.12	2.08	1.46	2.72	2.56	2.55	2.57	2.10	1.86	1.24				
MgO	39.89	39.27	39.05	39.11	38.89	39.63	39.10	40.16	40.43	40.53	40.24	39.42	40.40	38.80	39.41	39.52	38.74	38.77	39.11	34.60	38.90	39.76	40.20				
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
Total	87.49	87.69	87.24	87.24	86.74	87.17	87.28	87.07	86.90	87.68	87.31	86.40	87.18	85.40	85.69	85.26	85.86	86.86	87.13	86.27	86.06	86.34	86.70				
Si	1.978	1.994	2.031	2.024	1.990	2.015	2.016	2.025	2.041	2.040	2.045	1.993	2.032	1.962	2.054	2.073	2.007	1.969	1.995	2.139	2.012	2.052	2.081				
Al IV	0.022	0.006	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Al VI	0.114	0.161	0.127	0.130	0.148	0.118	0.131	0.096	0.074	0.074	0.074	0.104	0.076	0.150	0.062	0.052	0.131	0.171	0.148	0.152	0.127	0.073	0.054				
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000				
Fe2	0.109	0.105	0.105	0.107	0.114	0.096	0.114	0.075	0.061	0.076	0.077	0.100	0.077	0.085	0.083	0.058	0.109	0.101	0.100	0.104	0.084	0.073	0.049				
Mg	2.777	2.734	2.736	2.739	2.738	2.771	2.739	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	2.765	2.800	2.817	2.754	2.728	2.742	2.508	2.759	2.802	2.816				
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	2.803	2.823	2.810	2.804	2.782	2.816	0.014	0.000	0.000	0.000	0.021	0.015	0.000	0.020	0.000	0.000				
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.097	0.000	0.000	0.000				

SEM-EDS ANALYSES OF ANTIGORITE FROM TYPE 3 VEINS - 3

Sample	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2945	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956	OF2956
Locality	11	11	11	11	11	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Analyses	4.1	5.1	5.2	6.5	8.1	1.1	1.2	1.3	1.4	2.1	2.2	2.4	4.1	4.2	7.1	7.2	7.5
SiO2	42.25	44.15	44.04	42.99	42.47	41.92	42.58	42.33	42.86	42.47	42.25	42.40	43.20	43.36	42.69	42.15	43.26
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.45	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	2.63	0.89	1.03	1.41	2.35	2.57	2.07	2.16	1.97	1.94	2.24	1.96	2.02	2.01	1.67	2.16	2.11
FeO	2.23	1.63	1.63	3.34	1.91	4.86	3.94	4.76	4.61	4.39	4.58	4.14	4.56	4.70	4.14	4.71	4.53
MgO	39.36	40.05	40.01	39.33	39.17	36.44	37.29	37.36	37.74	38.51	37.09	37.81	37.82	37.68	38.12	36.69	37.37
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	86.47	86.71	86.71	87.51	86.26	85.79	85.88	86.61	87.18	87.31	86.16	86.31	87.60	87.74	86.62	85.71	87.27
Si	1.996	2.078	2.072	2.020	2.013	2.029	2.049	2.025	2.035	2.006	2.031	2.028	2.042	2.049	2.034	2.040	2.055
Al IV	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.142	0.049	0.057	0.078	0.131	0.147	0.117	0.122	0.110	0.108	0.127	0.111	0.113	0.112	0.094	0.123	0.118
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.088	0.064	0.064	0.131	0.076	0.197	0.159	0.190	0.183	0.173	0.184	0.166	0.180	0.186	0.165	0.191	0.180
Mg	2.770	2.809	2.807	2.754	2.767	2.628	2.675	2.663	2.672	2.712	2.658	2.696	2.665	2.654	2.707	2.646	2.647
Cr	0.000	0.000	0.000	0.017	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 1

Sample	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A1	C1	C1	C1	D3	D3	D3	D3	L101	L101	L101	L101	L101	L101	L101	L101	L101
Locality	8	8	8	8	8	8	8	8	16	16	16	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Analyses	2.1	2.6	2.9	4.1	6.14	10.5	10.7	3.4	4.7	6.1	6.1	6.2	6.3	6.4	1.2	1.3	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.4	3.8	
SiO2	41.42	42.04	42.25	41.55	42.38	42.34	41.10	44.29	43.13	42.89	42.05	36.63	42.62	41.71	39.95	40.90	41.77	40.41	39.87	41.07	41.33	40.39	40.10	
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Al2O3	2.07	1.86	1.60	1.15	0.64	2.20	1.91	0.55	0.68	1.27	3.32	0.72	1.63	3.40	5.23	3.74	3.21	4.54	5.00	3.58	3.85	4.66	5.15	
FeO	2.45	2.21	2.32	2.36	2.65	1.96	2.07	6.31	5.53	5.77	2.73	2.62	2.49	3.20	3.79	4.14	3.66	3.91	3.78	4.20	3.87	3.76	3.86	
MgO	40.37	40.98	40.21	40.52	40.87	40.95	39.66	37.12	36.31	37.65	39.12	36.52	40.41	39.06	38.11	38.50	38.75	38.39	38.58	38.75	38.66	38.44	38.15	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	86.31	87.09	86.38	85.59	86.54	87.45	84.74	88.27	85.65	87.58	87.22	87.70	87.15	87.37	87.08	87.27	87.39	87.26	87.24	87.59	87.71	87.25	87.26	
Si	1.952	1.962	1.993	1.973	1.994	1.967	1.972	2.098	2.100	2.036	1.973	1.785	1.994	1.956	1.883	1.927	1.964	1.902	1.873	1.927	1.936	1.899	1.887	
Al IV	0.048	0.039	0.007	0.027	0.006	0.033	0.028	0.000	0.000	0.000	0.027	0.041	0.006	0.044	0.117	0.073	0.037	0.099	0.127	0.073	0.064	0.101	0.113	
Al VI	0.067	0.064	0.082	0.038	0.030	0.088	0.080	0.031	0.039	0.071	0.157	0.000	0.084	0.144	0.173	0.134	0.141	0.154	0.150	0.125	0.149	0.158	0.173	
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.388	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe2	0.097	0.086	0.092	0.094	0.104	0.076	0.083	0.250	0.225	0.229	0.107	0.107	0.097	0.126	0.149	0.163	0.144	0.154	0.149	0.165	0.152	0.148	0.152	
Mg	2.836	2.850	2.827	2.868	2.866	2.836	2.837	2.621	2.636	2.664	2.736	2.653	2.818	2.730	2.677	2.703	2.715	2.693	2.702	2.710	2.699	2.695	2.676	
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 2

