

ISSN 1590-259





n. 59

STRUMENTAZIONI IN USO NEL CAMPO DELLA PETROLOGIA SPERIMENTALE

Valeria Misiti, Alessandro Iarocci

Direttore

Enzo Boschi

Editorial Board

Raffaele Azzaro (CT)

Sara Barsotti (PI)

Mario Castellano (NA)

Viviana Castelli (BO)

Anna Grazia Chiodetti (AC)

Rosa Anna Corsaro (CT)

Luigi Cucci (RM1)

Mauro Di Vito (NA)

Marcello Liotta (PA)

Lucia Margheriti (CNT)

Simona Masina (BO)

Nicola Pagliuca (RM1)

Salvatore Stramondo (CNT)

Andrea Tertulliani - coordinatore (RM1)

Aldo Winkler (RM2)

Gaetano Zonno (MI)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano (coordinatore)

Tel. +39 06 51860068

Fax +39 06 36915617

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860055

Fax +39 06 36915617

redazionecen@ingv.it



STRUMENTAZIONI IN USO NEL CAMPO DELLA PETROLOGIA SPERIMENTALE

APPARATA IN USE IN EXPERIMENTAL PETROLOGY

Valeria Misiti, Alessandro Iarocci

Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Roma

Indice

Introduzione	9
Abstract	9
1. Materiali di partenza	9
2. Le strumentazioni in uso nella petrologia sperimentale	10
2.1 Forni a raffreddamento immediato (QF) 2.2 Autoclavi (EHPV, IHPV)	10 12
2.3 Presse a mezzo solido (PC, MA, DAC)	13
2.3.1 Pistone cilindro 2.3.2 Pressa Multipla	14 14
2.3.3 Incudine a diamante	15
3. Applicazioni	15
3.1 Forni a raffreddamento immediato	15
3.2 Autoclavi 3.3 Pistone cilindro	16 17
3.4 Pressa Multipla	17
3.5 Cella a diamante	18
Bibliografia	18

Introduzione

Le strumentazioni utilizzate nel campo della petrologia sperimentale sono presenti in pochi laboratori nel mondo. In Italia la petrologia sperimentale è nata tra gli anni '60 e '70 vista la necessità di identificare le leggi che controllano i processi naturali.

Il principale obiettivo della petrologia sperimentale non è quello di duplicare la paragenesi esistente in un campione di roccia o di riprodurre la composizione dei minerali che la costituiscono, quanto quello di parametrizzare le variabili intensive (P-T-X) del sistema in studio. Lo strumento fondamentale per l'interpretazione e la generalizzazione dei dati sperimentali è la termodinamica, attraverso la quale è possibile valutare i bilanci energetici che regolano la stabilità delle fasi nei sistemi considerati.

Per poter parametrizzare P-T-X la petrologia sperimentale si avvale di diversi apparati tecnologici che differiscono tra loro per le diverse condizioni di lavoro e per il modo in cui tali condizioni sono raggiunte.

Il primo passo da fare in petrologia sperimentale è quello di stabilire le condizioni P-T a cui si vuole condurre un esperimento. Una volta condotto l'esperimento si ha la necessità di analizzare il prodotto ottenuto. A tal fine, la petrologia sperimentale si avvale di strumentazioni analitiche che verifichino la "bontà" del prodotto. Il più semplice e immediato controllo avviene al microscopio ottico attraverso lo studio di una sezione sottile del prodotto sperimentale. Ouesta analisi può essere seguita dalla determinazione della composizione chimica e mineralogica attraverso la microsonda elettronica (EMP) o il microscopio elettronico a scansione (SEM). Mediante strumentazioni più sofisticate, quali ad esempio l'infrarosso a trasformata di Fourier (FTIR) si ha anche la possibilità di quantificare i volatili presenti nei campioni e, con la *laser* ablation (LA-ICP-MS) gli elementi in traccia, anch'essi utili per l'analisi del prodotto. In conclusione va detto che condurre esperimenti e studiarne i risultati è faticoso, richiede molto tempo ed è anche molto costoso. Quando si intraprende uno studio di petrologia sperimentale non si può, quindi, prescindere dal seguire alcune regole fondamentali che aiutino ad evitare esperimenti "inutili": 1) avere chiaro lo scopo dell'esperimento che, in un certo senso, significa anche avere un'idea dei risultati che si otterranno ancora prima di condurre l'esperimento stesso; l'esperimento servirà quindi a descrivere quantitativamente il processo in studio; 2) studiare la letteratura esistente sull'argomento che si vuole trattare in modo da stabilire il più accuratamente possibile le condizioni al contorno (P, T, f_{02} , ecc) e individuare il materiale di partenza più idoneo; 3) controllare la precisione delle condizioni sperimentali (P e T); 4) analizzare il prodotto finale con la tecnica più adeguata.

Abstract

This guide reports the description of the experimental apparata in use in the experimental petrology along with an accurate description of some applications of these instrumentations.

After a brief introduction concerning what is the

After a brief introduction concerning what is the experimental petrology and what is used for, we provide a description of the starting materials used in this field of the Earth Sciences.

Moreover, particular attention is focused on these apparata used all around the world. We, finally, introduce some examples of different studies conducted with the different experimental equipments.

The aim of this guide is, then, to give information concerning the equipments and their potentiality.

1. Materiali di partenza

Come già detto in precedenza, lo scopo della petrologia sperimentale è quello di parametrizzare le variabili intensive (P-T-X). Per poter fare questo è necessario che i dati sperimentali siano relativi a stati di equilibrio chimico-fisico. Poiché in natura i processi che portano all'equilibrio sono piuttosto lunghi, per poter ottenere lo stesso risultato in laboratorio è necessario che il materiale utilizzato abbia un'alta reattività. A tal fine il materiale di partenza, qualunque esso sia, deve essere polverizzato finemente.

I materiali di partenza solitamente utilizzati in petrologia sperimentale sono minerali naturali o sintetici, miscele di ossidi e carbonati, vetri, gels, polveri o porzioni di roccia. La scelta del materiale dipende, ovviamente, dal tipo di esperimento che si vuole condurre. In generale il campione deve essere macinato a dimensioni di circa $60~\mu m$ al fine di aumentarne la superficie di reazione. Successivamente va miscelato accuratamente per renderlo omogeneo.

Se si utilizzano minerali naturali bisogna accertarsi, tramite analisi adeguate, che siano il più omogenei possibile. Nel caso in cui si vogliano utilizzare minerali sintetici si può partire da miscele di ossidi e raggiungere T e P rela-

tive al campo di stabilità della fase che si vuole ottenere

Le miscele di ossidi o carbonati sono materiali meno reattivi rispetto a quelli che andremo ad elencare più avanti. Vengono generalmente utilizzati in presenza di acqua, elemento catalizzatore di reazione. Le miscele di ossidi hanno il vantaggio di essere di rapida e facile preparazione.

