

SERGIO QUARENTI

ASPETTI ATTUALI DELLA CRISTALLOGRAFIA STRUTTURALE DEI FELDSPATI

Introduzione.

Lo schema strutturale che è comune a tutti i feldspati fu determinato quasi quarant'anni or sono (Taylor, 1933; Taylor, Darbyshire e Strunz, 1934).

La struttura consiste, molto schematicamente in gruppi tetraedrici SiO_4 ed AlO_4 che sono tra di loro legati scambiandosi vicendevolmente tutti quattro i vertici. In questo modo si realizza una struttura tridimensionale di tetraedri relativamente flessibile, dove cationi grandi come K e Ba o relativamente piccoli come Na e Ca occupano una serie di cavità nella struttura stessa. In questo modo si può fare una distinzione molto generale, fra feldspati potassici e plagioclasì. Cioè feldspati potassici che presentano una struttura espansa, poichè il potassio occupa tutta la cavità dove è localizzato e plagioclasì che presentano invece una struttura compressa, poichè Na e Ca non occupano tutta la cavità dove si trovano.

Ad esempio le pertiti possono per questa via, interpretarsi come una struttura continua, per quanto riguarda l'impalcatura tridimensionale, con regioni ricche di potassio espanse e regioni ricche di sodio invece compresse.

Per quanto riguarda l'impalcatura tridimensionale di tetraedri, che possiamo dire costituisce l'ossatura della struttura dei feldspati, si dovrà premettere che poichè Al e Si hanno un potere di diffusione atomico molto simile, per determinare se una posizione strutturale sia occupata da Al o Si ovvero l'eventuale distribuzione Al, Si in una stessa posizione, dovrà essere dedotta dalle dimensioni dei tetraedri, considerando che il tetraedro AlO_4 è più grande del tetraedro SiO_4 .

La differenza è piuttosto lieve per cui è necessario disporre di accurati affinamenti tridimensionali per poter dedurre, da queste mi-

sure, l'effettiva distribuzione Al, Si nelle varie posizioni strutturali. Considerando che nelle strutture dei feldspati e di altri allumosilicati la distanza di legame Si-O è circa 1.61 Å e quella Al-O è di circa 1.75 Å è stato tracciato un grafico (Smith, 1954; Jones, 1968; Ribbe e Gibbs, 1969) con il quale si può ricavare dalla media delle distanze T-O in un gruppo tetraedrico l'effettiva distribuzione Al, Si.

I feldspati potassici.

Esistono attualmente accurate analisi strutturali di tre sanidini (Cole et al., 1949; Ribbe, 1963; Onorato et al., 1963), di un ortoclasio (Jones e Taylor, 1961; Colville e Ribbe, 1968), di una adularia (Colville e Ribbe, 1968), di un microclino intermedio (Bailey e Taylor, 1955), e di due microclini massimi (Brown e Bailey, 1964; Finney e Bailey, 1964). La cella del feldspato potassico contiene idealmente 4 unità di formula $K Al Si_3 O_8$, benchè in tutti i campioni naturali un poco di K sia sostituito dal Na.

Sanidino.

La simmetria è $C2/m$, l'unità di cella contiene 16 gruppi tetraedrici 4 Al e 12 Si che sono localizzati a 8 a 8 in due insiemi cristallograficamente equivalenti. L'unità assimetrica infatti presenta due atomi tetradrici T_1 e T_2 , un ossigeno O_{A1} sull'asse binaria, un ossigeno O_{A2} sul piano di simmetria e altri tre ossigeni O_B O_C e O_D in posizione generale, il potassio è sul piano di simmetria.

Nei sanidini analizzati si è visto che i due gruppi tetraedrici T_1 e T_2 hanno dimensioni praticamente identiche sia se si considerano le medie delle distanze T-O che le medie delle distanze O-O. Ciascuna posizione reticolare è perciò occupata da 1/4 di Al e 3/4 di Si con una distribuzione Al-Si completamente disordinata.

Ortoclasio e Adularia.

Le strutture cristalline dell'ortoclasio (Spencer *C*) e della adularia (Spencer *B*) sono state oggetto di affinamenti piuttosto accurati (Colville e Ribbe, 1968). In questi affinamenti fu assunto che adularia ed ortoclasio avessero simmetria monoclina con gruppo spaziale $C2/m$

come il sanidino. In verità la simmetria è inferiore e ciò è messo in evidenza sia dalle sfumature presenti nei riflessi con $h+k=2n$ sia dalla presenza di riflessi, pur molto deboli e sfumati, con $h+k=2n+1$ allungati parallelamente a b^* .

