

TAVOLA ROTONDA

*CONTRIBUTI DELLA CRISTALLOGRAFIA
ALLE SCIENZE DELLA TERRA*

LUCIANO UNGARETTI *

I CONTRIBUTI DELLA CRISTALLOGRAFIA STRUTTURALE ALLE SCIENZE DELLA TERRA

RIASSUNTO. — Viene presentata la cristallografia strutturale come una tecnica chimico-analitica particolarmente adatta ad applicazioni nel campo dei minerali fondamentali delle rocce. Dopo aver effettuato uno schematico raffronto fra le caratteristiche della diffrattometria delle polveri e della diffrattometria a cristallo singolo, quest'ultima viene descritta in termini di una particolare forma di microscopia ad elevatissimo ingrandimento, mettendo in evidenza l'ampiezza ed i limiti delle informazioni che se ne possono ricavare. Vengono infine illustrati alcuni esempi di applicazione della diffrattometria a cristallo singolo allo studio di reazioni di sostituzione isomorfa e di transizioni ordine-disordine nei loro risvolti geometrici e nel loro possibile utilizzo ai fini di ricostruire le condizioni chimico-fisiche dei processi petrogenetici.

ABSTRACT. — X-ray crystallography as a chemical-analytical technique particularly suitable for applications to the study of rock forming minerals is presented. A schematic comparison is made between powder and single-crystal diffractometry; the latter is described in terms of a particular form of microscopy and the kind of informations which can be obtained are discussed in details. In the final part selected examples of X-ray single-crystal diffractometry applied to the study of isomorphous substitutions and order-disorder reactions are illustrated, taking into account their crystal-chemical, petrological and geological implications.

Introduzione

Non mi è stato assegnato, da parte degli organizzatori di questa tavola rotonda, il compito, che sarebbe stato peraltro assai arduo, di passare in rassegna tutti i contributi che la cristallografia strutturale ha portato alla mineralogia e con essa alle scienze della terra; molti di questi contributi fanno del resto ormai parte integrante, in modo più o meno consapevole, del bagaglio culturale dello studioso delle scienze della terra, il quale di fatto, sempre più proficuamente, utilizza conoscenze alla scala atomica per ricavare informazioni alla scala geologica. Limiterò pertanto la discussione alla cristallografia intesa puramente come una delle tante tecniche strumentali di analisi oggi disponibili, tecnica che, soprattutto in combinazione con altre ad essa complementari, è in grado di portare dei contributi di notevole interesse nell'ambito delle scienze della terra, dove il materiale di studio è, con poche eccezioni, allo stato cristallino, condizione questa imprescindibile per l'applicazione di qualunque metodologia cristallografica.

Nel presentare la cristallografia strutturale come un metodo analitico eviterò

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pavia - Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale del C.N.R., via Bassi 4, 27100 Pavia.

il più possibile di entrare nei dettagli sia teorici che sperimentali sui quali essa si basa e cercherò invece di mettere in luce quali particolari aspetti e fenomeni possono essere indagati, in quanto tempo, con quale attendibilità, con quali limitazioni. Desidero ancora precisare che, pur esistendo metodologie cristallografiche basate sull'impiego di vari tipi di radiazioni (raggi X, elettroni, neutroni, luce di sincrotrone) farò unicamente riferimento alla cristallografia che utilizza la diffrazione dei raggi X; questo perchè della diffrazione degli elettroni parlerà in una successiva relazione il Prof. Mellini, perchè la diffrazione dei neutroni, pur consentendo risultati di rilievo, in qualche caso preclusi alla diffrazione X, richiede particolari requisiti al campione da analizzare di non facile riscontro in campo mineralogico, perchè infine la luce di sincrotrone, che pur è dotata di eccezionali caratteristiche, è ancora di difficile e occasionale disponibilità.

È ben noto che due sono sostanzialmente le tecniche cristallografiche di uso corrente: la diffrattometria delle polveri e la diffrattometria a cristallo singolo, entrambe ormai pressochè integralmente affidate a strumenti automatici che utilizzano contatori come mezzo di rivelazione dei raggi X diffratti dal campione. L'uso di pellicole fotografiche si è molto ristretto in campo mineralogico, per una serie di ragioni essenzialmente connesse con la rapidità di effettuazione dell'analisi cristallografica e solo in alcuni casi particolari, relativi alla diffrattometria a cristallo singolo, la registrazione su pellicole presenta tuttora indubitabili vantaggi.

La diffrattometria delle polveri

Le due tecniche diffrattometriche sopra citate hanno ovviamente notevoli affinità in quanto entrambe hanno lo scopo di far emettere dal campione uno spettro di diffrazione il più ricco possibile di righe; la diffrattometria a cristallo singolo ottiene questo scopo ruotando un cristallo in modo da portarlo in posizioni via via differenti e tali da consentire la diffrazione di tutti i piani reticolari voluti; la diffrattometria delle polveri raggiunge lo stesso scopo disponendo su di un portacampione una polvere cristallina, cioè un numero così elevato di cristalli dello stesso composto da consentire tutte le possibili orientazioni e quindi la diffrazione di tutti i piani reticolari. In questo secondo caso tuttavia i raggi diffratti che costituiscono lo spettro di diffrazione vengono emessi tutti simultaneamente ed alcuni di questi, caratterizzati da angoli di diffrazione uguali o molto vicini, verranno simultaneamente raccolti dal rivelatore; inoltre l'intensità di un raggio diffratto dipende, a parità di tutte le altre condizioni, dal numero di cristalli che lo stanno emettendo e tale numero, in alcuni casi legati principalmente alla presenza di sfaldature preferenziali del campione e alle modalità di preparazione della polvere cristallina, può non essere uguale per tutti i raggi diffratti. Per queste ragioni, e per altre cui si accennerà in seguito, la diffrattometria delle polveri si limita a prendere in esame il solo aspetto geometrico della diffrazione, cioè quello legato alla misura degli angoli di diffrazione, trascurando quasi del tutto quello fisico, legato alla misura delle intensità dei raggi diffratti. Ciò consente tuttavia una

notevole semplificazione strumentale ed interpretativa del fenomeno della diffrazione e rende ragione della grande popolarità di cui questa tecnica gode in molti settori, anche al di fuori delle scienze della terra. Anche se trascurare l'aspetto fisico della diffrazione limita necessariamente le informazioni che possono essere ricavate, tuttavia quelle legate al solo aspetto geometrico sono di per sè già così ricche e caratteristiche da costituire un elemento diagnostico, quasi sempre univoco.

L'attuale strumentazione impiegata nella diffrattometria delle polveri non differisce gran ché dai primi prototipi; certamente però le potenzialità analitiche si sono sempre più accresciute negli ultimi 5-10 anni grazie all'impiego di microprocessori prima, per la gestione in automatico delle apparecchiature, e di mini-computers dedicati, oggi; questi ultimi tengono in memoria i dati delle schede JCPDS di riferimento, eseguono direttamente le operazioni di identificazione, cosa estremamente utile nel caso di campioni di roccia e in generale nel caso di campioni eterogenei, determinano mediante minimi quadrati i parametri della cella elementare, indicizzano i raggi diffratti, forniscono insomma tutti i parametri reticolari desiderati dall'utente.

Nel campo specifico delle scienze della terra il semplice riconoscimento di una specie mineralogica, ancorchè importante, è tuttavia quasi sempre un dato incompleto, a causa soprattutto della presenza di complicati fenomeni di isomorfismo, di ordine-disordine, ecc., cioè di aspetti legati alla storia genetica ed evolutiva del minerale. Ebbene il continuo progredire delle conoscenze cristallografico-strutturali dei minerali, conoscenze in gran parte ottenibili con la diffrattometria a cristallo singolo, della quale si parlerà in seguito, porta sempre come risultato la possibilità di applicarle ai dati geometrici ricavati dalla diffrattometria delle polveri; in tal modo si riesce ad attribuire valore e significato composizionale a variazioni di particolari parametri reticolari.

Importanti applicazioni in questo senso sono state ottenute e sono tuttora in progresso nel campo, ad esempio, dei feldspati, come verrà ampiamente illustrato dal Prof. Blasi in una successiva comunicazione relativa al tema della tavola rotonda. Ma anche in minerali più complessi dal punto di vista dell'articolazione delle sostituzioni isomorfe, quali miche, granati, pirosseni, anfiboli, ecc., la misura di semplici parametri reticolari può portare a risultati molto vicini alla definizione della loro completa composizione chimica e cristallografica. Da questo punto di vista è chiara l'importanza, ai fini analitici, che assumono le ricerche cristallografiche sui minerali delle rocce con tecniche a cristallo singolo, in quanto è proprio dallo studio delle variazioni geometriche conseguenti alle variazioni di composizione chimica che si può risalire a quest'ultima da semplici misure di parametri reticolari ottenibili con rapidità e precisione attraverso la diffrattometria delle polveri. Esempi in tal senso sono ampiamente documentati in letteratura ed altri verranno presentati nelle comunicazioni attinenti al tema della tavola rotonda.