I *gels*, al contrario, sono materiali di partenza molto reattivi. Vengono preparati a partire da reagenti (ossidi in polvere ad elevata purezza) disciolti in soluzione acida e precipitati insieme a SiO₂. Il metodo classico di preparazione dei *gels* è quello proposto da Hamilton e Henderson [1967].

La preparazione dei vetri è più semplice rispetto a quella dei *gels* anche se questi sono meno reattivi. I vetri si possono ottenere direttamente da ossidi e carbonati macinati in un mortaio di agata al fine di omogeneizzarli il più possibile. Il raffreddamento repentino della miscela fusa produrrà il vetro, il quale viene sottoposto ad almeno altri due cicli di fusione e raffreddamento per assicurarsi che il prodotto sia omogeneo.

Il tipo di esperimento che si vuole effettuare condiziona la scelta del tipo di materiale di partenza da usare. Per esperimenti in condizioni sperimentali di subsolidus, che implicano cioè la presenza di sole fasi solide nel sistema, si utilizzano generalmente i minerali che si prevede siano stabili a quelle condizioni. In questo tipo di esperimenti il raggiungimento dell'equilibrio avviene per diffusione allo stato solido e necessita quindi di tempi relativamente lunghi. Quindi in generale il materiale consigliato per questo tipo di esperimenti è quello sintetico perché più reattivo. Per studi in condizioni vicine al solidus del sistema, che implicano cioè la presenza di una fase fusa in equilibrio con le fasi solide, si utilizza polvere di roccia o una miscela sintetica di minerali, la cui composizione si avvicina a quella di subsolidus. In esperimenti in condizioni vicine al liquidus o di super liquidus, il materiale più idoneo da utilizzare è la polvere di roccia vetrificata o vetro sintetico.

Negli esperimenti che prevedono la presenza di una fase volatile, questa può essere aggiunta al materiale di partenza direttamente nel porta-campione sotto forma di fase liquida (H₂O, HF, H₂SO₄, HCl) o solida (PtO₂, ossalati, CaCO₃ o altri carbonati) prima di effettuare l'esperimento stesso. In alcuni casi particolari invece, può essere necessario effettuare un esperimento preliminare al fine di disciogliere la fase volatile nel materiale di partenza prima di effettuare l'esperimento vero e proprio.

Il materiale di partenza viene introdotto in un porta-campione costituito da capsule di metallo nobile che, nel caso in cui sia presente una fase volatile, viene accuratamente sigillato. Si utilizzano metalli nobili per due motivi principali: 1) perché il materiale di cui è fatta la capsula deve isolare il campione dal mezzo di pressione esterno, ma allo stesso tempo trasmettergli tale pressione (il metallo opportunamente trattato diventa molto malleabile quindi in grado di collassare sul campione senza rompersi); 2) i metalli nobili sono sufficientemente inerti.

2. Le strumentazioni in uso nella petrologia sperimentale

Negli ultimi cinquanta anni la tecnologia delle alte pressioni e alte temperature si è notevolmente sviluppata soprattutto per i forti interessi industriali ad essa legati. Esistono vari tipi di apparecchiature sperimentali che si distinguono in base alla loro applicazione ed al mezzo che genera la pressione. In particolare ci sono tre grandi categorie: 1) forni a raffreddamento immediato, che operano a pressione atmosferica; 2) autoclavi, in cui il mezzo di pressione è un gas; 3) presse, in cui la pressione è esercitata tramite un mezzo solido.

I forni a raffreddamento immediato, operando a pressione atmosferica, sono impiegati negli studi dei processi attivi in prossimità della superficie terrestre. Le porzioni superiori della crosta, fino ad una profondità di circa 30 km (1 GPa e 1500 °C), vengono studiate tramite autoclavi a riscaldamento esterno o interno, (il mezzo di pressione è un gas) o tramite presse a mezzo solido tipo pistone cilindro (Fig. 1). Oltre 1 GPa si utilizzano presse a mezzo solido, quali il pistone cilindro (da 0.5 a 7 GPa e fino a 2300 °C), la pressa multipla (da 1.0 a 60 GPa e fino a 2300 °C) e, infine, la cella a diamante (permette di raggiungere 300 GPa). Questi ultimi strumenti sono utilizzati per investigare la crosta profonda e il mantello (Fig. 1).

2.1 Forni a raffreddamento immediato (QF)

I forni a raffreddamento immediato del campione operano a pressione atmosferica e a temperature fino a 1800 °C. Uno dei principali vantaggi di questo tipo di strumentazione consiste nel poter utilizzare grandi quantità di campione (anche fino a qualche decina di grammo, i.e. esperimenti di reologia con viscosimetro) che possono essere raffreddati istantaneamente al termine dell'esperimento. Ciò consente, quindi, di lasciare inalterate le relazioni di fase pre-

senti alla temperatura sperimentale. Il forno, in genere a geometria verticale, consiste in una serie di tubi coassiali aperti alle due estremità e circondati da elementi riscaldanti. Il campione, inserito all'interno di capsule di metallo nobile (in numero variabile oppure in un'unica capsula di grandi dimensioni), viene collegato ad un'asta di ceramica tramite fili di platino e quindi introdotto all'interno del forno. La stessa asta serve anche da sostegno per la termocoppia di controllo della temperatura (Fig. 2). Al termine dell'esperimento, attraverso i fili di platino che sostengono il campione, viene fatta passare una

corrente elettrica la quale, provocando la fusione del metallo, farà cadere il campione al di fuori del forno in un contenitore pieno di liquido refrigerante. Un altro importante vantaggio dei forni a raffreddamento immediato è la possibilità di controllare precisamente il valore della fugacità di ossigeno. Questi forni, infatti, possono essere attrezzati con dei miscelatori di gas. Agendo semplicemente sulle proporzioni dei diversi gas della miscela circolante nel forno si possono ottenere valori di fugacità di ossigeno variabili.