Sample	L101	L101	L101	L101	L101	L101	L101	L101	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Analyses	3.9	3.11	3.12	3.13	3.14	5.1	5.2	6.1	1.3	1.7	1.9	1.1	2.6	2.7	2.8	2.9	2.10	2.11	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	
SiO2	41.80	39.50	39.72	41.33	42.08	39.76	39.25	39.93	42.52	42.72	42.31	43.24	41.37	43.04	40.92	41.63	41.88	43.02	42.62	43.14	42.88	43.83	42.34	
Cr2O3	0.00	0.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.42	0.38	0.00	0.36	0.00	0.00	0.55	0.00	0.62	0.52	0.74	0.00	0.00	0.58	0.00	0.00	0.34	
Al2O3	2.67	5.50	5.53	3.08	2.78	5.84	6.00	5.09	2.04	2.33	2.87	2.52	3.29	1.48	4.22	3.01	2.36	2.06	2.27	2.14	2.00	1.58	1.84	
FeO	4.00	3.72	3.56	3.78	3.59	4.10	3.83	3.61	3.98	3.71	3.67	3.55	3.82	4.24	3.64	3.67	3.88	3.40	3.14	4.15	3.00	3.26	3.77	
MgO	39.13	38.11	38.43	39.06	38.82	37.71	37.59	38.06	38.60	38.20	38.43	38.72	38.66	38.55	38.71	38.52	38.44	39.05	38.85	38.19	38.65	39.31	38.76	
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
Total	87.61	87.26	87.23	87.24	87.26	87.42	87.09	87.08	87.14	87.31	87.28	88.03	87.69	87.31	88.11	87.36	87.31	87.53	86.88	88.20	86.53	87.98	87.06	
Si	1.960	1.859	1.865	1.943	1.981	1.871	1.853	1.884	2.010	2.019	1.995	2.023	1.942	2.034	1.910	1.963	1.980	2.020	2.014	2.025	2.035	2.048	2.003	
Al IV	0.040	0.141	0.135	0.057	0.019	0.129	0.147	0.116	0.000	0.000	0.005	0.000	0.058	0.000	0.090	0.038	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Al VI	0.108	0.164	0.171	0.114	0.135	0.194	0.187	0.167	0.114	0.130	0.155	0.139	0.124	0.082	0.142	0.130	0.111	0.114	0.126	0.118	0.112	0.087	0.103	
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	
Fe2	0.157	0.146	0.140	0.149	0.141	0.161	0.151	0.143	0.157	0.147	0.145	0.139	0.150	0.168	0.142	0.145	0.154	0.133	0.124	0.163	0.119	0.127	0.149	
Mg	2.735	2.673	2.690	2.737	2.724	2.644	2.646	2.677	2.719	2.691	2.701	2.700	2.705	2.716	2.693	2.706	2.708	2.733	2.736	2.672	2.734	2.738	2.733	
Cr	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.014	0.000	0.014	0.000	0.000	0.020	0.000	0.023	0.020	0.028	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000	0.013	
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 3

Sample	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	NI44	OF1645	OF1645	OF1645	OF1645	OF1645	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827
Locality	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	2	2	2	2	1	1	1	1
Analyses	3.7	3.8	3.9	3.10	4.2	4.3	4.4	4.6	4.7	4.8	5.1	5.3	6.11	6.12	8.1	8.2	8.3	9.1	9.2	1.1	1.2	1.3	3.1
SiO2	40.90	42.02	42.63	42.69	43.45	43.19	42.63	41.67	42.35	42.95	43.19	41.14	41.35	41.01	42.85	42.68	42.53	43.19	43.54	41.77	41.89	41.62	42.42
Cr2O3	0.00	0.98	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	0.80	0.47	0.70	0.38	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	4.92	2.58	2.20	2.17	1.64	2.08	2.57	3.42	2.10	1.90	1.97	3.84	4.15	3.76	2.47	2.60	2.50	2.61	2.67	3.54	3.20	3.88	3.37
FeO	3.65	3.23	3.43	3.71	3.92	3.55	3.64	3.65	3.36	3.29	4.05	4.08	3.28	3.93	2.56	2.38	2.27	4.05	3.81	3.43	2.93	2.84	2.58
MgO	37.87	38.48	38.68	38.13	38.81	38.35	37.87	37.78	38.70	38.46	38.36	38.23	38.46	38.25	40.10	39.96	39.54	37.53	37.20	38.38	39.21	38.51	39.51
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.34	87.30	86.94	86.71	87.83	87.17	87.33	87.33	86.98	87.30	87.95	87.75	87.24	86.95	87.98	87.63	86.84	87.38	87.23	87.12	87.23	86.84	87.88
Si	1.926	1.984	2.016	2.029	2.040	2.042	2.018	1.971	2.004	2.029	2.030	1.933	1.945	1.939	1.990	1.989	2.000	2.045	2.067	1.970	1.965	1.964	1.974
Al IV	0.074	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.029	0.000	0.000	0.000	0.067	0.055	0.061	0.010	0.012	0.000	0.000	0.000	0.030	0.035	0.036	0.026
Al VI	0.199	0.128	0.123	0.122	0.091	0.116	0.143	0.162	0.117	0.106	0.109	0.145	0.175	0.149	0.125	0.132	0.139	0.146	0.150	0.167	0.142	0.179	0.159
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.144	0.128	0.136	0.148	0.154	0.140	0.144	0.145	0.133	0.130	0.159	0.160	0.129	0.155	0.099	0.093	0.089	0.161	0.151	0.135	0.115	0.112	0.100
Mg	2.658	2.708	2.726	2.701	2.716	2.702	2.672	2.664	2.729	2.709	2.688	2.677	2.696	2.696	2.776	2.776	2.772	2.649	2.633	2.698	2.743	2.709	2.741
Cr	0.000	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000	0.023	0.030	0.018	0.026	0.014	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 4