L'ortoclasio e l'adularia analizzati presentano infatti una struttura a domini i quali hanno dimensioni dell'ordine di grandezza dell'unità di cella. Ciascun dominio presenta simmetria triclina che dovrebbe essere dovuta ad un certo grado di ordine nella distribuzione Al, Si. Questi domini nucleano in quattro differenti orientazioni e se fossero sufficientemente grandi dovrebbero assumere l'orientazione di un geminato albite e periclino. Laves infatti considera la struttura a domini di questo tipo, come una geminazione submicroscopica in scala di cella elementare; non si tratta però di una geminazione nel vero senso della parola poichè, in questo caso, i domini triclinali sarebbero separati da regioni monocline, ma è certo che se l'ordinamento Al, Si dovesse continuare si formerebbero dei nuclei di un vero geminato albite e periclino che darebbero luogo ad una normale geminazione a graticcio tipica del microclino.

Recentemente McConnell (1965), usando un microscopio elettronico a contrasto di fase (electron diffraction contrast) ha osservato direttamente una tessitura a domini in un'adularia otticamente monoclina.

L'ortoclasio e l'adularia strutturalmente analizzati hanno purtuttavia una struttura media monoclina, cioè le loro proprietà ottiche, morfologiche così come le loro dimensioni di cella indicano che la distribuzione Al, Si rispetta in media la simmetria monoclina, cioè per ogni dominio orientato a sinistra ce n'è uno orientato a destra.

I risultati degli affinamenti rappresentano perciò una struttura media. Per entrambe le strutture si è notato che effettivamente la distribuzione Al, Si non è completamente disordinata come nel sanidino.

Infatti nei due tetraedri non simmetricamente equivalenti si è potuto determinare rispettivamente un contenuto di 0,35 Al e 0,75 Al per l'ortoclasio e 0,39 Al e 0,11 Al per l'adularia.

Si può perciò concludere che ortoclasio ed adularia rappresentano due strutture parzialmente ordinate dove il grado di ordine sembra essere maggiore per l'adularia che non per l'ortoclasio, non si può comunque escludere che si possano trovare altri gradi di ordine Al/Si in differenti ortoclasii ed in differenti adularie.

Microclino.

La simmetria del microclino è decisamente triclinica, per il gruppo spaziale è stata scelta una cella a basi centrate che non sarebbe compatibile con la simmetria triclinica.

Tale scelta fu fatta per poter avere un conveniente confronto con i feldspati monoclini. Questa orientazione viene mantenuta anche per tutti gli altri feldspati. Il gruppo spaziale allora è $C\bar{1}$. Con questa simmetria è possibile distinguere nella struttura quattro gruppi tetraedrici simmetricamente indipendenti mentre nessun atomo si trova in posizione speciale. I quattro atomi tetraedrici vengono distinti secondo la nomenclatura della Megaw (1956) in $T_1(O)$, $T_1(m)$, $T_2(O)$, $T_2(m)$.

Sono stati sinora analizzati un microclino intermedio (cioè a triclinicità intermedia) e due microclini massimi. Il microclino intermedio presenta un parziale ordine Al, Si, mentre nel microclino massimo si ha un quasi completo ordine con un'elevata concentrazione di Al in $T_1(O)$.

Da quanto si vede in Tabella I si può dire che dal sanidino al microclino massimo il processo di ordinamento consiste inizialmente con l'allontanamento dell'alluminio che si trova in $T_2(O)$ e $T_2(m)$ e successivamente anche di quello di $T_1(m)$, ed un progressivo arricchimento di Al in $T_1(O)$, nell'anortoclasio che appare monoclinio $T_1(O)$ e $T_1(m)$ sono equivalenti ed hanno un lieve contenuto in Al. A mano a mano l'alluminio si concentra in $T_1(O)$ la struttura aumenta la sua triclinicità raggiungendo il massimo grado tutto, o quasi, l'alluminio viene a trovarsi in $T_1(O)$ (microclino massimo).