Gli svantaggi nell'utilizzo di queste appa-

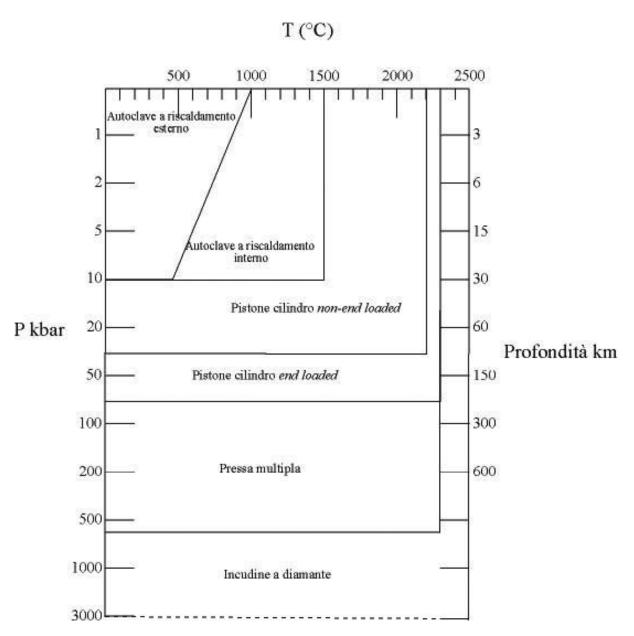


Figura 1 Rappresentazione schematica delle varie strumentazioni e le condizioni di T e P a cui operano (modificato da Holloway and Wood, 1988).

Figure 1 Sketch of the different instruments and the P-T conditions at which they work (modified from Holloway and Wood, 1988).

Forno a raffreddamento immediato

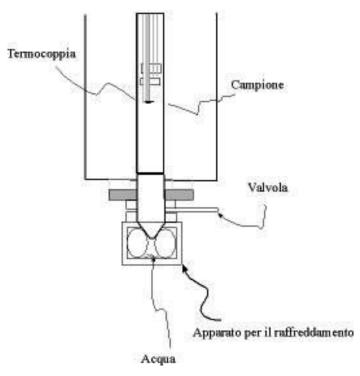


Figura 2 Esempio di forno a raffreddamento rapido (sezione longitudinale) per esperimenti a pressione atmosferica.

Figure 2 Rapid quench furnace.

recchiature sono legati alla possibile perdita di Na⁺ a temperature superiori a 1100 °C e valori di fO_2 più bassi del buffer QFM (quarzo-fayalitemagnetite), [Dolfi et al., 1997; Holloway e Wood, 1988].

Le applicazioni tipiche riguardano lo studio di sistemi vulcanici e di tutti quei sistemi per cui la presenza di una fase volatile non è determinante ai fini delle loro proprietà chimiche e fisiche.

2.2 Autoclavi (EHPV, IHPV)

Le autoclavi permettono di effettuare esperimenti ad alta pressione ed alta temperatura. In questi apparati il mezzo di pressione è rappresentato da un gas inerte (H₂O, CO₂, Ar, N, CH₄) in grado di fornire una pressione di tipo idrostatico. Il riscaldamento del gas oltre il suo punto critico provocherà la sua espansione e quindi la compressione del campione inserito nell'autoclave. Esistono due tipi di autoclavi: 1) a riscaldamento esterno (EHPV, *Externally Heated Pressure Vessel*) e 2) a riscaldamento interno (IHPV, *Internally Heated Pressure Vessel*).

L'autoclave a riscaldamento esterno (EHPV) è nata nei primi del '900 ed ha raggiunto il massimo sviluppo nel 1949 grazie a Tuttle. Le autoclavi sono costruite in acciaio inossidabile speciale. Le più comuni sono in lega di molibdeno (dette anche TZM: Ti, Zn e Mo), hanno forma cilindrica, un diametro esterno di circa 7-8 cm, una lunghezza di circa 30 cm e sono dotate di un sistema di chiusura cone-incone bloccato da un dado. L'autoclave viene inserita, per tutta la sua lunghezza tranne il sistema di chiusura (per questo motivo queste autoclavi vengono anche dette a chiusura fredda), in un forno tubolare a geometria sia orizzontale che verticale (Fig. 3). La temperatura viene controllata tramite un'opportuna calibrazione del gradiente nella fornace che contiene la bomba. Tale temperatura non è costante ma varia secondo un profilo radiale ed uno longitudinale. Il campione viene quindi posizionato in corrispondenza del punto caldo (hot spot) che si trova nel punto più lontano dal dado di chiusura freddo. Il rapid quench (raffreddamento rapido) del campione avviene estraendo l'autoclave e applicando all'autoclave stessa un getto d'aria e/o acqua in corrispondenza del campione. Questa metodologia prevede il raffreddamento di tutta l'autoclave e, quindi, non garantisce un raffreddamento immediato del campione. Recentemente, inoltre, è stata messa a punto un'autoclave tipo TZM a geometria verticale detta fast quench in cui il raffreddamento del campione si ottiene in modo veloce ed efficace semplicemente capovolgendo l'autoclave. In questo modo il campione, cadendo per gravità, in pochi secondi si viene a trovare dal punto più caldo a quello più freddo (la chiusura) dell'autoclave.

I vantaggi delle autoclavi a riscaldamento esterno sono il basso costo e la semplicità di utilizzo se confrontati con le strumentazioni che raggiungono le più alte pressioni. È inoltre una strumentazione che genera una pressione idrostatica reale e le termocoppie interne alla fornace danno misure accurate di temperatura. Gli svantaggi consistono nel fatto che lo spazio per il campione è molto limitato, infatti, non si possono introdurre più di due capsule per volta (del diametro esterno di 3 mm) e non si può lavorare contemporaneamente alle massime temperature e pressioni sopportate dalle leghe con cui l'autoclave è costruita. Le due variabili, infatti, sono inversamente proporzionali tra loro e quindi, ad esempio, con una lega TZM si possono raggiungere al massimo valori di P e T rispettivamente di 0.2 GPa e 1200 °C. Un ulteriore svantaggio, non trascurabile, consiste nel fatto che queste apparecchiature possono esplodere rappresen-



Figura 3 Esempio di autoclave a riscaldamento esterno per esperimenti a pressione fino a 0.4 GPa.

Figure 3 Externally Heated Pressure Vessel for experiments up to 0.4 GPa of pressure.

tando quindi un rischio per l'operatore.

Le applicazioni tipiche di questo tipo di autoclave sono lo studio delle relazioni di fase a media e bassa pressione in sistemi che vanno dai basalti alle rioliti e alle rocce metamorfiche di basso grado. Il rapido raffreddamento può essere utilizzato per esperimenti di cinetica quali la diffusione o la chimica delle fasi fluide.