Sample	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2827	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2830	OF2833	OF2833	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863
Locality	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	3	3	3
Analyses	3.2	3.3	4.3	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	10.1	4.5	5.2	5.3	6.1	6.2	6.3	6.5	6.6	1.1	1.2	1.5	1.6
SiO2	42.30	42.20	41.80	41.65	42.09	42.23	42.24	42.21	41.68	41.79	41.21	41.82	41.55	41.12	42.45	41.36	40.68	40.27	39.96	39.04	40.66	39.48	41.50
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.50	0.46	0.58	0.47
Al2O3	3.06	3.04	3.32	3.23	3.09	3.11	2.93	2.85	3.20	3.16	3.40	2.51	2.70	3.32	3.03	2.86	4.24	2.91	4.17	4.47	4.12	4.51	3.96
FeO	2.61	2.46	2.70	2.90	2.79	2.84	2.50	2.81	2.73	2.42	2.95	3.10	2.93	3.23	2.26	3.00	3.51	2.40	2.97	4.92	3.85	5.88	4.61
MgO	39.57	39.51	39.21	38.84	39.25	39.06	39.35	39.06	38.99	39.01	39.64	39.77	40.01	39.88	39.97	39.97	38.80	37.55	36.78	37.01	36.63	36.26	36.83
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.98	1.10	0.88	0.00
Total	87.54	87.21	87.03	86.62	87.23	87.24	87.02	86.93	86.60	86.39	87.20	87.20	87.19	87.55	87.70	87.19	87.23	83.50	83.88	87.40	86.82	87.59	87.37
Si	1.975	1.977	1.964	1.969	1.975	1.982	1.984	1.988	1.969	1.977	1.930	1.961	1.945	1.918	1.975	1.936	1.911	1.975	1.955	1.857	1.944	1.881	1.971
Al IV	0.025	0.023	0.036	0.031	0.025	0.018	0.016	0.012	0.032	0.023	0.070	0.039	0.055	0.082	0.025	0.064	0.089	0.025	0.045	0.143	0.056	0.119	0.029
Al VI	0.144	0.145	0.148	0.149	0.146	0.155	0.146	0.146	0.147	0.153	0.118	0.099	0.094	0.101	0.141	0.094	0.145	0.143	0.196	0.107	0.176	0.135	0.193
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.017	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.102	0.096	0.106	0.115	0.110	0.112	0.098	0.111	0.108	0.096	0.115	0.122	0.115	0.126	0.088	0.118	0.138	0.098	0.122	0.196	0.154	0.234	0.183
Mg	2.754	2.759	2.746	2.737	2.745	2.734	2.755	2.743	2.746	2.751	2.767	2.779	2.791	2.773	2.771	2.789	2.717	2.744	2.683	2.624	2.610	2.576	2.607
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.019	0.018	0.022	0.018
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.038	0.042	0.034	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 5

Sample	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2863	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866	OF2866
Locality	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Analyses	1.7	2.1	2.2	4.1	4.3	4.6	4.7	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	3.1	3.2	3.4	3.5	4.1	4.3	4.4	6.1	6.2
SiO2	40.20	42.11	40.87	41.08	41.22	40.78	40.75	40.44	39.67	39.83	39.55	40.75	41.18	39.94	39.44	40.39	39.88	41.33	39.06	39.46	39.19	39.75	41.83
Cr2O3	0.57	0.00	0.53	0.00	0.54	0.49	0.41	0.44	0.39	0.71	0.72	0.60	0.46	0.00	0.40	0.40	0.50	0.36	0.81	0.61	0.59	0.92	0.68
Al2O3	4.27	3.93	4.21	3.93	3.66	3.84	3.59	4.67	5.31	5.09	5.13	4.41	4.47	5.17	4.92	4.70	5.28	3.93	5.48	5.74	5.79	5.17	3.92
FeO	3.56	2.77	3.21	3.36	3.11	3.00	3.46	3.05	3.42	3.29	3.30	2.87	2.77	3.19	3.15	3.17	3.24	3.00	3.76	3.35	3.47	3.20	2.74
MgO	37.04	38.43	38.30	37.96	37.62	37.84	37.14	38.64	38.44	38.59	37.15	38.59	38.37	38.73	37.97	38.39	38.26	38.47	38.15	38.78	38.51	38.22	38.53
NiO	1.85	0.00	0.65	0.75	0.76	1.16	1.15	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	0.00	0.73	0.57	0.55	0.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.49	87.25	87.79	87.08	86.90	87.11	86.50	87.23	87.24	87.51	86.51	87.21	87.25	87.03	86.61	87.62	87.70	87.86	87.27	87.94	87.55	87.26	87.71
Si	1.908	1.980	1.918	1.943	1.959	1.932	1.950	1.900	1.864	1.867	1.886	1.916	1.937	1.876	1.872	1.895	1.869	1.937	1.840	1.839	1.835	1.871	1.960
Al IV	0.092	0.020	0.082	0.057	0.041	0.068	0.050	0.100	0.136	0.133	0.114	0.084	0.063	0.124	0.129	0.105	0.131	0.063	0.161	0.161	0.165	0.129	0.040
Al VI	0.147	0.198	0.151	0.162	0.163	0.146	0.153	0.159	0.148	0.175	0.161	0.184	0.163	0.147	0.155	0.161	0.154	0.144	0.154	0.155	0.158	0.177	
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.141	0.109	0.126	0.133	0.124	0.119	0.139	0.120	0.135	0.129	0.132	0.113	0.109	0.125	0.125	0.124	0.127	0.118	0.148	0.131	0.136	0.126	0.108
Mg	2.620	2.693	2.679	2.676	2.664	2.672	2.649	2.705	2.692	2.697	2.641	2.704	2.690	2.712	2.686	2.685	2.673	2.687	2.678	2.693	2.688	2.681	2.691
Cr	0.021	0.000	0.020	0.000	0.020	0.019	0.016	0.016	0.015	0.026	0.027	0.022	0.017	0.000	0.015	0.015	0.018	0.013	0.030	0.023	0.022	0.034	0.025
Ni	0.071	0.000	0.025	0.028	0.029	0.044	0.044	0.000	0.000	0.000	0.025	0.000	0.000	0.000	0.028	0.022	0.021	0.029	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 6