Per tutti i feldspati potassici il potassio coordina 9 atomi di ossigeno con distanze di legami che vanno da un minimo di 2,65 Å ad un massimo di 3,3 Å, in particolare la distanza $K-OA_2$ è sempre la più corta. Anche l'anisotropia dell'agitazione termica che il potassio presenta è molto simile in tutte le strutture dei relativi feldspati sinora studiati. Tale anisotropia si presenta come un ellissoide a tre assi a forma di disco leggermente schiacciato con due assi lunghi, quasi eguali, ed uno più corto che è sempre parallelo, o quasi, alla direzione di a^* . Questa anisotropia può essere facilmente spiegata come agitazione termica in un gruppo di coordinazione molto irregolare.

TABELLA I.
Grado di ordine Al-Si nei feldspati potassici.

	<i>Microclino massimo</i>		<i>Microclino intermedio</i>	
	media T-O	%Al	media T-O	%Al
T ₁ (O)	1.741 Å	0.94	1.700 Å	0.64
T ₁ (m)	1.614	0.03	1.645	0.25
T ₂ (O)	1.611	0.01	1.614	0.03
T ₂ (m)	1.612	0.02	1.611	0.01
Al		1.00		0.93
Grado di ordine (*)		92%		61%

	<i>Ortoclasio</i>		<i>Sanidino</i>	
	media T-O	%Al	media T-O	%Al
T ₁ (O)	1.652 Å	0.30 × 2	1.642 Å	0.23 × 2
T ₁ (m)				
T ₂ (O)	1.633	0.17 × 2	1.642	0.23 × 2
T ₂ (m)				
Al		0.94		0.92
Grado di ordine (*)		19%		0%

(*) Usando l'equazione di MacKenzie e Smith (1961) con Σ Al normalizzata a 1.00.

Albite.

Sono state eseguite accurate analisi strutturali tridimensionali di un'albite di bassa ed una di alta temperatura (Ribbe et al., 1969).

L'albite di bassa temperatura presenta una distribuzione Al, Si oltremodo ordinata con una quasi completa concentrazione di Al in T₁(O).

L'albite di alta temperatura invece presenta una distribuzione completamente disordinata di Al, Si. Si può dire che per quanto riguarda la distribuzione Al, Si, l'albite di bassa è analoga al microclino e l'albite di alta temperatura è analoga al sanidino.

Un aspetto molto interessante delle strutture dell'albite è il carattere marcatamente anisotropo dell'atomo di sodio che si presenta fortemente allungato in entrambe le strutture, ma in modo particolare nell'albite di alta temperatura.

L'anisotropia dell'atomo di sodio nell'albite potrebbe essere interpretata semplicemente in termini di tempo medio di una vera e propria anisotropia dell'agitazione termica che l'atomo di sodio possiede nella cavità circondata dagli atomi di ossigeno. Sembra però poco realistico che tale semplice interpretazione possa spiegare l'ampia anisotropia che il sodio presenta nell'albite di alta temperatura. Un'altra interpretazione più probabile è che in differenti unità di cella prese a caso l'atomo di Na possa essere localizzato in differenti punti nella stessa cavità, cavità che infatti non può essere interamente riempita dell'atomo di Na che è in realtà troppo piccolo. Secondo questa interpretazione, l'allungamento apparente dell'atomo di sodio rappresenta invece uno spazio medio. Una terza possibilità è che questo spazio medio sia la convergenza di casuali slittamenti di una struttura perfettamente regolare con una più grande unità di cella, nella quale un limitato numero di differenti posizioni sono occupate in modo periodico nello stesso dominio, in questo caso i domini dovrebbero essere piuttosto piccoli e limitati da salti di struttura casuali. Queste due ultime interpretazioni hanno in comune però che l'anisotropia del Na rappresenti uno « spazio medio » e non un « tempo medio ».

Ritenendo più reale questa interpretazione di spazio medio occupato dal sodio nelle albite, le strutture relative sono state affinate adottando il cosiddetto modello dell'atomo diviso, cioè il singolo atomo di sodio è stato rimpiazzato da due mezzi atomi ciascuno con un proprio fattore termico isotropo e separati da una conveniente distanza lungo la direzione del massimo allungamento dell'ellissoidico anisotropo atomo singolo. Con questo modello l'anisotropia può essere valutata direttamente dalla misura della separazione dei due mezzi atomi.