L'autoclave a riscaldamento interno (IHPV) è una delle autoclavi più utilizzate. Opera a P e T rispettivamente fino a 1.0 GPa e 1500 °C (può raggiungere P anche di 3.0 GPa ma la normale pressione di esercizio in genere non supera mai 1.0 GPa). La prima autoclave a riscaldamento interno fu collaudata da Bridgman nel 1950. La differenza tra EHPV e IHPV risiede nel fatto che, nel secondo caso, essendo il forno posizionato all'interno dell'autoclave stessa, si possono raggiungere alte T e P contemporaneamente. L'apparato sperimentale in linea di principio è piuttosto semplice (Fig. 4): l'autoclave, in genere a geometria orizzontale o basculante, consiste in un involucro tubolare di metallo ad alta resistenza meccanica, le cui estremità sono chiuse da una serie di guarnizioni. Il forno è posto all'interno dell'autoclave e

viene sottoposto a pressione insieme al campione. Anche in questo caso il mezzo di pressione è un gas inerte (generalmente Ar) e quindi la pressione esercitata è di tipo idrostatico. La camicia dell'autoclave è raffreddata continuamente in modo da aumentarne la resistenza del metallo alla pressione interna.

I vantaggi di questa strumentazione sono molteplici: 1) applicazione di una pressione idrostatica reale, 2) un'accurata misura di pressione e temperatura, 3) un gradiente di temperatura sul campione molto basso, 4) presenza di una camera porta-campioni molto spaziosa (possono essere inserite fino a dieci capsule del diametro esterno di 3 mm), 5) possibilità di controllare la $f_{\rm O2}$ tramite una membrana di idrogeno.

Gli svantaggi risiedono nel fatto che il sistema di pressurizzazione è molto complicato e i forni sottoposti a pressione si rompono facilmente. Anche per queste apparecchiature, a causa del gas in pressione, va ricordata la loro potenziale pericolosità per l'operatore, che nel caso della IHPV è talmente elevata da richiederne la loro adeguata schermatura in camere blindate.

Questo strumento è ideale per lo studio dei processi ignei e metamorfici in condizioni crostali. È molto utilizzato, inoltre, per esperimenti di equilibrio fluido/liquido e/o fluido/cristalli.

2.3 Presse a mezzo solido (PC, MA, DAC)

Le presse a mezzo solido si utilizzano per esperimenti che richiedono pressioni di investigazione superiori a 1.0 GPa (30 km di profondità; Fig. 1). A queste pressioni, infatti, comincia ad essere troppo pericoloso utilizzare il gas come mezzo di pressione.

In queste apparecchiature la pressione è di tipo unidirezionale. Per poter trasformare la

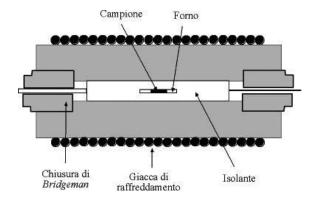


Figura 4 Esempio di autoclave a riscaldamento interno (sezione longitudinale) per esperimenti a pressioni fino a 1.0 GPa.

Figure 4 Internally Heated Pressure Vessel for experiments up to 1.0 GPa of pressure.

pressione da unidirezionale ad idrostatica si interviene sulla configurazione geometrica del mezzo di pressione e sui materiali che costituiscono il porta-campione.

Tra le strumentazioni più comuni appartenenti a questa categoria ricordiamo: il pistone cilindro (piston cylinder), la pressa multipla (multi anvil) e la cella a diamante (diamond anvil cell).

2.3.1 Pistone cilindro (PC)

Il pistone cilindro, progettato per esperimenti ad alta pressione ed alta temperatura, fu utilizzato la prima volta da Parsons [1888]. In seguito Bridgman [1940] modificò e migliorò il progetto originale e saranno poi Boyd e England [1960] ad adattare questa strumentazione alle problematiche delle Scienze della Terra. Lo sviluppo e la diffusione di questa apparecchiatura, in grado di effettuare esperimenti su minerali e rocce contemporaneamente ad alte pressioni (fino a 7.0 GPa) ed alte temperature (2000 °C e oltre), ha apportato notevoli avanzamenti nelle conoscenze petrologiche e geofisiche.

Il modello descritto da Boyd e England [1960] viene ancora preso come esempio per la costruzione dei moderni pistoni cilindro. La pressione è generata da una pompa idraulica e trasmessa al pistone che agisce sul campione tramite un altro pistone di dimensioni maggiori del primo. A causa della riduzione dell'area utile, passando da un pistone all'altro, si verifica un'amplificazione della pressione pari a $(r_g/r_p)^2$, dove r_g e r_p rappresentano rispettivamente il raggio del pistone grande e di quello piccolo. In questo modo, variando le dimensioni dei pistoni e del campione, si riescono ad ottenere diversi intervalli di pressione.

Attualmente sono in uso due tipi di pistone cilindro: 1) non end-loaded ed 2) end-loaded. Il secondo ha una pompa idraulica addizionale che permette all'autoclave di sopportare pressioni maggiori. La pressione di lavoro di un'autoclave end-loaded, infatti, può essere aumentata di circa 0.03 GPa per tonnellata di carico finale applicato. L'aumento di pressione è limitato dalla resistenza dell'acciaio con cui è costruito il piatto di pressione e, in genere, non supera i 3.0 GPa. La pressione finale di lavoro di un pistone cilindro di tipo end-loaded dipende essenzialmente dai materiali utilizzati per la sua costruzione: le massime pressioni raggiunte finora sono di 5.0-5.5 GPa.

Nel pistone cilindro tipo *non end-loaded* la massima pressione di lavoro è in genere limitata a 2.2 GPa, corrispondenti alla pressione di rottura trasversale del carburo di tungsteno,

materiale con cui è costruita la parte centrale dell'autoclave (*inner core*).

Queste strumentazioni sono di facile utilizzo e non presentano rischi per l'operatore. Alcuni svantaggi del loro utilizzo consistono ad esempio nel fatto che la preparazione del campione è laboriosa e i materiali da utilizzare sono costosi. Inoltre la quantità di campione utilizzabile è molto ridotta. In questo tipo di strumentazione la misura della pressione non è così accurata come nelle autoclavi in cui il mezzo di pressione è un gas.

Questa strumentazione è in dotazione presso il Laboratorio di Geofisica e Vulcanologia Sperimentali dell'INGV.

2.3.2 La Pressa Multipla (MA)

La pressa multipla è nata in Giappone alla fine degli anni '50 con lo scopo di produrre diamanti sintetici. Da allora lo strumento è stato molto migliorato fino ad essere utilizzato per gli studi nel campo della petrologia e della mineralogia sperimentali. Esistono vari modelli di pressa multipla: 1) ad anello; 2) tetraedrica; 3) cubica; 4) MA6/8. Le più utilizzate nel campo della petrologia sperimentale sono la MA6/8 e la pressa cubica (DIA). La MA6/8 è utilizzata per generare P≤25.0 GPa e T≤2800 °C. Lo strumento è costituito da due basi di acciaio che vengono compresse una contro l'altra per mezzo di una pressa idraulica con carico da 600 a 2000 ton. Ogni base di acciaio contiene tre pistoni (outer anvil), che costituiscono una geometria cubica all'interno della quale si dispongono otto cubi (inner anvil). Ciascuno degli otto cubi, costituiti di carburo di tungsteno (WC), hanno un vertice troncato a generare una faccia triangolare. Le otto troncature affiancate formano a loro volta uno spazio vuoto con geometria ottaedrica, in cui è posizionato il campione (Fig. 5).