Sample	OF2866	OF2866	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2874	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889
Locality	3	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	13	13	13	13	13
Analyses	6.3	8.1	1.5	1.6	3.1	3.2	3.3	3.4	4.1	4.2	4.3	6.2	6.3	7.1	7.2	8.1	8.2	8.3	1.1	1.02	1.3	1.4	1.5
SiO2	41.67	39.12	42.24	41.78	46.00	41.27	48.26	46.24	43.10	42.08	42.84	42.75	42.24	40.10	41.34	42.25	41.98	42.13	43.71	43.94	43.74	44.55	44.71
Cr2O3	0.39	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.37	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	3.94	5.34	2.70	2.72	3.48	4.94	3.45	3.34	2.77	2.53	2.77	2.69	2.78	2.99	2.82	2.84	2.90	2.97	0.83	0.77	0.84	0.57	0.72
FeO	2.50	3.56	3.45	4.21	4.83	4.99	4.46	4.03	3.05	2.96	3.26	2.87	2.97	7.50	7.50	2.98	3.46	3.25	1.87	2.13	1.97	1.97	2.68
MgO	38.73	38.41	37.05	36.60	32.18	35.47	30.04	32.01	37.84	37.70	38.22	37.97	37.56	34.16	33.50	37.90	37.36	37.43	40.65	40.89	41.18	39.56	38.79
NiO	0.00	0.00	1.07	1.61	1.14	0.67	1.19	1.22	1.04	1.18	0.99	1.02	1.06	1.97	1.87	1.13	1.03	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.23	86.89	86.51	86.92	87.64	87.33	87.41	87.53	87.80	86.44	88.08	87.29	86.61	86.72	87.49	87.10	86.73	86.49	87.06	87.73	87.73	86.65	86.89
Si	1.957	1.845	2.023	2.002	2.232	1.972	2.370	2.248	2.030	2.010	2.010	2.022	2.015	1.958	2.012	2.003	2.003	2.012	2.046	2.042	2.030	2.105	2.117
Al IV	0.043	0.155	0.000	0.000	0.000	0.028	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.042	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.175	0.142	0.152	0.154	0.199	0.250	0.200	0.192	0.154	0.142	0.153	0.150	0.156	0.172	0.162	0.159	0.163	0.167	0.046	0.042	0.046	0.032	0.040
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.098	0.140	0.138	0.169	0.196	0.199	0.183	0.164	0.120	0.118	0.128	0.114	0.119	0.306	0.305	0.118	0.138	0.130	0.073	0.083	0.077	0.078	0.106
Mg	2.712	2.701	2.645	2.614	2.328	2.526	2.199	2.319	2.657	2.684	2.672	2.676	2.670	2.486	2.430	2.678	2.657	2.664	2.835	2.833	2.848	2.786	2.737
Cr	0.015	0.017	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.018	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.041	0.062	0.045	0.026	0.047	0.048	0.039	0.045	0.037	0.039	0.041	0.077	0.073	0.043	0.040	0.027	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 7

Sample	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889	OF2889
Locality	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Analyses	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	2.1	2.2	2.3	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	4.4	5.1	5.2	5.3	5.4	6.2	6.3
SiO2	43.90	44.88	44.51	44.40	43.21	43.68	44.67	44.38	43.55	43.73	44.27	44.41	43.56	43.28	42.97	44.09	45.01	43.83	43.42	44.55	44.17	44.23	43.97
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.76	0.86	0.62	0.72	0.81	0.90	0.80	0.76	0.50	0.50	0.93	0.80	0.94	0.95	0.85	0.65	0.00	0.72	0.56	0.68	0.77	0.68	0.65
FeO	2.24	2.86	3.01	2.22	1.96	1.90	2.70	2.91	1.93	1.82	2.77	2.76	2.36	2.06	1.96	2.36	2.37	1.80	1.93	2.12	2.47	1.72	1.78
MgO	38.65	39.25	38.39	40.27	40.85	40.61	39.96	38.72	40.35	41.11	38.42	39.56	40.34	41.05	40.20	40.11	40.60	41.59	41.10	40.51	41.07	40.78	40.11
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	85.55	87.85	86.52	87.61	86.83	87.09	88.14	86.76	86.33	87.15	86.38	87.53	87.20	87.34	85.98	87.21	87.98	87.94	87.01	87.86	88.48	87.41	86.51
Si	2.105	2.101	2.120	2.072	2.025	2.044	2.079	2.105	2.056	2.041	2.109	2.082	2.040	2.017	2.036	2.068	2.093	2.026	2.030	2.072	2.038	2.062	2.074
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.043	0.048	0.035	0.040	0.045	0.050	0.044	0.043	0.028	0.028	0.052	0.044	0.052	0.052	0.048	0.036	0.000	0.039	0.031	0.037	0.042	0.037	0.036
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.090	0.112	0.120	0.087	0.077	0.074	0.105	0.115	0.076	0.071	0.110	0.108	0.092	0.080	0.078	0.093	0.092	0.070	0.075	0.083	0.095	0.067	0.070
Mg	2.762	2.739	2.726	2.802	2.853	2.832	2.772	2.737	2.840	2.860	2.728	2.765	2.816	2.851	2.839	2.803	2.815	2.865	2.864	2.808	2.825	2.834	2.820
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 8