Prima di terminare questi brevi cenni sulla diffrattometria delle polveri ritengo opportuno far presente che, nonostante le limitazioni intrinseche di questa metodologia per quanto attiene alla misura delle intensità dei raggi X diffratti,

quest'ultimo aspetto è senz'altro suscettibile, se combinato ovviamente con le misure di parametri reticolari, di estese implementazioni nei risultati chimici e cristallografici; in questa direzione d'altronde era già stata fatta una promettente applicazione ben 15 anni fa da FRANZINI e SCHIAFFINO (1965) su campioni di biotite. Più recentemente (UNGARETTI et al., 1977) è stato dimostrato come la misura dell'intensità di solo 8 riflessi consenta di determinare con grande precisione la composizione chimica completa di qualunque termine della serie glaucofane-riebeckite.

Per concludere si può affermare che, con il progredire delle conoscenze cristallografico-strutturali sulle varie famiglie isomorfe dei minerali delle rocce, è possibile, nei casi in cui i parametri reticolari siano insufficienti a definire la composizione chimica complessiva, affiancare ad essi la misura dell'intensità di alcuni riflessi selettivamente sensibili alla composizione chimica dei vari siti strutturali, ottenendo in tal modo risultati cristallografici suscettibili di estese applicazioni in campo petrogenetico.

La diffrazione a cristallo singolo

Come già accennato la diffrazione a cristallo singolo non differisce sostanzialmente da quella delle polveri e anzi in qualche modo la comprende; essa è infatti in grado di fornire tutti i dati ricavabili con quest'ultima con accuratezza uguale e in alcuni casi superiore, compreso anche il « diffrattogramma », che può essere facilmente ottenuto simulando con un calcolatore la geometria del diffrattometro delle polveri ed applicandola ai raggi diffratti da un cristallo singolo.

La diffrazione a cristallo singolo presenta tuttavia, rispetto a quella delle polveri, alcune peculiarità, in positivo ed in negativo, che è opportuno mettere in evidenza: *a*) innanzitutto vanta una molto maggiore sensibilità, in quanto è sufficiente disporre di quantità veramente esigue di campioni; un cristallo adatto allo scopo può avere orientativamente un peso dell'ordine di 10^{-6} - 10^{-7} grammi; *b*) consente di verificare l'omogeneità composizionale del campione dalla misura dei parametri reticolari di vari cristalli dello stesso campione montati a turno al diffrattometro; *c*) permette di effettuare una misura accurata dell'aspetto fisico della diffrazione, cioè dell'intensità dei raggi diffratti, che vengono emessi e raccolti dal rivelatore in tempi successivi; questo aspetto è decisamente il più importante e peculiare della diffrazione a cristallo singolo in quanto l'intensità dei raggi diffratti è direttamente collegata con la composizione chimica del campione.

Questi evidenti vantaggi si accompagnano tuttavia ad altrettanti paralleli svantaggi: *a')* se è vero che sono sufficienti esigue quantità di campione, tuttavia è necessario che esso sia sotto forma di un « cristallo singolo », vale a dire le circa 10^{15} celle elementari che possiamo associare a 10^{-6} grammi di campione devono essere ordinatamente disposte nello spazio occupato dal cristallo; questo è un requisito che non sempre si realizza sia in laboratorio (si pensi ai preziosi prodotti di sintesi della petrologia sperimentale) ma anche in natura (si pensi ad esempio a quel-

l'importante famiglia che sono i minerali delle argille); in questi casi pertanto, per i quali non è applicabile la diffrazione a cristallo singolo, si deve necessariamente ricorrere alla diffrazione delle polveri, integrata da altre tecniche spettroscopiche e chimico-analitiche di vario genere; interessanti approcci di indagine nel campo dei minerali delle argille verranno illustrati dal Prof. Pedro in una successiva relazione; *b'*) se è vero che con la diffrazione a cristallo singolo si può facilmente accertare l'omogeneità composizionale di un campione cristallino, tuttavia, quando si è constatato che il minerale non è omogeneo, riesce difficile ottenere un affidabile valor medio dei parametri reticolari e delle grandezze chimiche da questi ricavabili; si possono, è vero, esaminare numerosi cristalli ma ciò comporta tempi di esecuzione piuttosto lunghi e comunque il valor medio ottenibile con la diffrazione delle polveri sarà in ogni caso più accurato; *c'*) la misura delle intensità dei raggi diffratti dà molte più informazioni di quelle ricavabili dalla misura dei soli angoli di diffrazione, ma ciò richiede tempi di esecuzione decisamente lunghi, nonostante i continui perfezionamenti di cui la strumentazione ha beneficiato negli anni recenti. Anche se la misura dell'intensità dei raggi diffratti da parte di un cristallo di un minerale di media complessità richiede tempi dell'ordine delle decine di ore e non più delle decine di giorni, come era prima dell'avvento dei diffrattometri automatici, il tempo di raccolta dei dati sperimentali costituisce tuttavia un fattore fortemente limitante delle possibilità di impiego della diffrazione a cristallo singolo come tecnica di routine; una ulteriore riduzione dei tempi di raccolta dei dati attraverso l'impiego di contatori bidimensionali è certamente prevedibile, anche se non è così prossima come si era sperato dopo i primi incoraggianti studi di progettazione effettuati intorno agli anni 1974-75.

Ampiezza e limite delle informazioni ricavabili dalla diffrazione a cristallo singolo

Vediamo ora di chiarire quali informazioni e quali vantaggi possono derivare dalla misura delle intensità dei raggi diffratti. Questo aspetto della diffrazione, combinato con quello geometrico, permette di assimilare la diffrazione a cristallo singolo ad una forma di microscopia ad elevatissimo ingrandimento (circa $\times 10^8$). Descrivere in dettaglio le caratteristiche di questo particolare tipo di microscopia può essere di aiuto al cultore delle scienze della terra nella identificazione di possibili ulteriori applicazioni, in aggiunta a quelle finora praticate, e anche nel circoscrivere i fenomeni che con questa tecnica possono essere indagati.

Prima di descrivere, sia pure schematicamente, questo particolare tipo di microscopio a diffrazione dei raggi X, è opportuno premettere alcune considerazioni di ordine generale che ne sottolineano le differenze rispetto alle altre forme più convenzionali di microscopia:

1) anche se l'elevatissimo potere di ingrandimento lo consentirebbe, non è possibile ingrandire una singola cella elementare fino ad osservarne distintamente

il contenuto; questa è una caratteristica intrinseca del fenomeno della diffrazione che fa sì che più si limita, per così dire, la regione che si vuole ingrandire, meno nitida appare l'immagine risultante. Ciò significa che è necessario irraggiare un numero notevolmente elevato di celle elementari (diciamo approssimativamente 10^{15}) per poter vedere nitidamente il contenuto di una sola cella elementare che rappresenterà da ogni punto di vista, geometrico e chimico, la media di tutte le celle elementari irraggiate. Ciò non costituisce in alcun modo una limitazione nel caso, ad esempio, di sostanze cristalline organiche o della maggior parte dei composti inorganici di sintesi, dove le celle elementari sono di fatto tutte uguali e quindi la cella elementare media coincide con ogni cella singola; nel caso dei minerali invece, salvo poche eccezioni, un cristallo è costituito da celle elementari caratterizzate da modeste ma significative differenze chimiche e geometriche in conseguenza delle sostituzioni isomorfe e dei fenomeni cristallografici ad esse associati. Questo aspetto peculiare della cristallografia strutturale costituisce da un lato un vantaggio, nel senso che la visione media che si ottiene è più adatta a caratterizzare un dato minerale di quanto ovviamente non sia la visione di una singola cella elementare; d'altro canto però si perde, in questo gigantesco processo di media che coinvolge 10^{15} - 10^{20} celle elementari, ogni fenomeno connesso con la distribuzione nel cristallo delle sostituzioni isomorfe, con la presenza di situazioni difettive, insomma con alcuni importanti aspetti connessi con la storia genetica ed evolutiva del cristallo. Fortunatamente gran parte dei fenomeni che si perdono nella diffrattometria a cristallo singolo possono essere recuperati con altre tecniche, principalmente con la microscopia elettronica in trasmissione e con la topografia a raggi X, molto promettenti in campo mineralogico e che verranno illustrate in successive relazioni di questa tavola rotonda rispettivamente dal Prof. Mellini e dal Prof. Scandale.