Questa configurazione permette alla pressione di diventare idrostatica da unidirezionale. La cella di pressione è costituita da un ottaedro di MgO al cui interno è inserito il campione nel relativo forno (costituito da grafite o LaCrO₃). All'interno del forno sono posizionati la capsula porta-campione e la termocoppia. La pressione viene applicata tramite una pompa idraulica. L'applicazione della pressione genera una deformazione sul campione che può essere misurata tramite un trasduttore di posizione.

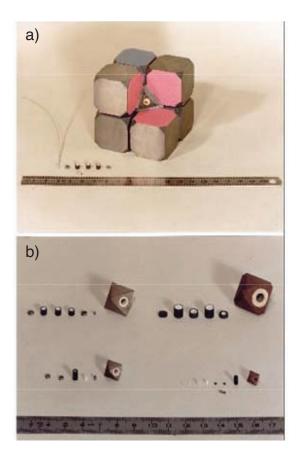


Figura 5. a) Esempio di cubi di carburo di tungsteno che generano una geometria ottaedrica all'interno della quale è posizionato il campione. In basso a sinistra, partendo da sinistra, si hanno la termocoppia, il forno, il porta-campione; b) ottaedri di diverse dimensioni con i rispettivi *assembly*. Più è piccolo l'ottaedro, e quindi il campione, più è alta la pressione che si può raggiungere con la pressa multipla.

Figure 5. a) WC cubes which produce a octahedral geometry. The sample is positioned in the middle of these 8 cubes. On the left side there are in order: thermocouple, furnace, sample holder. b) different size octahedral. The smaller is the octahedral the higher is the pressure that can be reached with the multi anvil.

2.3.3 Incudine a diamante (DAC)

L'incudine a diamante (diamond anvil cell) è una strumentazione capace di generare pressioni proporzionali a quelle del nucleo terrestre. I valori massimi di pressione e temperatura a cui opera questa strumentazione raggiungono i 200.0 GPa e 3000 °C.

Questa strumentazione è costituita essenzialmente da due diamanti, una guarnizione di metallo e due supporti in berillo (Fig. 6). Il campione viene introdotto in una guarnizione di metallo che ha due funzioni principali: 1) preve-



Figura 6. Elementi che costituiscono una cella a diamante.

Figure 6. Different parts of a diamond anvil cell.

nire la rottura del campione da parte del diamante e 2) permettere di circondare il campione con un fluido in modo da creare condizioni di pressione idrostatica. All'interno della guarnizione, insieme al campione, sono poste anche due sfere di rubino ed un cristallo di quarzo per la misura della pressione. La forza è generata da quattro viti che, quando strette, uniscono le due parti della cella. Questa forza è trasmessa alla guarnizione metallica attraverso i diamanti e, quindi, attraverso i due piatti di berillo.

I vantaggi di questa strumentazione risiedono nella possibilità di raggiungere pressioni molto alte in un apparato molto piccolo e a basso costo. La trasparenza del diamante e le sue dimensioni permettono di osservare i cambiamenti di fase che avvengono durante la corsa sperimentale.

Lo svantaggio principale è che ad alte temperature lo strumento è difficile da usare; inoltre il campione è molto piccolo e c'è un alto gradiente di pressione dal centro alla periferia del diamante.

3. Applicazioni

Nel paragrafo che segue si analizzeranno studi che sono stati svolti utilizzando le strumentazioni descritte nei paragrafi precedenti.

3.1 Forni a raffreddamento immediato

Questo tipo di strumentazione è utilizzata in generale per lo studio di equilibri di fase a pressione atmosferica ed alta temperatura. Inoltre, può essere utilizzata anche per produrre i materiali di partenza, in particolar modo vetri anidri che serviranno poi come materiali da utilizzare nelle altre strumentazioni.

Studi effettuati utilizzando questa strumentazione hanno permesso di determinare, ad esempio, l'influenza della fugacità di ossigeno sulla stabilità degli ossidi di Fe e Ti, sulle relazioni di fase e sugli equilibri liquido-minerale in sistemi come ad esempio quelli basaltici [Toplis e Carroll, 1995].

Thy et al. [2006] hanno condotto, invece, esperimenti a pressione atmosferica e fugacità di ossigeno controllata (buffer fayalite-magnetite-quarzo, QFM) al fine di modellizzare il processo di differenziazione magmatica nel complesso intrusivo di Skaergaard. Sono stati condotti, a tal proposito, una serie di esperimenti di fusione di *chilled margins* tholeiitici e dicchi ferro-basaltici associati all'intrusione che, combinati con i dati esistenti, hanno permesso di sviluppare un modello di cristallizzazione atto a stabilire la composizione del magma iniziale in condizioni di sistema aperto o chiuso.

Freda et al. [2008] hanno, invece, condotto una serie di esperimenti utilizzando un forno Deltech DT-31 dotato di una termocoppia interna di tipo R (Pt₈₇Rh₁₃-Pt) al fine di modellizzare l'effetto di P-T-H₂O-CaCO₂ sulle relazioni di fase su una composizione primitiva dei Colli Albani e sulla composizione del liquido residuale. Questi esperimenti hanno dunque permesso di stabilire quale fosse il processo di differenziazione magmatica. I campioni, inseriti in capsule di Pt sono stati scaldati fino a 1400 °C con un gradiente di 6 °C/min e lasciati a questa temperatura per circa 20 minuti e poi raffreddati con un gradiente di 600 °C/min. In questo caso gli esperimenti sono stati condotti alla fugacità dell'aria. Questi esperimenti hanno permesso di determinare le fasi in equilibrio a pressione atmosferica e temperature variabili.

3.2 Autoclavi

Sebbene le autoclavi vengano utilizzate da circa un secolo, solo recentemente hanno trovato larga applicazione nel campo della ricerca mineralogica e petrologica.

In particolare, le autoclavi a riscaldamento esterno sono state utilizzate, sin dalla loro progettazione [Morey e Fenner, 1917], per gli studi di equilibri di fase o per esperimenti di cristallizzazione. Tra queste, le più utilizzate (anche perché le più semplici da maneggiare) sono le *cold seal pressure vessel* (CSPV) o autoclavi di Tuttle.