Sample	OF2889	OF2889	OF2889	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	
Locality	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	
Analyses	6.4	6.5	6.6	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	3.2	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	5.1
SiO2	44.59	43.85	43.61	43.96	43.84	43.40	43.4	44.38	43.98	43.84	44.57	43.82	43.30	43.03	43.29	43.14	43.47	43.71	43.50	43.24	43.87	43.59	43.38
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.00	0.80	0.65	0.74	0.77	0.86	1.01	0.73	0.93	0.87	0.83	0.75	0.94	0.99	0.94	1.02	0.97	0.99	0.97	0.94	0.93	1.08	0.99
FeO	3.16	1.86	1.70	1.92	2.27	2.47	2.04	2.57	2.21	1.80	1.88	1.84	3.10	4.25	3.02	4.43	2.95	3.71	4.28	3.49	3.49	4.51	2.72
MgO	39.53	40.13	41.19	40.72	40.32	40.22	40.36	40.15	40.84	40.67	40.77	40.8	40.10	38.64	40.14	38.58	40.30	39.25	37.93	38.86	39.00	37.33	40.12
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.27	86.65	87.14	87.34	87.20	86.95	86.81	87.83	87.96	87.17	88.04	87.21	87.44	86.91	87.39	87.18	87.69	87.67	86.68	86.53	87.29	86.52	87.21
Si	2.101	2.065	2.034	2.052	2.054	2.039	2.039	2.069	2.040	2.049	2.066	2.047	2.028	2.043	2.028	2.044	2.029	2.052	2.076	2.055	2.069	2.090	2.034
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Al VI	0.000	0.045	0.036	0.041	0.043	0.047	0.056	0.040	0.051	0.048	0.045	0.041	0.052	0.055	0.052	0.057	0.053	0.055	0.055	0.053	0.052	0.061	0.055
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.124	0.073	0.066	0.075	0.089	0.097	0.080	0.100	0.086	0.070	0.073	0.072	0.122	0.169	0.118	0.175	0.115	0.146	0.171	0.139	0.138	0.181	0.107
Mg	2.775	2.817	2.864	2.833	2.815	2.816	2.826	2.791	2.824	2.833	2.816	2.840	2.799	2.733	2.802	2.724	2.803	2.747	2.698	2.753	2.742	2.668	2.804
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF CHRYSOTILE FROM TYPE 4 VEINS - 9

Sample	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	OF2892	V5	V5	V5	V5	V5
Locality	13	13	13	13	13	13	1	1	1	1	1
Analyses	5.2	5.3	5.4	5.5	6.1	6.2	3.7	3.11	4.1	4.2	4.3
SiO2	43.50	43.30	43.63	43.31	44.21	43.24	42.08	41.58	42.76	42.68	42.78
Cr2O3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al2O3	0.84	1.00	0.94	0.76	0.84	0.98	3.30	1.86	1.18	1.28	0.97
FeO	2.83	3.69	3.41	3.24	3.34	3.26	2.68	3.88	2.52	3.03	2.93
MgO	40.33	39.19	39.61	39.55	39.44	39.48	39.15	39.94	40.71	40.57	40.87
NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	87.49	87.18	87.59	86.85	87.83	86.96	87.21	87.25	87.18	87.55	87.55
Si	2.033	2.043	2.046	2.046	2.070	2.041	1.974	1.951	1.999	1.991	1.994
Al IV	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.026	0.049	0.001	0.009	0.006
Al VI	0.046	0.056	0.052	0.042	0.046	0.055	0.183	0.103	0.065	0.070	0.053
Fe3	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2	0.111	0.146	0.134	0.128	0.131	0.129	0.105	0.152	0.099	0.118	0.114
Mg	2.810	2.756	2.769	2.784	2.753	2.776	2.738	2.794	2.837	2.821	2.839
Cr	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

SEM-EDS ANALYSES OF TREMOLITE

Sample	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1	C1
Locality	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16
Analyses	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	2.2	2.3	2.13	2.14	2.15	2.18	2.22	3.2	4.6	5.1	5.2	9.3	10.6	11.1	11.2
SiO2	58.46	57.82	54.34	55.95	56.38	56.97	57.49	56.42	58.25	57.67	57.17	57.54	55.00	57.05	57.39	58.34	58.42	55.30	57.27	58.34	52.98
Al2O3	0.00	0.00	4.03	2.32	1.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73	0.00	0.00	3.01	0.83	0.65	0.00	0.00	0.84	0.00	0.00	4.88
FeO	1.38	1.61	1.30	1.08	0.89	5.09	3.24	3.51	1.60	1.36	5.20	3.86	2.14	2.63	2.52	2.79	2.73	4.14	3.93	2.16	3.48
MgO	23.94	24.06	22.82	24.05	24.02	21.01	23.08	22.98	24.13	24.08	21.77	23.57	23.54	23.98	23.84	23.01	23.51	24.60	22.89	23.63	21.60
CaO	13.93	13.98	13.84	14.49	14.18	14.21	13.86	13.20	14.38	13.88	13.62	13.31	13.28	13.55	12.95	14.54	14.10	12.52	13.63	14.19	13.75
Na2O	0.00	0.00	1.19	0.77	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.18
Total	97.72	97.47	97.53	98.64	97.65	97.27	97.67	96.09	98.37	97.73	97.76	98.28	98.09	98.04	97.34	98.68	98.76	97.41	97.72	98.32	97.89
Si	7.960	7.874	7.449	7.738	7.706	7.867	7.899	7.643	8.005	7.861	7.923	7.964	7.593	7.845	7.813	8.081	8.087	7.618	7.894	8.025	7.368
Al IV	0.000	0.000	0.551	0.262	0.239	0.000	0.000	0.000	0.000	0.118	0.000	0.000	0.407	0.135	0.104	0.000	0.000	0.136	0.000	0.000	0.632
Al VI	0.000	0.000	0.099	0.116	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.082	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.168
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.157	0.183	0.149	0.125	0.102	0.588	0.373	0.397	0.184	0.155	0.603	0.447	0.247	0.303	0.287	0.323	0.316	0.477	0.453	0.248	0.405
Mg	4.855	4.881	4.659	4.955	4.890	4.321	4.723	4.637	4.941	4.889	4.495	4.859	4.841	4.911	4.835	4.747	4.848	5.048	4.700	4.841	4.475
Ca	2.032	2.039	2.032	2.146	2.075	2.101	2.039	1.915	2.117	2.026	2.022	1.973	1.964	1.996	1.888	2.157	2.090	1.847	2.012	2.091	2.048
Na	0.000	0.000	0.316	0.206	0.185	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.299	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.318