Nell'albite di bassa la separazione misurata è di 0,36 Å, tale separazione però non può dare origine ad alcuna significativa differenza fra le intensità dei riflessi calcolati con il modello dell'atomo diviso o con il modello classico che considera la vibrazione termico anisotropa.

Per l'albite di alta temperatura invece la separazione misurata è di 0,61 Å che comporta delle significative differenze fra i due modelli

assunti e si è notato un sensibile miglioramento del fattore di attendibilità per il modello dell'atomo diviso, anzi la migliore soluzione si trova dividendo l'atomo di sodio in 4/4.

Sembra perciò altamente probabile, anche per considerazioni che si possono fare sull'anisotropia degli atomi di ossigeno e di quelli tetraedrici, che la anisotropia dell'atomo di sodio nell'albite di alta temperatura rappresenti lo spazio medio occupato dall'atomo stesso.

Sembra provato invece che per l'albite di bassa temperatura l'anisotropia del sodio sia dovuta ad una vera e propria anisotropia dell'agitazione termica. Studi strutturali fatti a varie temperature -180° 20° 300° e 600°C (Quareni e Taylor, 1971) hanno messo in luce che, adottando il modello dell'atomo diviso in due, la separazione dei due mezzi atomi aumenta all'aumentare della temperatura, questo fatto rende piuttosto evidente che l'anisotropia del sodio nell'albite di bassa temperatura rappresenti una vera anisotropia della vibrazione termica che aumenta all'aumentare della temperatura.

Inoltre se si assume che la variazione con la temperatura dei fattori termici isotropi B di ciascuna specie di atomi sia lineare nell'albite come lo è, per determinate condizioni, nelle strutture semplici, potremo estrapolare i valori di B alla temperatura dello zero assoluto. Orbene, per atomi che occupino una ben precisa posizione nella struttura i valori di B allo zero assoluto devono essere uguali a zero poichè a tale temperatura l'agitazione termica è ovviamente nulla. Se invece per qualche atomo si estrapola a $T = 0$ un valore di $B > 0$, si dovrà assumere che l'effettivo fattore di temperatura rappresenti non solo la vera agitazione termica, ma una certa diffusione nella posizione dell'atomo dovuta ad un disordine spaziale.

Se si osserva il diagramma di fig. 1 dove i valori di B sono riportati contro la temperatura assoluta, si nota una certa variazione lineare nell'intervallo $-180^{\circ} + 300^{\circ}\text{C}$ così che si può ritenere plausibile la estrapolazione dei valori di B a $T = 0$. Per sodio, alluminio e silicio si estrapolano valori prossimi a zero, mentre per gli ossigeni il valore è sensibilmente > 0 . Questo differente comportamento fra Na Al e Si da una parte e O dall'altra, può essere preso a favore di un modello in cui la posizione del Na è unica e ben definita, così come lo sono le posizioni dell'Al e del Si ai centri dei loro tetraedri. Perciò la pur ampia anisotropia del sodio dovrà essere dovuta semplicemente ad anisotropia della vibrazione termica. Mentre invece gli atomi di os-

sigeno mostrano un effettivo disordine di posizione che può essere dovuto alla differenza di distanza di legame Si-O e Al-O ed ad un incompleto ordine Si, Al.

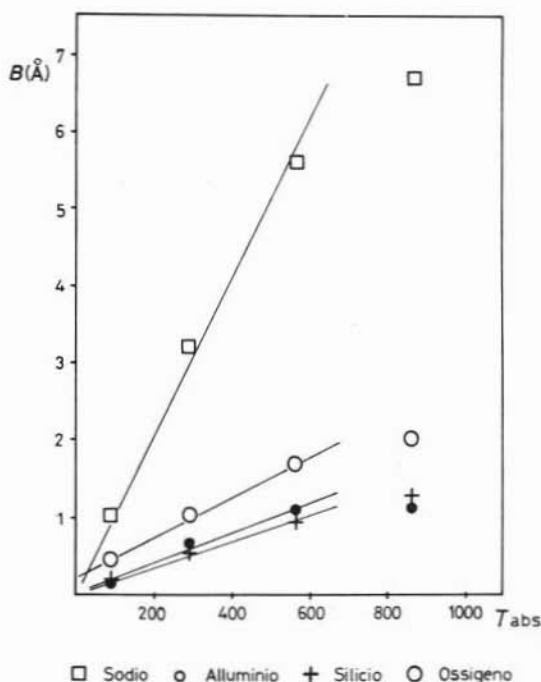


Fig. 1.