2) Poichè sono gli atomi contenuti nella cella elementare le entità che vogliamo ingrandire fino a vederli fra loro separati, va tenuto presente che questi si manifesteranno come nuvole elettroniche, in quanto è con esse che avviene l'interazione dei raggi X; pertanto non abbiamo alcuna possibilità di vedere i nuclei degli atomi, che dovremo immaginare situati nei baricentri delle nuvole elettroniche. Infine gli atomi non si trovano in una posizione fissa ma, per temperature superiori allo zero assoluto, oscillano attorno a posizioni di equilibrio con ampiezza e modalità di oscillazione che dipendono dalla temperatura e dai legami chimici instaurati; poichè la frequenza di vibrazione termica degli atomi è molto bassa a paragone della velocità di propagazione dei raggi X, questi ultimi non «vedranno» le nuvole elettroniche nella stessa posizione, ma via via in tutte le posizioni da esse occupate durante i moti di agitazione termica.

In conclusione ciò che realmente potremo vedere, beninteso quando l'analisi cristallografica ha esito positivo, è un'immagine mediata nel tempo e nello spazio occupato dal cristallo della distribuzione degli elettroni attorno ai nuclei degli atomi contenuti nella cella elementare.

Uno schema semplificato di formazione dell'immagine attraverso la diffratto-

metria a cristallo singolo è mostrato nella figura 1 e si può sinteticamente così illustrare: il campione viene illuminato con un fascio collimato di raggi X monocromatici; nel corso dei movimenti che si imprimono al cristallo vengono emessi i raggi diffratti dei quali si riesce a misurare l'ampiezza ma sfortunatamente non la

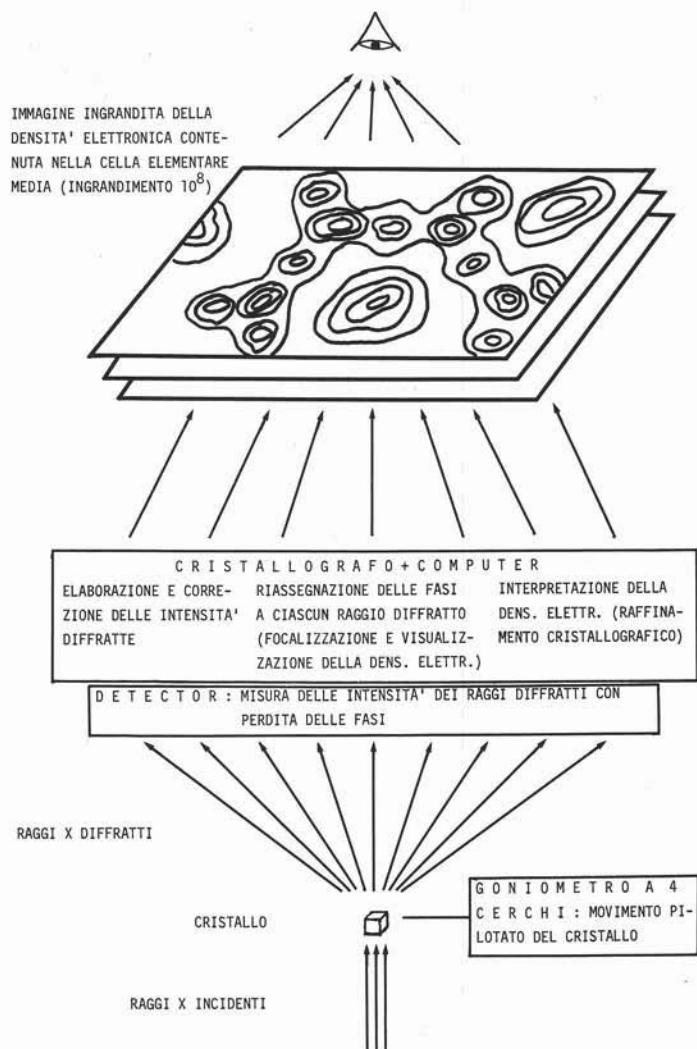


Fig. 1. — Schema semplificato che riconduce la diffrattometria a cristallo singolo ad una particolare forma di microscopia ad elevatissimo ingrandimento (v. testo).

fase; non esistendo mezzi capaci di focalizzare i raggi X, al posto di una lente abbiamo un operatore che, servendosi di un computer, tenta di ricavare per calcolo le fasi dei raggi diffratti in modo da poter focalizzare e quindi visualizzare la densità elettronica; quest'ultima sarà tanto più aderente alla realtà quanto minori

sono stati gli errori nella misura delle intensità e nel calcolo delle fasi dei raggi diffratti; quand'anche questi errori siano trascurabili, cosa oggi quasi sempre possibile, tuttavia la visualizzazione della densità elettronica non è di per sé direttamente utilizzabile per descrivere il contenuto della cella elementare in termini di elementi chimici; si ricorre pertanto al «raffinamento cristallografico», cioè ad una procedura che consiste nel sovrapporre alla densità elettronica osservata al microscopio a raggi X quella calcolata a partire da un modello costituito da atomi puntiformi, che rappresenterebbero in pratica le posizioni dei nuclei; questo modello viene via via modificato in termini di coordinate degli atomi, di parametri di agitazione termica, di numero atomico degli elementi chimici che si ritengono presenti nei baricentri delle nuvole elettroniche, ecc., e questo fino a raggiungere la massima aderenza possibile alla densità elettronica osservata; dalla differenza fra quest'ultima e la densità elettronica calcolata dal modello strutturale utilizzato nel raffinamento si può giudicare la bontà, per così dire la nitidezza, dell'immagine che si è ottenuta con il microscopio a raggi X.

È possibile oggi ottenere anche in campo mineralogico, dove maggiori sono in generale i problemi legati al raffinamento cristallografico, delle immagini estremamente nitide, e cioè una visione molto accurata e fedele del contenuto della cella elementare, grazie da un lato all'accuratezza con la quale si misurano le intensità dei raggi X diffratti, ottenendo così una precisa rappresentazione della densità elettronica, e dall'altro alla fondatezza cristallochimica con la quale viene costruito e raffinato il modello strutturale.

Va ancora precisato che il processo di visualizzazione della densità elettronica passa necessariamente attraverso la corretta riassegnazione delle fasi che erano state perdute nel corso della registrazione dell'intensità dei raggi diffratti. A questo proposito occorre distinguere nettamente due casi: 1) il campione da analizzare ha una struttura cristallina incognita, ad esempio si tratta di un nuovo minerale; 2) è nota, sia pure approssimativamente, la posizione occupata dagli atomi all'interno della cella elementare, ad esempio si tratta di un termine appartenente ad una famiglia isomorfa di minerali la cui struttura è già stata determinata. I due casi sono differenti solamente per il fatto che il procedimento di focalizzazione dei raggi X diffratti, cioè l'attribuzione delle fasi, è praticamente immediato (pochi minuti di calcolo) e consente una pronta applicazione delle procedure di raffinamento nel caso di una struttura che sia anche solo approssimativamente già nota, mentre richiede tempi molto più lunghi e notevoli capacità «professionali» se la struttura è del tutto incognita. In particolare la determinazione di una nuova struttura poteva necessitare, fino a pochi anni fa, di tempi dell'ordine di svariati mesi e finiva con il costituire un impegno così assorbente da creare una situazione del tutto particolare attorno al cristallografo mineralogista nei confronti degli altri cultori di scienze della terra. È stata, credo, un'esperienza abbastanza comune, e in parte lo è tuttora, quella vissuta in molti Istituti Universitari dove convivono cristallografi e altri cultori di scienze della terra: per essere in grado di affrontare e risolvere i problemi della determinazione della struttura dei mi-

nerali, il cristallografo ha dovuto sperimentare metodologie e affrontare problematiche ben poco e talora per nulla collegate alle scienze della terra; in tal modo ha perso, è vero, un po' il contatto diretto con il notevole e rapido progresso delle conoscenze scientifiche che si è avuto nel settore geologico-petrografico, ma ha tuttavia indubitabilmente contribuito a portare la tecnica cristallografica, in tutti i suoi aspetti, agli alti livelli applicativi in cui oggi essa è giunta. In generale, da questo punto di vista, il contributo dei cristallografi di estrazione mineralogica, non solo in Italia, è stato di particolare rilievo e di questi progressi della cristallografia hanno beneficiato e beneficiano sempre più vari settori scientifici, fra cui principalmente, oltre alle scienze della terra, la chimica, la fisica e la biologia.

Chiudo questa parentesi dicendo che comunque anche in campo mineralogico, a parte l'importanza intrinseca della determinazione delle strutture dei minerali comuni e non, con tutte le acquisizioni importanti di carattere cristallografico che ne sono derivate, si sono avuti costanti progressi nell'utilizzo della cristallografia come tecnica chimico-analitica; da un sommario esame delle determinazioni strutturali effettuate nell'arco di tempo 1950-1970, relativamente a silicati e a borati, è risultato che nel 35 % dei casi la risoluzione della struttura cristallina ha portato a significative correzioni della composizione chimica precedentemente attribuita ai minerali in questione. Questo fatto mette in particolare risalto le potenzialità chimico-analitiche della diffrattometria a cristallo singolo che è sempre più in grado di dare, in modo autonomo ed estremamente attendibile, una risposta chimica oltretutto strutturale, quanto meno relativamente agli elementi chimici presenti in quantità significative.