SEM-EDS ANALYSES OF GARNET

Sample	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846	OF2846
Locality	11	11	11	11	11	11	11	11	11	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Analyses	1.1	1.2	1.3	1.10	1.11	2.1	2.2	2.3	6.6	1.1	1.2	1.4	5.1	5.2	6.1	9.1					
SiO2	33.88	3.33	33.75	33.73	34.63	34.48	35.08	33.89	34.31	36.02	36.08	35.88	35.92	35.96	36.36	35.75					
TiO2	4.57	0.41	4.15	6.66	3.68	5.38	0.98	5.10	4.47	0.00	0.43	0.00	0.73	0.00	0.00	0.00					
Cr2O3	2.56	0.30	2.32	2.92	2.89	2.55	0.00	2.73	3.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
Al2O3	0.4	0.05	0.58	0.77	0.00	0.33	0.00	0.47	0.46	0.00	0.00	0.00	0.00	0.33	0.00	0.00					
FeO	21.69	2.11	22.41	18.95	22.29	21.42	27.59	21.64	21.11	28.84	28.31	28.79	28.03	28.73	29.07	28.39					
MgO	0.58	0.05	0.56	1.01	0.43	0.74	0.00	0.71	0.54	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00					
CaO	35.89	3.50	35.33	35.66	36.04	36.13	35.81	36.07	35.49	35.71	36.11	35.81	36.04	35.61	35.38	35.95					
Total	99.57	9.77	99.10	99.69	99.96	101.03	99.46	100.61	100.37	100.57	100.93	100.48	100.72	100.63	100.81	100.09					
Si	2.787	2.793	2.789	2.767	2.839	2.796	2.886	2.760	2.805	2.929	2.922	2.919	2.917	2.920	2.951	2.918					
Ti	0.283	0.260	0.258	0.411	0.227	0.328	0.061	0.312	0.275	0.000	0.026	0.000	0.045	0.000	0.000	0.000					
Cr	0.167	0.201	0.152	0.189	0.187	0.164	0.000	0.176	0.258	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Al	0.039	0.050	0.057	0.074	0.000	0.032	0.000	0.045	0.044	0.000	0.000	0.000	0.000	0.032	0.000	0.000					
Fe3	1.492	1.482	1.549	1.300	1.528	1.453	1.898	1.474	1.443	1.961	1.918	1.959	1.903	1.951	1.973	1.938					
Fe2	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Mg	0.071	0.068	0.069	0.124	0.053	0.089	0.000	0.086	0.066	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Ca	3.163	3.146	3.128	3.134	3.166	3.139	3.156	3.147	3.109	3.111	3.134	3.122	3.135	3.098	3.076	3.144					
Grs	0.078	0.072	0.060	0.087	0.078	0.069	0.069	0.063	0.046	0.054	0.070	0.059	0.068	0.055	0.038	0.075					
Alm	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Prp	0.022	0.021	0.022	0.038	0.016	0.028	0.000	0.027	0.021	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Andr	0.692	0.692	0.727	0.599	0.712	0.675	0.902	0.684	0.682	0.946	0.918	0.941	0.911	0.945	0.962	0.925					
Uvar	0.077	0.094	0.071	0.087	0.087	0.076	0.000	0.082	0.122	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000					
Ti-Al Grt	0.131	0.121	0.121	0.189	0.106	0.152	0.029	0.145	0.130	0.000	0.013	0.000	0.021	0.000	0.000	0.000					

Appendice 2

Il Telerilevamento applicato al riconoscimento delle serpentiniti

A2.1 Introduzione

Nel corso del primo anno di dottorato si è cercato di utilizzare le immagini multispettrali da satellite per ottenere una rapida mappatura delle aree caratterizzate da affioramenti serpentinitici nelle Alpi Occidentali (e specificatamente nelle zone di interesse del progetto, cioè le valli di Susa e di Lanzo). La possibilità di riconoscere le serpentiniti tramite immagini da satellite è documentata in letteratura: la speranza era quella di ottenere dati a media e grande scala e di differenziare le serpentiniti asbestifere da quelle non asbestifere. I risultati ottenuti sono stati del tutto insoddisfacenti, per una serie di motivi che verranno specificati in seguito. In questa appendice vengono brevemente riportati i principi base del telerilevamento e le metodologie da seguire per ottenere una mappa litologica a partire da immagini satellitari; verranno quindi specificate le ragioni dell'insuccesso ottenuto, che possono essere utili ai fini di stabilire se la metodologia è applicabile o meno in altri contesti.

A2.2 I principi base del Telerilevamento

L'osservazione e l'interpretazione delle immagini satellitari per il riconoscimento delle rocce dipende dal grado di interazione tra la radiazione elettromagnetica solare e la superficie terrestre. L'energia solare incidente può essere riflessa, assorbita o trasmessa. Indicando con E_i = energia incidente, E_r = energia riflessa e E_t = energia trasmessa, si definiscono:

$$\begin{aligned}\rho &= E_r/E_i && \text{coefficiente di riflessione (riflettività)} \\ \tau &= E_t/E_i && \text{coefficiente di trasmissione (trasmissività)} \\ \alpha &= E_a/E_i && \text{coefficiente di assorbimento (assorbanza)}\end{aligned}$$

Per il principio di conservazione dell'energia, per ogni lunghezza d'onda λ , questi tre coefficienti sono legati dalla relazione:

$$\rho_\lambda + \tau_\lambda + \alpha_\lambda = 1$$

Questi tre parametri dipendono strettamente dalla natura chimico-fisica della superficie e dal suo grado di rugosità e sono tutti funzione della lunghezza d'onda λ . Nel caso in esame, verrà presa in considerazione solo quella parte di energia elettromagnetica solare che viene riflessa dalla superficie terrestre, e quindi il coefficiente di riflettività spettrale ρ .

Per ogni superficie è possibile costruire un grafico che indica la capacità di riflessione di una roccia in funzione della lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica incidente; questo grafico, caratteristico di ogni superficie, si chiama "firma" o "risposta spettrale". Nel caso dei minerali la risposta spettrale dipende sia dalla loro struttura sia dalla loro composizione. Poiché le rocce sono costituite da più minerali, la loro risposta spettrale sarà diversa in funzione della loro composizione mineralogica. Ciò significa che, almeno in teoria, a rocce diverse corrisponde una firma spettrale diversa.