Anortoclasio.

Per completare il quadro dei feldspati alcalini rimane da citare la struttura di un anortoclasio naturale 30% Or della serie alta albite-alto sanidino (De Pieri e Quareni, 1970). E' interessante far notare che si tratta della prima segnalazione di feldspati alcalini naturali appartenenti a tale serie, alla quale invece notoriamente appartengono i feldspati alcalini sintetici.

La distribuzione Al-Si dedotta dalla media delle distanze T-O è altamente disordinata e perfettamente analoga a quella riscontrata per l'albite di alta temperatura.

In entrambi i casi si nota che il tetraedro $T_1(O)$ è leggermente più grande degli altri. Ciò, nel caso dell'albite, potrebbe essere imputato ad un incompleto disordine nella distribuzione Al-Si ottenuta in laboratorio per prolungato riscaldamento dell'originaria albite di bassa temperatura, nel caso dell'anortoclasio invece si potrebbe pensare ad un lieve parziale ordine che si è prodotto nel pur rapido raffreddamento che questo cristallo ha subito nella matrice filoniana dalla quale fu estratto. Questo fenomeno però può essere più verosimilmente spiegato in termini di locali e periodiche tensioni, che possono verificarsi nella impalcatura tridimensionale dei tetraedri in una struttura perfettamente disordinata. Ritenendo valida questa ipotesi si spiega perchè durante il processo di ordinamento gli atomi di Al vadano a concentrarsi proprio in $T_1(O)$, già predisposto nella struttura ad accogliere l'alluminio che ha dimensioni più grandi del silicio.

L'anisotropia dell'atomo Na/K nell'anortoclasio, che per quanto riguarda l'impalcatura tetraedrica è praticamente identica a quella dell'albite di alta temperatura, presenta valori dello spostamento quadratico medio che corrispondono a quelli dell'albite di bassa temperatura. Sembrerebbe perciò logico pensare che questa anisotropia sia dovuta alla vibrazione termica in analogia a quanto osservato per l'albite di bassa temperatura.

Se consideriamo invece la diversa anisotropia presentata dal sodio e dal potassio nei rispettivi feldspati si può arrivare ad una diversa conclusione.

Come si è detto l'anisotropia del potassio presenta una forma molto vicina ad un elissoide di rotazione lievemente schiacciata con l'asse minore prossima alla direzione di a^* . L'anisotropia del sodio invece appare come un elissoide fortemente allungato con l'asse maggiore quasi parallela al piano $b\ c$ ed inclinato sull'asse c di circa 45° .

Nella struttura dell'anortoclasio l'anisotropia di Na/K dovrebbe rappresentare la risultante del diverso comportamento di potassio e sodio nei relativi feldspati.

La struttura è stata perciò affinata assegnando al sodio ed al potassio fattori di diffusione atomica individuali ed attribuendo al potassio fattori termici anisotropi analoghi a quelli del potassio nell'adularia. In questo modo l'affinamento porta i fattori anisotropi per il sodio molto prossimi a quelli dell'albite di alta temperatura. Questo risultato sembra perciò avvalorare l'ipotesi che l'anisotropia risultante

di Na/K nell'anortoclasio possa essere spiegata in termini di spazio medio: cioè il potassio, in considerazione delle sue dimensioni, dovrebbe occupare tutta la cavità nella quale si trova, mentre il sodio, di dimensioni sensibilmente più piccole, avrebbe la possibilità di occupare diverse posizioni nelle differenti unità di cella.

Feldspati di Calcio.

L'anortite $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ cristallizza nella classe pinacoidale come un comune feldspato, ma la sua cella è primitiva con l'asse c di circa 14 Å, mentre per l'albite la cella è a facce centrate su C con un c_0 di circa 7 Å. Nello spazio reciproco l'anortite ha quindi il quadruplo dei nodi reticolari che possiede l'albite, che sono classificati per convenienza nel modo seguente:

Tipo a	$h + k$ pari	l pari
b	$h + k$ disp.	l dispari
c	$h + k$ pari	l dispari
d	$h + k$ disp.	l pari