Tramite tali autoclavi sono state studiate relazioni di fase di fonoliti e di tefri-fonoliti provenienti dalla Provincia Sud-Est dell'arcipelago Kerguelen, in un intervallo P/T di 0.1-0.5 GPa e

700-900°C a due differenti condizioni di f_{o2} . Tali esperimenti sono stati condotti al fine di mettere in luce le condizioni di differenziazione e pre-eruttive di queste composizioni. Gli esperimenti di cristallizzazione sono stati condotti mediante CSPV e IHPV (autoclave a riscaldamento interno) a varie XH_2O , in condizioni di riduzione e ossidazione. I risultati sperimentali hanno mostrato che l'arricchimento di alcali nei fusi residui, durante la fase di differenziazione delle tefri-fonoliti, è aumentato in corrispondenza del livello di f_{O2} alto [Freise et al., 2003].

L'utilizzo delle autoclavi di *Tuttle* ha inoltre permesso di effettuare studi sperimentali dei processi di coalescenza delle bolle in fusi naturali a composizione riolitica e fonolitica. Questo tipo di esperimenti è stato condotto per decompressione di fusi, saturi in acqua, a pressioni e temperature da 0.1 a 0.15 GPa e da 775 a 840 °C, in CSPV ad orientamento verticale e dotate di *rapid-quench* [Larsen et al., 2004].

Inoltre mediante tale strumentazione sono stati effettuati studi sperimentali che hanno portato alla creazione di un modello che consenta di prevedere la velocità di scambio tra ferro e idrogeno in rioliti naturali [Gaillard, 2003].

L'utilizzo delle autoclavi a riscaldamento interno (IHPV) permettono, tra le altre applicazioni, di condurre studi di viscosità e di solubilità dei volatili nei fusi silicatici nonchè l'idratazione di grandi quantità di materiale di partenza, nel caso si vogliano fare esperimenti, con altre strumentazioni, su campioni idrati.

L'idratazione dei campioni, tramite autoclave a riscaldamento interno (IHPV), prevede l'utilizzo di capsule di metallo nobile all'interno delle quali viene inserito il campione. Quest'ultimo viene idratato attraverso una microsiringa con la quantità desiderata di acqua distillata [per maggiori dettagli vedere Vetere et al., 2006a].

Una volta pronti, i campioni idratati insieme a quelli anidri, possono essere utilizzati per lo studio della reologia dei magmi e, in particolare, per lo studio della viscosità dei fusi silicati [Vetere et al., 2006a, b]. Il metodo utilizzato è quello della *falling sphere*. Tale metodo consiste nel misurare la distanza percorsa da una sfera che cade in un liquido (nel nostro caso in un fuso silicatico). Trovata questa distanza si applica la legge di Stokes da cui si ottiene il valore di viscosità del liquido in esame.

Un'altra importante applicazione è lo studio della solubilità dei volatili nei magmi. In uno studio da noi condotto è stata misurata la solubilità di H₂O e CO₂ in un sintetico analogo di una lava fono-tefritica dei Colli Albani

[Misiti et al., sottomesso]. Sono stati condotti una serie di esperimenti a contenuti variabili di H₂O e CO₂ per poter determinare il massimo contenuto di questi volatili che può essere disciolto in un magma di tale composizione. Lo studio della solubilità è un parametro importante perché la presenza dei volatili nei fusi silicatici ne determina lo stile eruttivo.

3.3 Pistone cilindro

Anche con il pistone cilindro, così come abbiamo già visto per le autoclavi, si possono condurre esperimenti di reologia, quali misure di viscosità di fusi silicatici anidri e idrati. La tecnica per la misura della viscosità è la stessa utilizzata con l'IHPV e cioè attraverso il metodo della falling sphere. Con questa strumentazione sono state fatte misure di viscosità su campioni dei Campi Flegrei ed in particolare sull'Agnano Monte Spina [Misiti et al., 2006] a pressioni più elevate rispetto a quelle dell'IHPV. Sono in atto misure di viscosità sulle pomici bionde di Stromboli (eruzione del 5 Aprile 2003) e, ancora, sono state condotte misure di viscosità su shoshoniti di Vulcanello [Vetere et al., 2007] e su andesiti dell'Unzen [Vetere et al., 2006b].

Il pistone cilindro è stato utilizzato anche per lo studio di equilibri di fase su campioni dei Colli Albani [Freda et al., 2008], per lo studio di interazione tra magmi [Perinelli et al., 2008; Mollo et al., in preparazione], per lo studio di processi di decarbonatazione [Degaan et al., 2007] e per lo studio della distribuzione di bolle e cristalli in un fuso.

In particolare, lo studio di equilibri di fase prevede di fondere il campione (arrivare quindi alla sua temperatura di *liquidus*) e poi scendere con la temperatura fino a quella di esercizio per analizzare le fasi che sono stabili alla temperatura sperimentale scelta.

Lo studio di interazione tra magmi prevede di mettere a contatto due magmi (sotto forma di polveri di roccia o di vetro precedentemente preparato) a composizione diversa (es. nephelinite e wehrlite) per studiare gli eventuali processi di metasomatismo che avvengono nel mantello litosferico. Altri studi di interazioni tra magmi sono stati fatti mettendo a contatto tra loro una granulite e un basalto per produrre dei fusi a natura ibrida, per lo studio dei processi di interazione tra magma e rocce incassanti durante i processi di *underplating*. Entrambi questi tipi di esperimenti sono condotti a T, P e tempi variabili.

Gli esperimenti di decarbonatazione consistono nell'inserire all'interno della capsu-

la, oltre alla roccia di partenza polverizzata, piccoli pezzi (di circa 10 mg ciascuno) di CaCO₃. Gli esperimenti vengono condotti alle stesse condizioni di T e P ma variando la durata, per analizzare l'interazione del carbonato con la roccia a contatto. Questo tipo di esperimenti viene effettuato per studiare magmi la cui camera magmatica si trovi a contatto con rocce carbonatiche. Durante questi stessi esperimenti si formano delle bolle la cui distribuzione, all'interno del fuso, può dare indicazioni sui tempi e modi di formazione e liberazione dei volatili dal fuso stesso.

Lo studio della distribuzione dei cristalli è stato condotto su prodotti dell'Etna col fine ultimo di ottenere, dalle tessiture dei piroclasti, informazioni quantitative sui tempi e modi di risalita dei magmi nel condotto e più in generale sulla velocità di crescita delle fasi cristalline.