A2.2.1 Gli strumenti di ripresa

I sensori utilizzati nel Telerilevamento per acquisire informazioni sulle caratteristiche delle superfici possono essere distinti in:

- sensori passivi: quando non contengono la sorgente di illuminazione;

- sensori attivi: se contengono la sorgente di illuminazione (es. radar).

La maggior parte dei satelliti usati per il Telerilevamento è costituita da sensori passivi. Ogni strumento di ripresa è caratterizzato da 4 risoluzioni:

- risoluzione SPETTRALE: minima differenza di lunghezza d'onda per la quale le misure della densità spettrale di potenza della radiazione si possono considerare indipendenti. In pratica corrisponde alla larghezza di banda, che condiziona a sua volta il numero delle bande;
- risoluzione RADIOMETRICA: minima differenza nell'intensità della radiazione che il sistema è in grado di rilevare. Condiziona il numero di livelli entro cui dividere l'intervallo dinamico del segnale;
- risoluzione TEMPORALE: frequenza con cui il sensore ripassa sulla stessa zona;
- risoluzione SPAZIALE: minima distanza tra due elementi della scena le cui radiazioni sono viste dal sistema come indipendenti. Dipende dall'IFOV (*Instantaneous Field of View*), cioè dall'apertura angolare entro cui il fotorivelatore è in grado di rivedere la radiazione incidente.

A2.2.2 Le immagini ASTER

Per questo progetto si è scelto di utilizzare le immagini ASTER (*Advanced Spaceborne Thermal and Reflection Radiometer*), prodotte da un analizzatore di immagini multispettrale avanzato. Questo tipo di satellite è collocato a bordo della piattaforma Terra, lanciata nel dicembre 1999 dalla NASA. ASTER è in grado di acquisire dati spettrali quantitativi della radiazione riflessa ed emessa dalla superficie terrestre nelle “finestre” di 0.5-2.5 e 8-12 μm , ad una risoluzione spaziale e spettrale appropriata per i diversi obiettivi scientifici. Per consentire la vasta copertura di lunghezze d'onda, dal campo del visibile a quello dell'infrarosso termico, ASTER consiste di tre differenti sotto-sistemi:

VNIR = *Visible and Near InfraRed* (3 bande, risoluzione spaziale = 15 m)

SWIR = *Short Wave InfraRed* (6 bande, risoluzione spaziale = 30 m)

TIR = *Thermal InfraRed* (5 bande, risoluzione spaziale = 90 m)

Le immagini utilizzate sono immagini di livello 1B, cioè già in parte rielaborate dal centro di acquisizione per correggere le distorsioni sistematiche legate al sistema sensore-piattaforma-Terra. Inoltre, ad esse sono già state applicate le correzioni radiometriche e geometriche. Le immagini coprono un'area di circa 60 x 60 km.

A2.3 Interpretazione delle immagini

L'elaborazione e l'interpretazione delle immagini ASTER vengono effettuate tramite il software ENVI (*Environment for Visualizing Images*). Il metodo di lavoro seguito può essere schematizzato in due fasi:

- 1) Georeferenziazione delle basi geologiche e delimitazione delle aree caratterizzate da serpentiniti affioranti (ROI = *Region Of Interest*)
- 2) Elaborazione delle immagini ASTER.

A2.3.1 Operazioni preliminari: “resampling” della bande e “contrast stretching”

Per il riconoscimento delle serpentiniti vengono generalmente utilizzate sia le bande VNIR, sia le SWIR e le TIR, caratterizzate da una diversa risoluzione spaziale. Per poter realizzare combinazioni tra bande a risoluzione spaziale diversa è necessario ridimensionare le bande (ed es. è necessario ridimensionare le bande VNIR, originariamente acquisite con 15 m di risoluzione spaziale, a 30 m, in modo da renderle compatibili con le bande SWIR). Nell'operare

questa trasformazione (comunque necessaria) si effettua anche un ricampionamento (*resampling*), cioè si modificano i valori di radianza di ogni singolo pixel, e si introducono quindi delle approssimazioni. Per limitare al minimo gli errori esistono diversi algoritmi di ricampionamento: quello più utilizzato è definito “*nearest neighbour*” (del prossimo più vicino). Con questa tecnica il valore di radianza DN(X,Y) che viene attribuito al pixel di output è il valore corrispondente al pixel che ha coordinate riga-colonna (R,C) (in valori interi) più vicine alle coordinate (X,Y) (in valori reali) ottenute dalla trasformazione. Operando in tal modo si possono produrre effetti di scalinatura o discontinuità apparenti soprattutto nella rappresentazione di elementi lineari, ma si mantengono pressoché inalterati i valori di radianza.

Un'altra operazione preliminare è rappresentata dal “*contrast stretching*”, o miglioramento del contrasto. Si tratta di una trasformazione puntuale che agisce sull'istogramma dell'immagine migliorando il contrasto.

A2.3.2 Creazione di una “*vegetation mask*”

Nella costruzione di una mappa litologica è utile isolare ed eliminare dall'immagine le zone caratterizzate da una diffusa copertura vegetale, dalle quali non è possibile ricavare nessuna informazione sul substrato. Le aree vegetate vengono convenzionalmente individuate con una combinazione in falsi colori (in cui cioè si assegna il colore rosso – R – ad una banda del vicino IR, il colore verde – G – alla banda del rosso ed il colore blu – B – alla banda del verde). Con questa combinazione (che per le immagini ASTER è R:G:B=3:2:1) la vegetazione appare rossa o rosso-bruna. Sulla base di questa combinazione di bande viene, quindi, creata una “maschera” che comprenda tutti i pixel di colore rosso: ad essa si assegna valore DN(X,Y) = 0, così che tutti i pixel rappresentanti la vegetazione diventano neri. Essi non saranno quindi presi in considerazione negli stadi successivi.