Nell'albite sono presenti solamente le riflessioni di tipo a . I restanti riflessi che compaiono per differenze fra le subcelle, sono nell'anortite tutti molto deboli, il che indica che le differenze devono essere molto lievi. L'affinamento di questa struttura è stato effettuato in due stadi (Megaw et al., 1962). Una sintesi usando solamente i riflessi principali (tipo a) dà picchi allungati o coppie di picchi il cui centro di gravità definisce la struttura media. Nelle differenti subcelle, gli atomi hanno spostamenti dalla posizione media la cui grandezza e direzione sono date dall'allungamento stesso dei picchi. Poichè il calcio presentava un picco particolarmente allungato fu usato il metodo dell'atomo pesante per determinare i segni dei riflessi differenza. Nel primo stadio furono usati i riflessi differenza di tipo c ($h + k$ pari l dispari) e fu ottenuta una struttura approssimata secondo un reticolo a facce centrate su C , successivamente usando anche i riflessi b e d fu ottenuta la vera struttura primitiva.

La cella contiene 32 atomi tetraedrici a due a due legati dal centro di simmetria, vi sono quindi 16 gruppi tetraedrici indipendenti: 8 più piccoli e 8 più grandi. I valori medi delle distanze di legame T-O

sono circa $1.62 \text{ \AA}$ per un gruppo ed $1.74 \text{ \AA}$ per il secondo, il primo valore $1.62 \text{ \AA}$ corrisponde quasi perfettamente alla distanza Si-O, il secondo $1.74 \text{ \AA}$ a quella Al-O. Il che significa che la distribuzione Al/Si è perfettamente ordinata ed i tetraedri SiO_4 ed AlO_4 si alternano così che ciascun atomo di ossigeno è legato da un Si e da un Al cioè l'ossigeno fa sempre ponte fra un Si ed un Al.

La fig. 2 mostra una parte schematizzata della struttura dell'anortite proiettata su (010). Le subcelle P e S hanno una identica sistemazione degli atomi Si ed Al che però hanno coordinate atomiche sensibilmente differenti, (la forma dell'anello è infatti piuttosto diversa). D'altro canto P e Q hanno un'opposta sistemazione di Al e Si mentre invece hanno una forma geometrica abbastanza simile. Sembra perciò che vi sia qualche cosa che determina la forma geometrica dell'impalcatura tetraedrica che è più importante della distribuzione Al/Si.

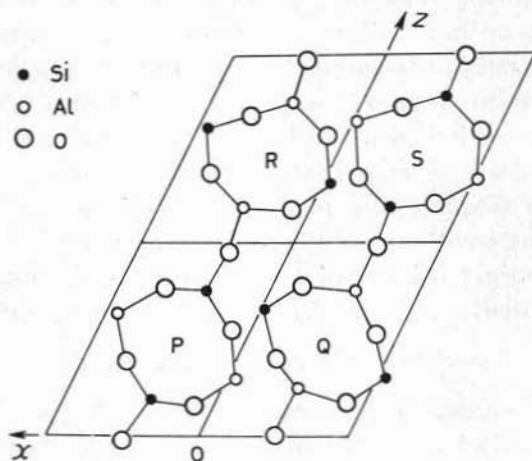


Fig. 2.

Corrispondentemente, dei 4 atomi di calcio indipendenti uno per ciascuna subcella con coordinazione 6 o 7, due, correlati (non esattamente) dalla traslazione del reticolo a facce centrate su C (P, Q; R, S), hanno angoli e distanze di legame molto simili, mentre quelli correlati (non esattamente) dal reticolo a corpo centrato, ovvero dal raddoppio dell'asse c , hanno angoli e distanze di legame marcatamente differenti. Non è stato notato alcun disordine nelle posizioni degli

atomi di calcio. Le distorsioni degli angoli e delle distanze di legame nei vari tetraedri dell'anortite sono molto simili a quelle riscontrate in tutti gli altri feldspati. Queste distorsioni sembrano essere indipendenti dal rapporto Al/Si, dalla simmetria e dall'ordine-disordine Al/Si. Le entità delle distorsioni, però non il loro segno inteso come deviazione del valore ideale di ciascun tetraedro: positivo quando la distanza è maggiore del valore ideale o quando l'angolo è maggiore del valore ideale 108° , variano sensibilmente al variare della carica del catione K, Na o Ca o Ba piuttosto che al variare delle dimensioni del catione stesso.

Bitownite.

