

MARCELLO MELLINI *

LE STRUTTURE REALI: CONTRIBUTI DELLA MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE ALLE SCIENZE DELLA TERRA

RIASSUNTO. — Nel corso degli ultimi dieci-quindici anni, la microscopia elettronica a trasmissione è diventata uno strumento usuale nella ricerca mineralogica. Le informazioni che con essa si raccolgono (diffrazione di elettroni, immagini ottenute con gli elettroni trasmessi attraverso il cristallo, spettrometria dei raggi X) permettono lo studio della struttura reale del cristallo, con un'alta risoluzione spaziale. Risulta quindi possibile comprendere appieno il significato di fenomeni, quali proprietà ottiche anomale, riflessi satelliti o macchie diffuse nei diffrattogrammi di raggi X, analisi chimiche non stechiometriche, che trovano la loro spiegazione in termini della microstruttura del minerale.

Vengono richiamate alcune tra le applicazioni che le tecniche TEM hanno avuto in problemi di interesse geologico. In particolare vengono prese in considerazione le trasformazioni di fase tra polimorfi, i fenomeni di smescolamento in soluzioni solide non più all'equilibrio, il politipismo, le serie polisomatiche e la non stechiometria, mettendo in evidenza come la microscopia elettronica a trasmissione possa contribuire allo studio di questi fenomeni, nonché delle cause che li hanno determinati o delle condizioni in cui sono avvenuti.

ABSTRACT. — Within a few years, transmission electron microscopy has become a powerful tool in the mineralogical research. The real structure of the crystal can be analyzed with high spatial resolution by combined techniques, such as electron diffraction, amplitude contrast and phase contrast imaging, X-ray spectrometry.

Otherwise unclear features, such as anomalous optical properties, satellite diffractions and diffuse spots, non stoichiometry can be deeply understood by taking into account the microstructure of the crystal.

Some applications are discussed. Namely polymorphic phase transitions, exsolution phenomena, polytypism and non stoichiometry are taken into account to briefly outline the powerful contribution that TEM can give in their interpretation.

Introduzione

La microscopia elettronica a trasmissione (TEM) costituisce un potente strumento nell'indagine delle microstrutture proprie dello stato solido, vale a dire delle associazioni di fasi, delle varianti di orientazione di una stessa fase e dei difetti di varia natura ivi presenti.

La potenza della tecnica TEM risiede probabilmente nella rilevante mole di dati, qualitativamente diversi, che sono resi accessibili nel corso di uno stesso esperimento, nonché nella loro elevata risoluzione spaziale.

In prima approssimazione, è possibile catalogare l'informazione TEM sotto tre grandi categorie:

* C.N.R., Centro di Studio per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino, Via S. Maria 53, 56100 Pisa.

- a) diffrazione di elettroni, ottenibile su aree di diametro inferiore al micron;
- b) immagini della microstruttura del cristallo, con ingrandimenti fino ad un milione di volte;
- c) registrazione di altri segnali. Di particolare importanza è lo spettro dei raggi X emessi da aree di diametro dell'ordine del migliaio di Ångström.

L'evoluzione recente del microscopio a trasmissione convenzionale nel cosiddetto STEM (scanning transmission electron microscope), riducendo ulteriormente le dimensioni dell'area eccitata, permette di operare con ancora migliore risoluzione spaziale, sia in diffrazione di elettroni che in spettrometria di raggi X.

Prezzo di tutto questo è un'inferiore accuratezza della microscopia elettronica rispetto ad altre tecniche: la misura dei parametri di cella è meno accurata e precisa che in diffrazione di raggi X, l'analisi dello spettro di raggi X porta a risultati solo semiquantitativi, non è certo proponibile oggi un uso immediato del microscopio nella determinazione di strutture cristalline.

Nel corso degli ultimi dieci-quindici anni varie cause hanno operato affinché il microscopio elettronico a trasmissione divenisse strumento usuale nella ricerca mineralogica. La felice congiunzione di eventi è da ricondursi all'elaborazione di teorie e modelli capaci di interpretare il contrasto di immagine dei complicati sistemi di interesse geologico, alla soluzione di difficoltà tecniche nella preparazione dei campioni mediante l'introduzione dell'assottigliatore ionico e, infine, ad un non trascurabile lavoro TEM impostato sui campioni lunari messi a disposizione dalle missioni Apollo.