Prima tuttavia di fornire qualche dettaglio in proposito mi sembra opportuno mettere in rilievo la differente qualità dell'informazione chimica che la cristallografia può dare rispetto a qualunque altra tecnica la quale prescinde sempre dall'ordine, certo non casuale, con il quale gli atomi sono realmente distribuiti all'interno della cella elementare ed opera come se non ci fosse un reticolo cristallino ad ordinarli; in questo modo è come se gli atomi venissero tutti prima mescolati insieme, poi separati uno alla volta ed infine, verificato che la somma delle singole determinazioni analitiche corrisponda al peso del campione, viene ricostruito l'ordinamento con il quale gli elementi potevano essere distribuiti nella cella sulla base delle conoscenze cristallochimiche disponibili. È chiaro che la ricostruzione della formula strutturale sarà tanto più corretta quanto più accurate sono le conoscenze cristallochimiche, non solo in generale ma in particolare relativamente alla famiglia strutturale cui il campione analizzato appartiene. La diffrattometria a cristallo singolo determina invece gli elementi chimici contenuti nella cella elementare nelle varie posizioni direttamente da essi occupate, fornendo in tal modo la reale composizione cristallochimica o, per meglio dire, una composizione cristallochimica la più aderente possibile alla distribuzione della densità elettronica osservata con i raggi X.

Nella figura 2 è riportato uno schema, necessariamente semplificato, di come, attraverso il raffinamento cristallografico, sia possibile decifrare la densità elettronica

in termini di elementi chimici presenti nelle varie posizioni della cella elementare. Supponendo di « vedere » in una certa posizione strutturale una densità elettronica corrispondente, ad esempio, ad un atomo medio di numero atomico 19,5, è chiaro che questo solo dato può essere ottenuto da numerosissime combinazioni di elementi chimici di numero atomico maggiore e minore di 19,5; prendendo tuttavia in considerazione anche il numero di coordinazione di quella posizione strutturale e le relative distanze di legame (medie ed in alcuni casi anche individuali) è possibile risalire, come evidenziato nell'esempio, all'identificazione degli elementi chimici presenti. Appare da questo esempio evidente che tanto più accurate sono le conoscenze cristallografiche sul composto in questione, tanto più affidabile sarà il riconoscimento delle specie atomiche presenti nei vari siti strutturali.

Non è il caso in questa sede di entrare nei dettagli di tale aspetto, pure im-

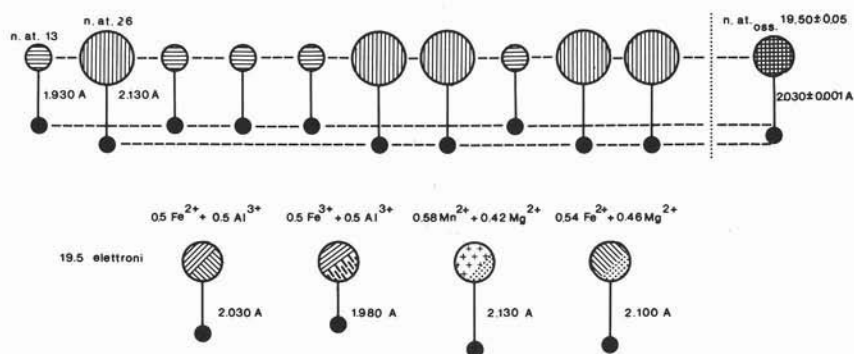


Fig. 2. — Schema semplificato di una sostituzione isomorfa $Al \rightleftharpoons Fe^{2+}$ in una posizione ottaedrica; è stato raffigurato, con una distanza pari a quella media, uno solo dei 6 ossigeni coordinati; la differenza di lunghezza dei legami catione-ossigeno è stata notevolmente esagerata per meglio evidenziare il particolare tipo di visione media che la cristallografia è in grado di fornire. In basso sono rappresentate alcune sostituzioni isomorfe cristallograficamente possibili, con lo scopo di mettere in risalto come, ad un uguale numero atomico medio, corrispondano notevoli differenze nelle distanze medie di legame.

portante, dei procedimenti di identificazione degli atomi sulla base di parametri cristallografici (esempi in tal senso verranno comunque mostrati in alcune relazioni attinenti alla tavola rotonda); tuttavia si può affermare che, limitatamente al caso dei pirosseni e degli anfibioli, è oggi possibile identificare fino a 4 specie atomiche presenti in significative quantità nella stessa posizione strutturale; casi più complicati, come la presenza di 5 o più differenti specie atomiche, necessariamente presuppongono l'ausilio di informazioni chimiche e costituiscono un intrinseco limite analitico della diffrattometria a cristallo singolo.

A fronte di questa obbiettiva limitazione, che per di più riguarda un fenomeno non del tutto raro nel campo dei minerali delle rocce, ci sono tuttavia alcuni aspetti analitici decisamente positivi sui quali è opportuno soffermarsi:

1) non esistono nella diffrattometria a cristallo singolo le limitazioni tipiche di altre tecniche chimico-analitiche strumentali di uso corrente circa il numero atomico minimo che un elemento chimico deve avere per poter essere rivelato e dosato; lo

stesso idrogeno è chiaramente riconoscibile nelle mappe della densità elettronica, anche se va precisato che la sua posizione appare decisamente spostata verso l'atomo di ossigeno cui esso si lega e in direzione del quale è polarizzato l'unico suo elettrone, impegnato nella formazione del legame chimico. Non esistono comunque problemi per il riconoscimento e per l'esatta localizzazione dei vari elementi leggeri (Li, Be, B, C, N, O, F) normalmente inaccessibili alle più comuni tecniche chimico-analitiche impiegate in campo mineralogico;

2) è possibile la distinzione fra elementi chimici a differente stato di ossidazione (tipicamente Fe^{2+} - Fe^{3+} , ma anche As^{3+} - As^{5+} , Cr^{3+} - Cr^{6+} , Mn^{2+} - Mn^{3+} , Ti^{3+} - Ti^{4+} , V^{3+} - V^{5+} , ecc.) sulla base della misura delle distanze di legame, che differiscono sempre significativamente a seconda dello stato di valenza; il problema è alquanto più complicato se i cationi a differente stato di ossidazione occupano la stessa posizione strutturale; in questi casi l'accuratezza della determinazione analitica dipende strettamente dalle conoscenze cristallografiche disponibili nell'ambito della famiglia di minerali isomorfi cui il campione appartiene. Esempi in tal senso, relativamente ad anfibioli e pirosseni, verranno mostrati in alcune comunicazioni attinenti al tema della tavola rotonda;

3) nell'analisi cristallografica si è al riparo da un fenomeno che sempre più frequentemente viene ipotizzato e spesso verificato in campo mineralogico: la presenza di inclusioni di composizione chimica differente da quella del cristallo in esame. Numerosi esempi significativi in tal senso sono già stati evidenziati sia attraverso analisi in microsonda, per i casi quantitativamente più rilevanti, sia attraverso fotogrammi di precessione, sia, più recentemente, con tecniche TEM. Qualunque possa essere la natura e l'interpretazione che si può dare di questo fenomeno e cioè microinclusioni, inizi di smescolamento di fasi differenti, zone di incompleta reazione di formazione del minerale, ecc., la loro presenza non determina significative ripercussioni nell'analisi cristallografica; infatti se si tratta di microinclusioni distribuite disordinatamente attraverso il cristallo non si hanno in generale fenomeni di diffrazione apprezzabili e quando invece le inclusioni finiscono per occupare zone abbastanza estese del cristallo e al loro interno si ha ordinamento di materia, esse potranno sì dar luogo ad effetti di diffrazione di intensità significativa, ma questi non coincideranno, se non occasionalmente, con quelli del cristallo ospite e pertanto non saranno in grado di produrre significative variazioni nella densità elettronica osservata.