Il pistone cilindro è, inoltre, largamente utilizzato per studiare il comportamento delle rocce ignee crostali durante i processi di subduzione [Patiño Douce, 2005], per studiare processi di anatessi crostale in generale [Patiño Douce e Harris, 1998] ovvero processi di fusione-disidratazione di gneiss a biotite e anfiboliti quarzifere [Patiño Douce e Beard, 1995].

3.4 Pressa multipla

Date le alte pressioni che questa strumentazione può raggiungere, essa è largamente utilizzata per lo studio del mantello. In particolare Hirose e Fei [2002] hanno condotto esperimenti di fusione parziale su peridotiti di mantello e su MORB (*mid ocean ridge basalt*) per meglio comprendere i processi di subduzione.

Tra le varie applicazioni della pressa multipla riveste notevole importanza lo studio della conducibilità elettrica dei materiali.

In particolare nei fusi silicatici la conducibilità elettrica è fortemente influenzata dalla temperatura e dalla composizione chimica. Questi possono, quindi, essere usati come importante indicatore delle condizioni dell'interno della Terra. Ad esempio, i dati ottenuti in laboratorio, se messi a confronto con quelli derivanti da osservazioni geofisiche, possono essere usati per calcolare la resistività apparente delle intrusioni magmatiche alle varie temperature e profondità.

In uno studio condotto presso il nostro laboratorio è stata misurata la conducibilità elettrica di un campione di lava fono-tefritica, (eruzione del Vesuvio del 1944) mediante spettroscopia ad impedenza complessa effettuata ad 1.0 GPa. E' stata condotta una serie di esperimenti al fine di variare il grado di fusione par-

ziale del campione e quindi determinarne gli effetti sulla conducibilità totale. I risultati ottenuti mostrano che la conducibilità totale del campione dipende dal grado di fusione, in accordo con studi precedenti su altri materiali naturali. Inoltre, fusioni effettuate con differenti livelli di fugacità di ossigeno, hanno dato come risultato valori di conducibilità molto diversi. Un primo tentativo di modello empirico della conducibilità elettrica dei fusi silicatici è stato fatto prendendo dalla letteratura dati sulle conducibilità elettriche dei fusi naturali. Tale modello, funzione della temperatura e dei parametri composizionali selezionati, è caratterizzato da tre variabili indipendenti, nella forma $\log \sigma = a + b/T + c * mol\% Fe^{3+} + d* mol\% SiO_3$. L'estrapolazione del modello alle condizioni degli esperimenti sul campione di lava del Vesuvio, comunque si riflette in grandi discrepanze, soprattutto dovute all'estrapolazione nella temperatura. Ciò suggerisce che i meccanismi della conducibilità nei fusi silicatici naturali sono fortemente legati alla temperatura. Probabilmente questo è il risultato dell'ampio assortimento di portatori di carica presenti in tali sistemi.

3.5 Cella a diamante

Questo tipo di strumentazione è utilizzata soprattutto nel campo delle scienze mineralogiche soprattutto per la possibilità di effettuare misure *in situ*.

In particolare, date le altissime pressioni che essa può raggiungere, è utilizzata per studi di cristallografia. Uno studio condotto da Bisschop e coautori [2005] ha permesso di analizzare la deformazione fragile del quarzo in presenza di H₂O.

Altri importanti esperimenti sono stati condotti al fine di analizzare la propagazione delle onde in sistemi acqua-ghiaccio [Spetzler et al., 1996].

Mediante tale strumentazione è stato anche possibile analizzare le trasformazioni di fase per effetto della pressione, come nel caso di andraditi sintetiche [Wang et al., 1999].

Bibliografia

- Akella, I., Vaidya, S.N., and Kennedy, G.C., (1969). *Melting of sodium chloride at pressures to 65 kbar*. Phys. Rev. 185, 1135-1140.
- Bisschop, J., den Brok, B., and Miletich, R. (2005). Brittle deformation of quartz in a diamond anvil cell. J. Struct. Geol. 27, 943-947.
- Bohlen, S.R., (1984) Equilibria for precise pressure

- calibration and a frictionless furnace assembly for the piston cylinder apparatus. N. Jb. Mineral. Mh, 404-412.
- Bohlen, S.R., Essene, E.J., and Boettcher, A.L., (1980). *Reinvestigation and application of olivine-quartz-orthopyroxene barometry*. Earth Planet. Sci. Lett. 47, 1-10.
- Boyd F.R., and England J.L., (1960). Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressure up to 50kilobars and temperatures up to 1750°C. J. Geoph. Res., 65, 741-748.
- Boyd, F.R., Bell, P.M., England, J.L., and Gilbert, M.C. (1967). *Pressure measurement in the single-stage apparatus*. Carnegie Inst. Washington Year Book 65, 410-414.
- Bridgman, P.W., (1940). *The measurement of hydrostatic pressure to 30000 kg/cm*². Proc. Am. Acad. Arts Sci. 74, 1-10.
- Cohen, L.N., Klement, W.Jr, and Kennedy, G.C., (1966). *Investigation of phase transformations at elevated temperatures and pressures by differential thermal analysis in piston cylinder apparatus*. J. Phys. Chem. Solids 27, 179-186.
- Deegan, F. Troll, V., Freda, C., Misiti, V., Chadwick, J. (2007). Magma-carbonate interaction processes at Merapi volcano, Indonesia: insights from High-P High-T experiments. VMSG08 Congress, 4-5 Gennaio 2008, Dublino.
- Dolfi, D., Freda, C., Puxeddu, L., and Trigila, R., (1997). *Apparecchiature e tecniche in petrologia sperimentale*. Guida Tecnica n. 5, pp. 90
- Dunn, T., (1993). *The piston-cylinder apparatus*. Short course Handbook on Experiments at High Pressure and Applications to the Earth's Mantle. Mineralogical Association of Canada, 39-94.
- Edmond, J.M., and Paterson, M.S., (1971). Strength of solid pressure media and implications for high pressure apparatus. Contrib. Mineral. Petrol. 30, 141-160.
- Freda, C., Gaeta, M., Misiti, V., Mollo, S., Dolfi, D., and Scarlato, P., (2008). *Magma-carbonate interaction: An experimental study on ultra-potassic rocks from Alban Hills (Centyral Italy)*. Lithos 101, 397-415.
- Freise, M., Holtz, F., Kopeke, J., Scoates, J., Leyrit, H. (2003). Experimental constraints on the storage conditions of phonolites from the Kerguelen Archipelago. Contrib. Mineral. Petrol. 145, 659-672.
- Gaillard, F., Schmidt, B., Mackwell, S- McCammon, C. (2003). Rate of hydrogen-iron redox exchange in silicate melts and glasses. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 2427-2441.
- Grove, T.L., (1981). Use of FePt alloys to eliminate