La bitownite che era stata classificata strutturalmente come anortite a corpo centrato presenta forti analogie con la struttura dell'anortite primitiva. L'assenza sistematica dei riflessi con $h + k + l$ dispari fecero dedurre che il reticolo fosse a corpo centrato. La struttura è stata infatti risolta su questa base (Fleet et al., 1966). Le mappe però della densità elettronica mostrano picchi fortemente allungati o sdoppiati in corrispondenza dell'atomo calcio-sodio, così, sebbene con minore evidenza, si presentano gli atomi tetraedrici e gli ossigeni. Questo risultato si spiega solo ammettendo che in dettaglio la bitownite presenta una struttura primitiva come l'anortite.

L'assenza dei riflessi c e d può essere spiegata dalla presenza di domini fuori fase. Considerando infatti due configurazioni x e y con strutture identiche ma con origini slittate di $\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2}\right)$ e se il cristallo consiste in una giustapposizione di piccoli domini delle due configurazioni che diffondono coerentemente, i riflessi con $h + k + l$ dispari dovranno essere sfasati o addirittura inosservabili mentre i riflessi con $h + k + l$ pari rimarranno netti.

Una tessitura a domini fuori fase può perciò ragionevolmente spiegare l'apparizione di un reticolo a corpo centrato al posto di un reticolo primitivo. Questa spiegazione dell'assenza dei riflessi c e d nella bitownite è convalidata anche dall'esistenza di quelle che sono state chiamate anortiti transizionali di composizione fra An_{100} e An_{80} . Queste sono caratterizzate da diffusi riflessi tipo c e diffusi o assenti riflessi d . In alcuni casi il grado di diffusione viene attribuito allo « stato termico » quando la diffusione può essere ridotta mediante

un opportuno trattamento termico (lento raffreddamento), in altri casi nei quali qualunque trattamento termico può solamente aumentare la diffusione, questa dipende dalla composizione e aumenta con il contenuto in albite. Queste variazioni nella diffusione dei riflessi possono essere spiegate ammettendo la stessa (o quasi) struttura primitiva dell'intero intervallo di composizione, con un cambiamento nella concentrazione dei confini di antifase.

Plagioclasì.

Le strutture dei plagioclasì sinora analizzate, oltre la bitownite che abbiamo ora visto, sono un oligoclasio di bassa temperatura ed una andesina di alta temperatura; di queste due strutture si conoscono però solamente dei risultati parziali essendo tuttora in corso di studio, in vari laboratori, unitamente ad altri plagioclasì.

Dell'oligoclasio è stato fatto un accurato affinamento tridimensionale (Phillips e Ribbe, 1969) dove però sono state ignorate quelle che vengono chiamate le « non Bragg reflections » tipo e che appaiono sfumate sui fotogrammi. Si è notato un parziale ordine Al/Si con un contenuto in Al di 0.65 in T_1O , 0.18 in $T_1(m)$, 0.21 in T_2O e di 0.19 in $T_2(m)$. Notevole è l'anisotropia che è apparsa simile a quella dell'albite di alta temperatura. La separazione infatti dei due mezzi atomi è di 0.53 Å. Molto sensibile è pure l'anisotropia di tutti gli altri atomi. Il fattore di attendibilità R infatti da un valore di 11 per fattori termici isotopi si è abbassato a 6.9 introducendo fattori termici anisotropi. Tutto ciò fa pensare che anche in questo caso si tratti di una struttura analoga a quella riscontrata per l'albite di alta temperatura.

Dell'andesina An_{48} di alta temperatura si conoscono i risultati di un'indagine bidimensionale (Kempster, 1957). E' stato fatto però anche uno studio tridimensionale i cui risultati non sono ancora pubblicati (Hall, comunicazione privata). La distribuzione Al, Si è parzialmente disordinata con una maggiore concentrazione di Al nel tetraedro T_1O con un 50% Al, mentre nei rimanenti tre tetraedri il contenuto di Al è circa 0.25 come nell'albite di alta temperatura.

Sembra infatti che nei plagioclasì di alta temperatura vi sia una distribuzione Al, Si analoga all'albite di alta temperatura con 0.25 Al in ciascun tetraedro dove però l'alluminio che c'è in più, dovuto al rapporto Al/Si maggiore di 1 a 3, si va a concentrare in T_1O .