Applicazioni della diffrazione a cristallo singolo nell'ambito delle scienze della terra

Le considerazioni sopra esposte, necessariamente schematiche e parziali, dovrebbero essere comunque sufficienti per precisare le possibilità ed i limiti di intervento della diffrazione a cristallo singolo nel campo di più specifico interesse delle scienze geologico-petrografiche, cioè nello studio dei minerali fondamentali delle rocce. Da questo punto di vista va riconosciuto che la cristallografia ha portato

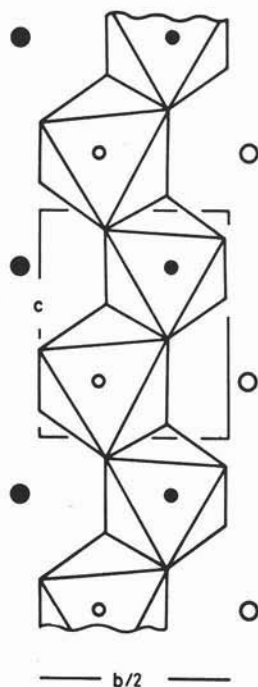
fondamentali contribuiti in ordine alla comprensione e alla descrizione dei complessi fenomeni di polimorfismo che caratterizzano molti dei più comuni minerali delle rocce e che rappresentano essenzialmente una risposta alle variazioni delle condizioni fisiche, pressione e temperatura, alle quali un minerale va incontro durante il ciclo geologico. A parte i casi classici e a tutti noti relativi alle trasformazioni polimorfe dei composti SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 , ecc., vale la pena di accennare, anche perchè è l'ultima in ordine di tempo a significare che l'approccio cristallografico è tuttora praticato nello studio del polimorfismo, alla brillante interpretazione su basi strutturali, data recentemente da WINTER e GHOSE (1979), dei complessi fenomeni di polimorfismo del composto Al_2SiO_5 ; sono state raffinate le strutture di cianite, andalusite e sillimanite a diverse temperature comprese fra 25 e 1000° C, interpretando per questa via il meccanismo attraverso il quale avvengono i cambiamenti distorsivi e ricostruttivi che consentono le transizioni fra le tre fasi polimorfe.

Accanto a queste trasformazioni polimorfe caratterizzate da modificazioni che coinvolgono pressochè integralmente la struttura nei suoi principali elementi costitutivi, particolare importanza rivestono anche le cosiddette transizioni ordine-disordine, caratterizzate invece da modeste e localizzate variazioni geometriche; la struttura mantiene cioè, in questi casi, inalterata nelle sue linee fondamentali la sua organizzazione interna e subisce solamente l'effetto perturbante, modesto ma perfettamente misurabile e quindi significativo, prodotto da una differente distribuzione di cationi all'interno degli stessi siti strutturali. Fra le transizioni polimorfe ordine-disordine, strettamente connesse con la storia termica subita da un minerale, gli esempi tipici sono dati dai feldspati, sui quali esiste una ricchissima letteratura di carattere cristallografico; un caso particolarmente felice per evidenziare il contributo risolutivo della cristallografia, anche in termini di controllo cinetico di una transizione ordine-disordine, è rappresentato nella figura 3 e si riferisce ad una particolare famiglia di pirosseni, le onfaciti. Queste sono caratterizzate da una composizione chimica molto vicina a $\text{CaNaMgAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ e, di norma, cristallizzano nel gruppo spaziale P2/n , proprio in virtù dell'ordinamento dei cationi Mg e Al nei due siti ottaedrici M1 e M1(1) e dei cationi Ca e Na nei due siti M2 e M2(1) con coordinazione VIII; questo fatto rende non equivalenti le coppie di siti sopra menzionate contrariamente a quanto accade invece in tutti gli altri pirosseni monoclini di gruppo spaziale C2/c .

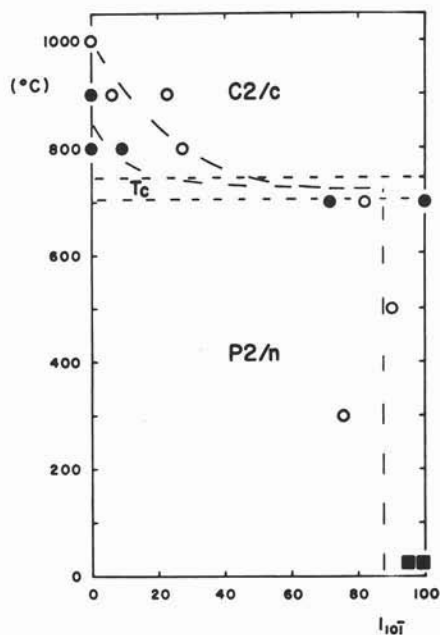
Non tutte le onfaciti, tuttavia, mostrano questo tipo di ordinamento dei cationi; ad esempio quelle presenti in paragenesi kimberlitiche (SOBOLEV et al., 1968; SMYTH, 1980) mostrano un gruppo spaziale C2/c ad indicare un completo disordinamento dei cationi. FLEET et al. (1978) hanno condotto esperimenti di riscaldamento su onfaciti naturali in modo da studiare le relazioni ordine-disordine con la temperatura. Nella fig. 3 (b) sono riportati i risultati ottenuti seguendo la variazione dell'ordinamento dei cationi attraverso la misura delle intensità relative del riflesso $(10\bar{1})$, che è un riflesso estinto nel gruppo spaziale C2/c , cioè nella struttura perfettamente disordinata. L'esperimento mostra che, per riscaldamento di onfaciti ordinate P2/n fino a temperature inferiori a 725° C, non si hanno evidenze

di disordinamento in quanto non cambia l'intensità del riflesso esaminato; al di sopra di questa temperatura si assiste invece ad un graduale affievolimento dell'intensità del riflesso ad indicare un progressivo disordinamento dei cationi; in particolare a 800° C il campione impiega una settimana per disordinarsi completamente, mentre a 1000° C dopo un solo giorno tutto il cristallo presenta simmetria C2/c. Data la velocità con la quale avviene questo tipo di transizione ordine-disor-

M2(1) M1 M1(1) M2



a)



b)

Fig. 3. — a) Proiezione nel piano bc della porzione cationica di un'onfacite ordinata $P2/n$; i due siti ottaedrici M1 e M1(1) sono rispettivamente occupati da cationi bivalenti (Mg, Fe^{2+}) e da cationi trivalenti (Al, Fe^{3+}); nei due siti M2 e M2(1), aventi coordinazione VIII, c'è un ordinamento preferenziale rispettivamente di Ca e di Na. b) Variazione dell'intensità relativa del riflesso ($10\bar{T}$) con la temperatura; la progressiva diminuzione di intensità, al di sopra di 750° C, indica un progressivo disordinamento dei cationi fra i siti ad uguale numero di coordinazione con conseguente mutamento di gruppo spaziale da $P2/n$ a $C2/c$. I quadrati si riferiscono a campioni non riscaldati; i cerchi vuoti e i cerchi pieni si riferiscono rispettivamente a campioni scaldati per 1 giorno e per 1 settimana (da FLEET et al., 1978).

dine si comprende come quasi tutte le onfaciti, cristallizzate ad alta o a bassa temperatura, finiscano con il mostrare un gruppo spaziale $P2/n$; se tuttavia la temperatura passasse rapidamente da valori elevati a valori inferiori a 725° C il disordine rimarrebbe per così dire congelato, ed è quanto si immagina che si verifichi per le onfaciti kimberlitiche, che sarebbero appunto scese bruscamente al di sotto della temperatura di inversione.

La instabilità che comunque caratterizza un'onfacite disordinata al di sotto del punto di inversione, instabilità essenzialmente dovuta alle differenze cristallochimiche di Mg ed Al ed alle conseguenti difficoltà di bilancio locale di carica, si manifesta in una evidente tendenza a dar luogo a fenomeni di smescolamento sia di un pirosseno di composizione chimica differente e più compatibile con la simmetria $C2/c$ sia di altre fasi cristalline, quali quarzo, cianite, plagioclasio (riscontrate su fotogrammi di precessione) o infine, quando possibile, a reagire per dare un anfibolo (DOMENEGHETTI et al., nei riassunti di questo convegno, manoscritto in preparazione).

Accanto alle transizioni ordine-disordine del tipo sopra descritto, nelle quali si ha cambiamento del gruppo spaziale, ne esistono altre, e sono molto numerose, in cui non si ha variazione di simmetria; questo tipo di transizioni ordine-disordine, che sono poi le variazioni di ripartizione di uno stesso elemento chimico fra differenti siti strutturali, viene generalmente incluso fra le trasformazioni isomorfe, che rappresentano, per così dire, il campo di applicazione più recente della cristallografia mineralogica. Per illustrare questo importante argomento è opportuno fare le seguenti osservazioni:

1) le trasformazioni isomorfe rappresentano un caso praticamente generale nell'ambito dei minerali delle rocce e particolarmente marcato nel caso di pirosseni, anfiboli, miche e granati. La cristallografia strutturale ha iniziato ad occuparsene estensivamente ed approfonditamente sul finire degli anni sessanta, con particolare riguardo a pirosseni ed anfiboli, per una serie di ragioni principalmente connesse con il loro carattere ubiquitario e con il fatto che essi rappresentano un materiale particolarmente adatto a studi con tecniche a cristallo singolo. Miche e granati presentano complicazioni maggiori da un punto di vista sperimentale, inerenti alla qualità dei cristalli naturali, ma già si avvertono fruttuosi tentativi anche in questa direzione;