A2.3.3 Combinazione delle bande

La combinazione di bande generalmente utilizzata per evidenziare le serpentiniti è: R:G:B=4/1 : 3/1 : 12/14.

A2.4 Classificazione

Per passare dall'immagine elaborata ad una mappa tematica è necessario realizzare una classificazione del territorio analizzato. L'operazione di classificazione consiste nell'individuare, nell'immagine digitale, le classi di superfici esistenti al suolo. Le procedure analizzate sono molteplici e ciascuno utilizza un algoritmo particolare. Tra i più utilizzati è possibile citare:

- classificatore a massima verosimiglianza (*maximum likelihood*): opera assegnando ciascun pixel alla classe per cui è maggiore la probabilità condizionale, cioè un pixel viene assegnato ad una classe se ha la maggiore probabilità di appartenervi;
- classificatore a minima distanza (*minimum distance*): opera assegnando ciascun pixel alla classe per cui la distanza tra esso e la media della classe è minima;
- classificatore SAM (*Spectral Angle Mapper*): questa tecnica identifica in una scena i pixel che hanno una radianza spettrale il più simile possibile a quella di un gruppo di pixel assunto come riferimento. Dal momento che opera sulla forma delle firme spettrali e non sui valori assoluti, il classificatore SAM è meno influenzato dai fattori topografici, atmosferici e di illuminazione. In particolare, l'algoritmo SAM considera l'angolo ϑ compreso tra il vettore N-dimensionale $R = (R_1, R_2, R_3, \dots, R_N)$ associato allo spettro di radianza di riferimento (con R_i = radianza misurata nella banda $\Delta\lambda_i$; e N = numero totale di bande) e il vettore $r = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$ misurato nel pixel dell'immagine da classificare. Tanto più piccolo è l'angolo ϑ

tanto più c'è somiglianza tra lo spettro reale e quello di riferimento. I pixel per i quali l'angolo supera un valore di soglia ϑ_{\max} sono identificati come non appartenenti alla classe di materiale cui corrisponde lo spettro di riferimento.

A2.5 Risultati

Nonostante il tempo dedicato all'interpretazione delle immagini satellitari, i risultati ottenuti sono stati del tutto insoddisfacenti. Le ragioni principali che stanno alla base di questo insuccesso sono:

- 1) Copertura vegetale: tutta l'area esaminata è caratterizzata da un'estesa copertura vegetale (boschi e prati) che impedisce di ottenere informazioni sul substrato. Sulle serpentiniti non sembra crescere una vegetazione specifica, che consenta di discriminare tra aree vegetate a substrato diverso. La presenza di vegetazione limita quindi fortemente l'applicabilità del metodo nell'area di interesse.
- 2) Risoluzione: la risoluzione delle immagini ASTER è di 30 m, il che significa che un affioramento può essere identificato se le sue dimensioni sono almeno di 30 x 30 m. In realtà, un pixel isolato nell'immagine non è significativo, ma sono necessari almeno 3 x 3 pixel, corrispondenti ad un affioramento di dimensioni 90 x 90 m. Nelle zone vegetate, affioramenti non ricoperti da vegetazione di dimensioni inferiori a 90 x 90 m danno origine a pixel misti (vegetazione-roccia), difficilmente attribuibili ad una classe. Lo stesso dicasi per aree non vegetate in cui affioramenti di serpentiniti < 90 x 90 m sono a contatto con rocce diverse: anche in questo caso si originano pixel misti (roccia1-roccia2).

Lista delle abbreviazioni

a.p.f.u.	atoms per formula unit (atomi per unità di formula)
a.u.	arbitrary units (unità arbitrarie)
a_{CO_2}	CO ₂ activity (attività della CO ₂)
$a_{\text{H}_2\text{O}}$	H ₂ O activity (attività dell'H ₂ O)
ATR	Total Attenuated Reflectance (Riflettanza Totale Attenuata)
CMASH	CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O system (sistema CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O)
D.M.	Decreto Ministeriale
EDS	Energy Dispersive System (Sistema a Dispersione di Energia)
EMPA-WDS	Electron MicroProbe Analyses with Wavelength Dispersion System (Analisi in Microsonda Elettronica con Sistem a Dispersione di lunghezza d'Onda)
f_{O_2}	O ₂ fugacity (fugacità dell'O ₂)
f_{S_2}	S ₂ fugacity (fugacità dello S ₂)
FTIR	Fourier Transform InfraRed spectroscopy (spettroscopia IR in Trasformata di Fourier)
I.R.	Indice di Rilascio
IR	InfraRed spectroscopy (spettroscopia IR)
MnCFMASH+Ti	MnO-CaO-FeO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ -H ₂ O system (sistema MnO-CaO-FeO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -TiO ₂ -H ₂ O)
MO	Optical Microscopy (Microscopia Ottica)
MSH	MgO-SiO ₂ -H ₂ O system (sistema MgO-SiO ₂ -H ₂ O)
PPL (Solo pol.)	Plane Polarized Light (Solo polarizzatore)
SAED	Selected Area Electron Diffraction (pattern di diffrazione elettronica)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopio Elettronico a Scansione)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopio Elettronico in Trasmissione)
XPL (Pol. X)	Crossed Polarized Light (Polarizzatori incrociati)
XRD	X-Ray Diffraction (Diffrazione a Raggi X)
XRPD	X-Ray Powder Diffraction (Diffrazione a Raggi X per polveri)
μ -Raman	Micro-Raman spectroscopy (spettroscopia micro-Raman)

Allegati

Groppo C., Tomatis M., Turci F., Gazzano E., Ghigo D., Compagnoni R. & Fubini B., (2005) - Potential toxicity of non-regulated asbestiform minerals: balangeroite from Western Alps. Part 1, identification and characterization. *J. Toxic. Environ. Health*, 68: 1-19

Groppo C., Rinaudo C., Cairo S., Gastaldi D. & Compagnoni R. (2006) - Raman spectroscopy for a quick and reliable identification of serpentine minerals from ultramafics. *Eur. J. Mineral.* (accepted)

Groppo C. & Compagnoni R. (2005) - Ubiquitous fibrous antigorite veins from the Lanzo Ultramafic Massif, Western Alps. *In prep.*