Il catione Na/Ca presenta un'eccezionale anisotropia che non può assolutamente essere spiegata in termini di semplice agitazione termica. E' stato perciò applicato il modello dell'atomo diviso in 4/4 e si è notato che l'atomo va ad occupare le quattro posizioni che corrispondono a quelle che i 4 atomi di calcio occupano nella struttura dell'anortite primitiva. Sembra perciò altamente probabile che la vera struttura dell'andesina sia analoga a quella dell'anortite primitiva e che la tessitura a domini di antifase non permetta di osservare i riflessi *b*, *c* e *d*. L'affinamento della struttura basata perciò sui soli riflessi principali permette solamente di osservare una struttura media e non quella reale.

BIBLIOGRAFIA

- BAILEY S. W. e TAYLOR W. H., 1955 - *The structure of a triclinic potassium feldspar*. Acta Cryst., 8, 621-632.
- BROWN B. E. e BAILEY S. W., 1964 - *The structure of maximum microcline*. Acta Cryst., 17, 1391-1400.
- COLE W. F., SORUM H. e KENNARD O., 1949 - *The crystal structures of orthoclase and sanidinised orthoclase*. Acta Cryst., 2, 280-289.
- COLVILLE A. A. e RIBBE P. H., 1968 - *The crystal structure of an adularia and a refinement of the structure of orthoclase*. Amer. Min., 53, 25-37.
- DE PIERI R. e QUARENI S., 1970 - *La struttura cristallina di un anortoclasio*. C.N.R., Ist. di Miner. e Petr. Univ. Padova.
- FLEET S. G., CHANDRASEKHAR S. e MEGAW H. D., 1966 - *The structure of bitownite (Body-centred anorthite)*. Acta Cryst., 21, 782-801.
- FINNEY J. J. e BAILEY S. W., 1964 - *Crystal structure of an authigenic maximum microcline*. Zeits. Krist., 119, 413-436.
- JONES J. B., 1968 - *Al-O and Si-O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures*. Acta Cryst., B 24, 355-358.
- JONES J. B. e TAYLOR W. H., 1961 - *The structure of orthoclase*. Acta Cryst., 14, 443-456.
- KEMPSTER C. J. E., 1957 - *The structure of two feldspars*. Ph. D. Thesis, Cambridge.
- MCCONNEL J. D. C., 1965 - *Electron optical study of effects associated with partial inversion in a silicate phase*. Phil. Mag., 11, 1289-1301.
- MEGAW H. D., 1956 - *Notation for feldspar structures*. Acta Cryst., 9, 1-56.
- MEGAW H. D., KEMPSTER C. J. E. e RADOSLOVICH E. W., 1961 - *The structure of anorthite. I Structure Analysis. II Description and discussion*. Acta Cryst., 15, 1005-1035.
- ONORATO E., PENTA M. e SGARLATA F., 1963 - *Struttura del sanidino*. Per. Miner., XXXII, 1-34.

- PHILLIPS M. H. e RIBBE P. H., 1969 - *The crystal structure of oligoclase (An 15): Further evidence for a domain model of intermediate plagioclase.* (Abstr.), Geol. Soc. Amer. South-eastern Section Meeting, Columbia, S.C.
- QUARENI S. e TAYLOR W. H., 1971 - *Anisotropy of the sodium atom in low albite.* Acta Cryst., B 27, 281-285.
- RIBBE P. H., 1963 - *The refinement of the crystal structure of sanidinized orthoclase.* Acta Cryst., 1017-1035.
- RIBBE P. H. e GIBBS G. V., 1969 - *Statistical analysis and discussion of mean Al/Si-O bond distances and the aluminium content of tetrahedral in feldspars.* Amer. Min., 54, 85-94.
- RIBBE P. H., MEGAW H. D., TAYLOR W. H., FERGUSON R. B. e TRAILL R. J., 1969 - *The albite structures.* Acta Cryst., B 25, 1503-1518.
- SMITH J. V., 1954 - *A review of the Al-O and Si-O distances.* Acta Cryst., 7, 479.
- TAYLOR W. H., 1933 - *The structure of sanidine and other feldspars.* Zeitschr. Krist., 85, 425.
- TAYLOR W. H., DARBYSHIRE J. A. e STRUNZ H., 1934 - *An X-ray investigation of the feldspars.* Zeitschr. Krist., 87, 464.