2) le trasformazioni isomorfe possono essere interpretate come una complessa serie di reazioni chimiche allo stato solido che rappresentano una risposta che molti minerali possono dare a variazioni di pressione, temperatura e chimismo, estendendo in questo modo il loro campo di stabilità. Si può vedere così un minerale come un sistema suscettibile di rispondere in modo continuo alle variazioni di P e T attraverso continui aggiustamenti nella sua composizione cristallochimica corrispondenti a variazioni continue di energia libera che gli consentono di adeguarsi alle variazioni dell'ambiente esterno, e tutto questo fino ad un certo limite, al di là del quale o il minerale è suscettibile di una trasformazione polimorfa, cioè di una variazione discontinua di energia libera, che dilata ulteriormente il campo di stabilità di quel composto chimico, o collassa, cessando di esistere del tutto come fase mineralogica ed i prodotti liberati dalla sua disgregazione andranno ad alimentare le sostituzioni isomorfe di altri minerali;

3) abbastanza spesso, in virtù della modesta velocità con la quale avvengono generalmente le reazioni allo stato solido, le trasformazioni isomorfe si arrestano prima di raggiungere l'equilibrio; in questi casi si hanno pertanto a disposizione,

nello stesso campione di roccia, sia porzioni cristalline del minerale contenenti ancora la composizione cristallografica originaria, divenuta instabile, sia porzioni che hanno già subito le trasformazioni isomorfe necessarie ad adeguare la stabilità del minerale alle nuove condizioni chimico-fisiche. Lo studio cristallografico delle due, in qualche caso anche tre, situazioni estreme è certo di grande aiuto nell'individuare il cammino evolutivo di un evento metamorfico, quanto meno in termini di variazioni geometriche associate alle trasformazioni isomorfe, il che rappresenta un modo indiretto di seguire un cammino evolutivo in termini di pressione e temperatura;

4) l'ampiezza con la quale le sostituzioni isomorfe possono avvenire all'interno della struttura di un minerale dipende, per così dire, dal grado di flessibilità dell'edificio cristallino, cioè dall'ampiezza delle variazioni geometriche che esso può tollerare prima di giungere al collasso strutturale. Da questo punto di vista è opportuno tenere distinti i casi di sostituzioni isomorfe isovalenti, cioè relative ad ioni di carica uguale, da quelle eterovalenti. Tenuto presente che un minerale, per sua natura, non è una sostanza isotropa, anche le semplici sostituzioni isomorfe fra ioni di carica uguale, quali ad esempio $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ o $Al \rightleftharpoons Fe^{3+}$, determinano in generale delle modificazioni geometriche con effetto distorsivo; tuttavia quest'ultimo è quasi sempre di modesta entità in quanto i legami chimici instaurati dai differenti cationi isomorfi isovalenti tendono a variare in modo abbastanza uniforme (vedi fig. 4). Diverso e più complicato è il caso relativo alle sostituzioni isomorfe fra ioni di carica diversa: innanzitutto esse avvengono sempre a coppie a causa della necessità di garantire il bilancio generale delle cariche e, di norma, le coppie di sostituzioni isomorfe avvengono in posizioni differenti della struttura (tipico esempio è la sostituzione isomorfa $Mg \rightleftharpoons Al^{VI}$ nella porzione ottaedrica accoppiata con quella

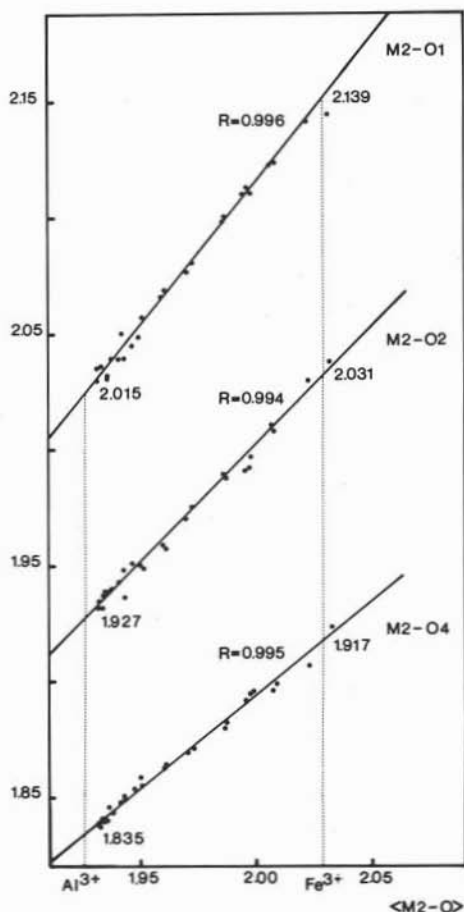


Fig. 4. — Variazione delle distanze individuali con la distanza ottaedrica media M2-O nel caso di 26 anfibi sodici, la cui composizione differisce quasi esclusivamente per le sostituzioni isomorfe isovalenti $Mg \rightleftharpoons Fe^{2+}$ e $Al \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Le 3 rette hanno un coefficiente di correlazione molto elevato e mostrano andamenti pressoché paralleli indicando che le sostituzioni isomorfe isovalenti producono effetti distorsivi molto modesti.

$\text{Si} \rightleftharpoons \text{Al}^{\text{IV}}$ nella porzione tetraedrica); inoltre esse determinano sempre considerevoli distorsioni geometriche che si propagano anche in posizioni molto distanti da quelle nelle quali le sostituzioni sono avvenute; infine le sostituzioni isomorfe eterovalenti sono quasi sempre accompagnate da una o più sostituzioni isovalenti. Il risultato finale delle sostituzioni isomorfe eterovalenti è pertanto una considerevole modificazione geometrica della struttura e ciò in conseguenza non solo delle differenze di raggio ionico degli atomi coinvolti, ma anche della differente situazione di legame che si instaura per garantire il bilancio locale di carica; ne consegue (vedi fig. 5) che alcune distanze individuali di legame varieranno

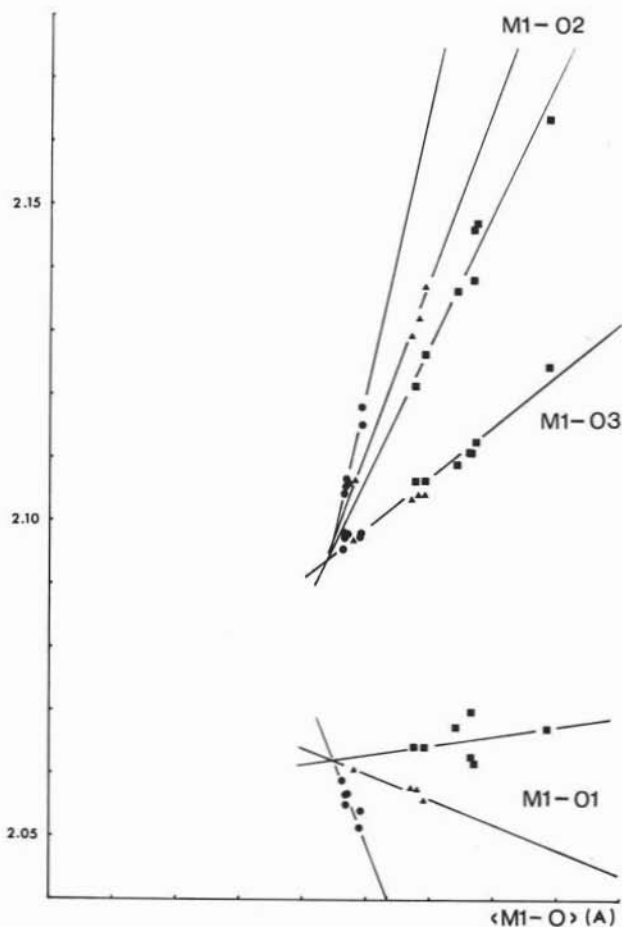


Fig. 5. — Variazione delle distanze individuali con la distanza ottaedrica media M1-O nel caso di 17 anfiboli calcici, la cui composizione chimica differisce per differenti sostituzioni isomorfe eterovalenti. I cerchi pieni, i triangoli ed i quadrati si riferiscono a 3 differenti andamenti delle sostituzioni isomorfe eterovalenti che si riflettono in 3 differenti effetti distorsivi (indotti da variazioni di carica locale) sulle distanze individuali M1-O1 ed M1-O2 (da DOMENEGHETTI et al., manoscritto in preparazione).

zioni isovalenti. Il risultato finale delle sostituzioni isomorfe eterovalenti è pertanto una considerevole modificazione geometrica della struttura e ciò in conseguenza non solo delle differenze di raggio ionico degli atomi coinvolti, ma anche della differente situazione di legame che si instaura per garantire il bilancio locale di carica; ne consegue (vedi fig. 5) che alcune distanze individuali di legame varieranno

molto più di altre e la situazione geometrica, e quindi energetica, dei siti coinvolti e non nelle sostituzioni isomorfe risulterà profondamente mutata.