- the iron loss problem in 1 atmosphere gas mixing melting experiments: theoretical and practical considerations. Contrib. Mineral. Petrol. 78, 298-304.
- Hamilton, D.L., and Henderson, C.M.B., (1967). *The preparation of silicate compositions by a gelling method.* Min. Mag., 36, 832-838.
- Heydemann, P.L.M., (1967). The Bi I-II transition pressure measured with a dead-weight piston gauge. J. Appl. Phys. 38, 2640-2644.
- Hirose, K., Fei, Y. (2002). Subsolidus and melting phase relations of basaltic composition in the uppermost lower mantle. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 2099-2108.
- Holloway, J.R., and Wood, B.J., (1988). Simulating the Earth. Experimental Geochemistry. Holloway and Wood (Eds.) Unwin Hyman, Boston pp. 195.
- Holloway, J.R., Pan, V., and Gudmundsson, G., (1992). *Melting experiments in the presence of graphite: oxygen fugacity, ferric/ferrous ratio and dissolved CO*₂. Eur. J. Mineral. 4, 105-114.
- Johannes, W., and Bode, B., (1978). Loss of iron to the Pt-container in melting experiments with basalts and a method to reduce it. Contrib. Mineral. Petrol. 67, 221-225.
- Johannes, W., Bell, P.M., Boettcher, A.L., Chipman, D.W., Hays, J.F., Newton, R.C., and Seifert, F., (1971). An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration using the albite breakdown reaction. Contrib. Mineral. Petrol. 32, 24-28.
- Larsen, J.F., Denis, M.H., Gardner, J.E. (2004). Experimental study of bubble coalescence in rhyolitic and phonolitic melts. Geochim. Cosmochim. Acta 68, 333-344.
- Luth, R.W., (1993). Diamonds, eclogites, and the oxidation state of the Earth's mantle. Science 261, 66-68.
- Mirwald, P.W., and Kennedy, G.C., (1976). *Melting temperature of lead and sodium at high pressures*. J. Phys. Chem. Solids 37, 795-797.
- Misiti, V., Behrens, H., Freda, C., Vetere, F., Botcharnikov, R., and Scarlato, P. (2007). Solubility of H₂O and CO₂ in ultrapotassic melts at 1200 and 1250 °C and pressure from 50 to 500 MPa. Sottomesso a Am. Mineral..
- Misiti, V., Freda, C., Taddeucci, J., Romano, C., Scarlato, P., Longo, A., Papale, P., and Poe, B.T. (2006). *The effect of H*₂O on the viscosity of K-trachytic melts at magmatic temperatures. Chem. Geol. 235, 124-137
- Mollo, S., Misiti, V., and Dolfi, D., (2007). Basalt-crust interaction in the Aeolian Arc magmatism: experimetal time-depending generation of hybrid melts. In preparazione.

- Morey, G.W., and Fenner, C.N. (1917). *The ternary* system H_2O - K_2SiO_3 - SiO_2 . J. Am. Chem. Soc. 39, 1173-1229.
- Ohtani, E., Kumazawa, M., Kato, T., and Irifune, T., (1982). *Melting of various silicates at elevated pressures*. Adv. Earth Planet. Sci., 12, 259-270.
- Parsons, C.A., (1888). Experiments on carbon at high temperatures and under greater pressures, and in contact with other substances. Proc. Royal Soc. 44, 320-323.
- Patiño Douce, A.E. (2005) Vapor-absent melting of tonalite at 15-32 kbar. J. Petrol. 46, 275-290.
- Patiño Douce, A.E., and Beard, J.S. (1995). Dehydration-melting of biotite gneiss and quartz amphibolite from 3 to 15 kbar. J. Petrol. 36, 707-738.
- Patiño Douce, A.E., and Harris, N. (1998). Experimental constraints on Himalayan anatexis. J. Petrol. 39, 689-710.
- Perinelli C., Orlando A., Conte A.M., Armienti P., Borrini D., Faccini B., and Misiti V. (2008) Metasomatism induced by alcaline magma on upper mantle of the northern Victoria Land (Antartica): an experimental approach. Geol. Soc. London, Special Publication279-302. 293, .
- Presnall, D.C., and Gasparik, T., (1990). Melting of enstatite (MgSiO3) from 10 to 16.5 GPa and the forsterite (Mg2SiO4)-majorite (MgSiO3) eutectic at 16.5 GPa. Implications for the origin of the mantle. J. Geophys. Res. 95, 15771-15777.
- Presnall, D.C., Brenner, N.L., and O'Donnel, T.H., (1973). Drift of $Pt/Pt_{10}Rh$ and $W_3Re/W_{25}Re$ thermocouples in single stage piston-cylinder apparatus. Am. Mineral. 58, 771-777.
- Richardson, S.W., Bell, P.M., and Gilbert, M.C., (1968). *Hydrothermal study of the kyanite-sillimanite transition*. Amer. J. Sci. 266, 513-541.
- Spetzler, H., Shen, A., Chen, G., Herrmannsdoerfer, G., Schulze, H., Weigel, R. (1995). *Ultrasonic measurements in a diamond anvil cell*. Phys. Earth Planet. Inter. 98, 93-99.
- Toplis, M.J., and Carroll, M.R. (1995). An experimental study of the influence of oxygen fugacity on Fe-Ti oxide stability, phase relations, and mineral-melt equilibria in ferro-basaltic systems. J. Petrol. 36, 1137-1170.
- Vetere, F., Behrens, H., Holtz, F., and Neuville, D.R., (2006a). *Viscosity of andesitic melts new experimental data and a revised calculation model.* Chem. Geol. 228, 233-245.
- Vetere, F., Behrens, H., Schuessler, J.A., Holtz, F., Misiti, V., and Borchers, L., (2006b). *Viscosity of an andesite melts and its implica-*

- tion for magma mixing prior to Unzen 1991-1995 eruption. J. Volcanol. Geother. Res. Special Publication, in press.
- Vetere F., Behrens H., Misiti V., Ventura G., Holtz F., De Rosa R., and Deubener J., (2007). The viscosity of shoshonitic melts (Vulcanello Peninsula, Aeolian Islands, Italy): insight on the magma ascent in dikes. Chemical Geology (in press).
- Wang, Z., Yagi, T., and Kondo, T. (1999). Pressure induced transformation and amorphization in $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$: a high pressure X-ray diffraction study. J. Phys. Chem. Solids 60, 441-444.
- Williams, D.W., and Kennedy, G.C., (1969). *Melting* curve of diopside to 50 kilobars. J. Geophys. Res. 74, 4359-4366.