Per concludere, quando interviene una coppia di sostituzioni isomorfe eterovalenti, anche parziali, la struttura, pur mantenendo l'originaria simmetria, non è più la stessa ed esempio in termini di capacità di ripartire uno stesso elemento chimico in differenti siti strutturali o di ripartirlo con minerali ad esso associati. Questo aspetto, e cioè la ripartizione intra- e inter-cristallina di un certo elemento, ha assunto negli ultimi anni un particolare rilievo in campo petrografico nell'interpretazione delle vicende termobariche cui una roccia è andata incontro. Di qui quindi l'importanza e la necessità di studiare dettagliatamente le variazioni di composizione chimica che intervengono nei minerali delle rocce anche in relazione alle loro ripercussioni in termini geometrico-strutturali, il che rappresenta uno dei modi possibili di studiare gli aspetti energetici coinvolti.

Il caso più classico, anche perchè il primo ad essere studiato in ordine di tempo, è quello che si riferisce alla ripartizione Fe/Mg negli ortopirosseni (VIRGO e HAFNER, 1969, 1970; SAXENA e GHOSE, 1971; SMYTH, 1973).

È stata da questi Autori determinata sperimentalmente la dipendenza dalla temperatura della ripartizione Fe^{2+}/Mg , come indicato nella fig. 6. In particolare è stato appurato che lo scambio ionico ha luogo nell'intervallo di temperatura 480-1000° C, che le energie di attivazione richieste per la transizione ordine-disordine sono piuttosto basse e che lo scambio ionico è un processo rapido (in meno di 100 ore si raggiunge l'equilibrio di ripartizione). Analoghi esperimenti, seguiti per via cristallografica, sono stati effettuati su clinopirosseni di calcio (McCALLISTER et al., 1976), per i quali è stato determinato il coefficiente di ripartizione Fe/Mg fra i siti M1 ed M2 a differenti temperature, ottenendo in particolare due differenti rette di calibrazione per due pirosseni caratterizzati da alcune differenze, in verità abbastanza modeste, di composizione cristallochimica.

Per quanto riguarda le ripartizioni intercristalline numerosissimi studi, basati su dati chimici e termodinamici, sono stati fatti, ad esempio, relativamente alla distribuzione Fe/Mg nelle coppie ortopirosseno-clinopirosseno, olivina-clinopirosseno, orneblenda-clinopirosseno, granato-clinopirosseno, granato-mica e su questi studi e sulle loro implicazioni geotermobariche esiste una copiosa letteratura. L'intero argomento verrà ripreso nel corso della discussione successiva alle relazioni generali della tavola rotonda a seguito di una richiesta di intervento da parte del Prof. Basso che ha recentemente effettuato (BASSO e DELLA GIUSTA, 1980) un'interessante analisi comparativa dei valori di temperatura ricavati applicando i più comuni geotermometri allo stesso campione di roccia.

A scopo introduttivo della discussione che seguirà (v. BASSO e DELLA GIUSTA, in questo volume) possono comunque essere fatte qui alcune osservazioni di carattere generale. È opportuno innanzitutto tenere ben distinti, in relazione ad eventuali applicazioni geotermobarometriche, i casi di ripartizione intracristallina da quelli di ripartizione intercristallina; i primi a loro volta possono essere distinti nei seguenti tre tipi fondamentali: 1) ripartizioni intracristalline fra cationi isovalenti

in siti strutturali con uguale coordinazione; 2) ripartizioni intracristalline fra cationi eterovalenti in siti con uguale numero di coordinazione; 3) ripartizioni intracristalline fra cationi isovalenti in siti con differente numero di coordinazione; il caso di un equilibrio di ripartizione fra cationi eterovalenti in siti con differente coordinazione è molto raro e non è mai stato studiato: si può, a puro titolo di esempio, ipotizzare una ripartizione Li/Mg fra i siti a coordinazione VI e i siti a coordinazione VIII nei pirosseni e negli anfibi alcalini.

Circa il primo tipo, cui appartiene ad esempio il caso della ripartizione Fe/Mg fra i siti ottaedrici delle olivine, degli ortopirosseni e degli anfibi, esso è molto

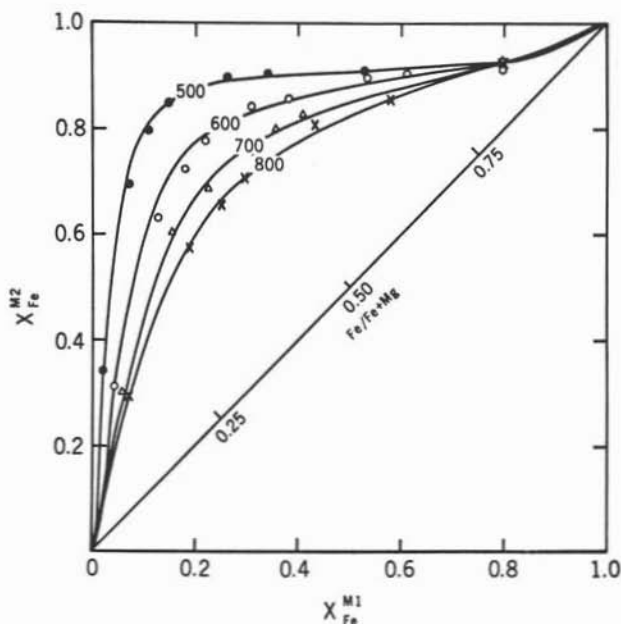


Fig. 6. — Variazione con la temperatura della ripartizione Fe/Fe + Mg fra i siti M1 ed M2 negli ortopirosseni (da SAXENA e GHOSE, 1971).

verosimilmente di uso limitato per ricavare informazioni sulle vicende termiche subite da questi minerali in quanto gli spostamenti dell'equilibrio di ripartizione indotti dalla temperatura determinano modesti perturbamenti a livello strutturale di facile e pronta reversibilità; non sorprende infatti, a questo proposito, che gli esperimenti di riscaldamento abbiano mostrato tempi di raggiungimento dell'equilibrio dell'ordine delle decine di ore.

Circa il secondo tipo di ripartizioni intracristalline, di cui un esempio è già stato fornito a proposito dell'ordinamento Mg/Al nei siti ottaedrici dei pirosseni onfacitici, le variazioni geometriche associate all'ordinamento e al disordinamento cominciano ad essere rilevanti sia nei siti ottaedrici, a causa delle significative differenze di raggio ionico fra Mg ed Al, sia negli altri siti, a causa della differente situazione di legame imposta dalla variazione di carica locale. Si comprende

pertanto come ad alte temperature sia rapido e reversibile il raggiungimento dell'equilibrio di ripartizione, mentre a temperature più basse (inferiori a 725° C), l'ordinamento rimarrebbe impedito dalla mancanza di energia sufficiente a riorganizzare così largamente la struttura.

Circa il terzo tipo di ripartizioni intracristalline si può fare l'esempio della ripartizione Fe/Mg nei siti a coordinazione VI e VIII dei clinopirosseni e clinofiboli calcici. Va tuttavia precisato che questa ripartizione si instaura sopra una sostituzione fra ioni ($\text{Fe, Mg} \rightleftharpoons \text{Ca, Na}$) che non sono fra loro strettamente isomorfi, almeno a basse temperature; si può pertanto immaginare un meccanismo secondo il quale il sito con coordinazione VIII (M2 ed M4 rispettivamente per i pirosseni e per gli anfiboli) possa ospitare Fe, Mg in sostituzione di Ca, Na in condizioni di alta temperatura e in proporzioni crescenti con essa, in quanto le vibrazioni termiche oscurano progressivamente le differenze energetiche fra i siti e fra i cationi che li occupano; sempre in funzione della temperatura si instaura anche l'equilibrio di ripartizione Fe/Mg fra i siti con differente coordinazione; ma quando la temperatura si abbassa il carattere poco isomorfo di Fe, Mg rispetto a Ca, Na si manifesta, in molti casi, attraverso uno sdoppiamento delle posizioni occupate rispettivamente da questi cationi, sdoppiamento che permette ai cationi Fe e Mg di assumere una coordinazione più vicina a quella ottaedrica. In questi casi, peraltro abbastanza frequenti tanto negli anfiboli che nei pirosseni, l'originario equilibrio di ripartizione Fe/Mg fra i siti con coordinazione VI e VIII viene necessariamente molto turbato dalla presenza di un sito addizionale che ha oltretutto caratteristiche cristallochimiche assai differenti da quelle del sito principale con vera coordinazione VIII; pertanto fino a quando non saranno soddisfacentemente chiariti i meccanismi che regolano lo sdoppiamento dei siti M2 ed M4 e tutte le implicazioni cristallochimiche conseguenti, l'uso del coefficiente di ripartizione intracristallina Fe/Mg nei clinopirosseni e nei clinofiboli calcici a scopo geotermometrico può essere fonte di notevoli errori se non si dispone di accurati raffinamenti cristallografici capaci di determinare quantitativamente l'entità dello sdoppiamento dei siti a coordinazione VIII; in ogni caso una volta effettuata una retta di calibrazione questa andrebbe applicata solamente a termini strettamente omogenei dal punto di vista cristallochimico a quelli utilizzati per ricavare la retta di calibrazione.

Circa infine il caso delle ripartizioni intercristalline, quale ad esempio il coefficiente di distribuzione Fe/Mg fra coppie di minerali all'equilibrio, questo può essere ricondotto alle particolari caratteristiche cristallochimiche, e quindi energetiche, dei siti omologhi nelle coppie di minerali che si contendono Fe e Mg e pertanto, certamente, alle condizioni di P e T che hanno determinato quelle particolari caratteristiche cristallochimiche. Appare quindi fondato che la ripartizione, ad esempio di Fe/Mg, fra due fasi mineralogiche determinatasi all'atto della loro formazione possa rimanere indisturbata e fornire di conseguenza informazioni sulle condizioni fisiche originarie, a patto però che i due minerali fossero effettivamente in equilibrio e che non siano intervenute successivamente trasformazioni isomorfe

tali da alterare le caratteristiche cristallografiche originarie delle specie in esame.

Poichè tuttavia è già stato verificato, almeno in rocce metamorfiche, che esistono differenti composizioni cristallografiche per uno stesso minerale stabili alle stesse condizioni di P e T con conseguenti differenti valori del rapporto Fe/Mg e poichè in generale differenze di composizione chimica dell'ambiente agiscono differenzialmente nel determinare le trasformazioni isomorfe sui minerali associati, la risposta geotermobarometrica ricavabile dalla ripartizione intercristallina Fe/Mg potrebbe non essere univoca.

Sembra in conclusione estremamente opportuno affiancare agli studi termodinamici che sono alla base delle applicazioni geotermobarometriche degli equilibri di ripartizione intercristallini, anche sistematici studi di diffrattometria a cristallo singolo su numerose coppie di minerali sia appartenenti alla stessa roccia che a differenti rocce caratterizzate dalle stesse condizioni di P e T . Andrebbero inoltre effettuati esperimenti di laboratorio variando T e P su granuli costituiti dall'associazione di due cristalli singoli di minerali diversi, in modo da poter studiare con tecniche a cristallo singolo, applicate separatamente ai due individui del granulo, come e quanto si riesca a modificare la ripartizione intercristallina Fe/Mg .

Considerazioni finali

Relativamente alle considerazioni fin qui fatte sulle reazioni che possono accompagnare un minerale fondamentale delle rocce dalla sua cristallizzazione al suo collasso strutturale (trasformazioni polimorfe, trasformazioni isomorfe, fenomeni di ordine-disordine), è chiaro come un loro studio dettagliato sia di fondamentale importanza non solo intrinseca, cioè per quanto concerne la descrizione e la comprensione di questi fenomeni, ma anche per una valutazione critica delle applicazioni petrogenetiche che se ne possono fare. In questo studio qualunque tecnica fra quelle oggi disponibili per il mineralogista può e deve portare tutti i contributi di cui è capace, poichè solo una combinazione di sforzi effettuati da differenti angolazioni è in grado di assicurare il migliore risultato; da questo punto di vista la cristallografia può giocare un ruolo che gli organizzatori di questa tavola rotonda ritengono molto promettente.

Fino a ieri la diffrattometria a cristallo singolo è stata applicata in modo episodico e limitato a causa di oggettive difficoltà sperimentali ed interpretative, almeno sotto il profilo chimico-analitico, difficoltà che si traducevano in tempi e costi di esecuzione in evidente contrasto con le esigenze di acquisizione rapida e massiccia delle informazioni richieste dagli studiosi di questo settore. Oggi la maggior parte delle difficoltà sono state superate ed altre sono in via di superamento e pertanto la qualità ed il tipo di informazioni che la cristallografia può dare sono ormai del tutto compatibili con le aspettative di chi vi si rivolge. Grazie agli sforzi fatti un po' dovunque un'accurata determinazione cristallografica-strutturale di un qualunque termine delle famiglie dei pirosseni e degli anfibioli può ora essere eseguita in tempi dell'ordine di pochi giorni. Anche se

chiaramente, per quanto riguarda l'immediatezza della risposta chimico-analitica, la diffrattometria a cristallo singolo non è e non sarà mai competitiva con le altre tecniche strumentali di uso corrente, tecniche capaci di dare risposte in tempi dell'ordine di ore o di minuti, tuttavia è ormai possibile, ed in parte lo si è già fatto con successo in alcuni laboratori italiani, affrontare non più lo studio isolato di termini naturali o sintetici il più possibile vicini in composizione agli end-members, da utilizzare poi per estrapolazioni cristallochimiche rivelatesi spesso affette da eccessive approssimazioni e talora da errori, ma è possibile affrontare lo studio di estese serie di termini prelevati dai più disparati ambienti o, quando possibile e certamente assai auspicabile, da concordati esperimenti di sintesi.

In questo sta proprio lo spirito informatore di questa tavola rotonda e cioè nel prospettare una collaborazione che associ cristallografi, mineralogisti, petrografi e geologi nell'identificare e studiare serie mirate di campioni di roccia che potranno essere caratterizzate da chimismi variabili nell'ambito di una stessa storia geologica e, all'opposto, da chimismi simili inseriti in differenti quadri evolutivi. Si potranno in tal modo riconoscere quali reazioni preferenzialmente intervengono regolate dal solo chimismo in determinate condizioni isotermitiche ed isobariche e quali invece, a parità di chimismo, vengono regolate dalle variazioni di temperatura e di pressione, controllando cosa questo significhi in termini geometrico-strutturali. Si potranno ancora ideare ed effettuare differenziati esperimenti di modificazione della composizione cristallochimica in cristalli naturali; si è già appurato, a questo proposito, che sono possibili rapide ed estese variazioni composizionali senza danneggiare l'integrità del reticolo cristallino (UNGARETTI, 1980); si potranno infine tentare esperimenti di sintesi di termini aventi composizioni di particolare interesse cristallochimico. Verranno in tal modo fornite utilissime informazioni per gli studi termodinamici che sempre più copiosamente vengono applicati in campo petrografico e che necessitano, per le numerose assunzioni sulle quali sono basati, di un serio riscontro sperimentale.

BIBLIOGRAFIA

- BASSO R., DELLA GIUSTA A. (1980) - *Geothermometry of spinel peridotites: a comparative evaluation based on X-ray determined cations partition*. N. Jb. Miner. Abh., 139, 254-264.
- DOMENEGHETTI M.C., ROSSI G., SMITH D.C., UNGARETTI L. (1981) - *Associazione pirosseno-anfibolo in un incluso grosppiditico della kimberlite di Zagadochnaya, Yakutia, Siberia* (nei Riassunti di questo volume).
- FLEET M.E., HERZBERG C.T., BANCROFT G.M., ALDRIDGE L.P. (1978) - *Omphacite studies, I. The $P2_1/n \rightarrow C2/c$ transformation*. Amer. Mineral., 63, 1100-1106.
- FRANZINI M., SCHIAFFINO L. (1965) - *On the X-ray determination of the iron-magnesium ratio in biotites*. Zeit. für Krist., 122, 100-107.
- MCCALLISTER R.H., FINGER L.W., OHASHI Y. (1976) - *Intracrystalline Fe^{2+} -Mg equilibria in three natural Ca-rich clinopyroxenes*. Amer. Mineral., 61, 671-676.
- SAXENA S.K., GHOSE S. (1971) - *Mg^{2+} - Fe^{2+} order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution*. Amer. Mineral., 56, 532-559.

- SMYTH J. R. (1973) - *An orthopyroxene structure up to 850° C.* Amer. Mineral., 58, 636-648.
- SMYTH J. R. (1980) - *Cation vacancies and the crystal chemistry of breakdown reactions in kimberlitic omphacites.* Amer. Mineral., 65, 1185-1191.
- SOBOLEV N. V., KUZNETSOVA I. K., ZYUZIN N. I. (1968) - *The petrology of Grospidite Xenoliths from the Zagadochnaya kimberlite pipe in Yakutia.* Jour. Petrol., 9, 253-280.
- UNGARETTI L., DAL NEGRO A., MAZZI F., ROSSI G. (1977) - *Una nuova procedura per l'analisi cristallografica dei minerali delle rocce: 1) Gli anfiboli alcalini.* Rend. Soc. It. Min. Petr., 33, 156 (riassunto).
- UNGARETTI L. (1980) - *Recent developments in X-ray single crystal diffractometry applied to the crystal chemical study of amphiboles.* God. Jugosl. Cent. Kristalogr., 15, 29-65.
- VIRGO D., HAFNER S. S. (1969) - *Fe²⁺-Mg order-disorder in heated orthopyroxenes.* Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., 2, 67-81.
- VIRGO D., HAFNER S. S. (1970) - *Fe²⁺-Mg order-disorder in natural orthopyroxenes.* Amer. Mineral., 55, 201-223.
- WINTER J. K., GHOSE S. (1979) - *Thermal expansion and high-temperature crystal chemistry of the Al₂SiO₅ polymorphs.* Amer. Mineral., 64, 573-586.