L'impatto della microscopia elettronica nelle Scienze della Terra non ha rappresentato solo sofisticata strumentazione, dalla quale più agevolmente ottenere informazioni comunque disponibili per altra via. Viceversa, si sono effettivamente aperti nuovi campi di indagine, è diventata possibile la misura di fenomeni precedentemente poco più che speculabili, si è manifestata l'esistenza di una fenomenologia estremamente variata e difficilmente ipotizzabile. In questo quadro è possibile citare la verifica, nonché la misura, dell'ipotesi, formulata per la prima volta da LAVES e GOLDSMITH (1954), sull'esistenza di domini di antifase nei plagioclasti (tra i lavori più recenti WENK e NAKAJIMA, 1980). Ugualmente, l'osservazione di fenomeni di smescolamento in campioni altrimenti supposti omogenei ha conseguenze non lievi nella ricostruzione della loro storia termica. Tra i fenomeni di precipitazione su scala più fine, e quindi più difficilmente evidenziabili per altra via, è possibile citare la formazione delle cosiddette zone di Guinier-Preston, per esempio in ortopirosseni bronzitici. Si tratta di zone arricchite in calcio, coerenti con la matrice, di cui mantengono la struttura (a meno di ordinamento cationico). Da un punto di vista termodinamico, le zone di Guinier-Preston rappresentano fasi metastabili, la cui formazione è favorita da una bassa energia di attivazione. Sono quindi molto spesso il primo passaggio nella sequenza di smescolamento cui può seguire, o può anche non seguire, la formazione di fasi più stabili (lamelle monocline di augite nel caso degli ortopirosseni) (NORD, 1980).

Con questa relazione si intende dare un rapido sguardo allo stato dell'arte. Verrà quindi fatto cenno ad alcuni risultati, assunti come emblematici del tipo di ricerche effettuabili, senza peraltro pretendere di analizzarne qui il significato. Analogamente, non è questa la sede in cui presentare una seppure rudimentale descrizione della teoria sottostante e delle tecniche in uso, per le quali si fa rimando ad uno dei molti testi esistenti (per esempio HIRSCH et al., 1965; GRUNDY e JONES, 1976; WENK, 1976; AMELINCKX et al., 1978; THOMAS e GORINGE, 1979). Esempi di applicazioni a problemi geologici possono infine essere trovati, oltre che nella letteratura di uso corrente, in opere generali quali il testo di WENK (1976) o, per argomenti più definiti, nelle revisioni compiute da SMITH (1974) sui feldspati e da BUSECK et al. (1980) sui pirosseni.

Natura della informazione TEM

Pur escludendo una anche limitata descrizione delle conoscenze necessarie nel lavoro di microscopia elettronica, si ritiene ugualmente utile richiamare alcune basilari nozioni relative alla formazione dell'immagine in un sistema elettronottico. L'approccio è notevolmente semplificato dalla stretta analogia che si può stabilire tra sistemi ottici e sistemi elettronottici.

In fig. 1 è schematizzato il cammino ottico degli elettroni in una lente opportuna (comunemente, un campo magnetico a simmetria assiale). Sul campione, che è tipicamente un disco di diametro infinito rispetto allo spessore (dai 50 ai 1000 Å), incide un fascio di elettroni. La loro trasmissione attraverso il campione comporta interazione non solo con la distribuzione elettronica nel cristallo, come avviene per i raggi X, bensì anche con l'altra componente del potenziale elettrico deflettente, vale a dire la carica positiva associata ai nuclei atomici. Risulta di qui un fattore di diffusione degli elettroni che è circa 10^4 volte il corrispondente fattore di diffusione dei raggi X. Da una tale interazione forte discende tra l'altro la possibilità di ottenere, istantaneamente e da volumi infinitesimali di cristallo, effetti di diffrazione registrabili. La radiazione diffusa dall'oggetto può interferire e produrre, sul piano retrofocale dell'obiettivo, effetti di diffrazione più o meno netti in funzione della cristallinità del campione. Ad opera dell'obiettivo, le varie onde diffratte vengono poi ricombinate a produrre un'immagine dell'oggetto. Un successivo sistema di lenti (proiettore) può essere messo a fuoco sia sul piano immagine sia sul piano retrofocale. È quindi possibile proiettare sul piano di osservazione (schermo fluorescente o lastra fotografica) sia lo spettro di diffrazione degli elettroni sia l'immagine del campione.

Spettro di diffrazione degli elettroni: basti dire, in prima approssimazione, che esso può essere assunto comparabile a quello che si otterrebbe con un goniometro a precessione, vale a dire un'immagine non distorta del reticolo reciproco. Può quindi essere usato, senza eccessiva difficoltà, per ottenere dati relativi alla simmetria ed alla metrica del cristallo.

Immagine: l'ottenimento di un'immagine, formata usando gli elettroni trasmessi attraverso il cristallo, è il risultato più comunemente ricercato. Una tale immagine può essere caratterizzata in termini di risoluzione e contrasto. Il limite di risoluzione ottenibile dipende evidentemente dalla lunghezza d'onda impiegata, essendo, per un sistema ottico privo di aberrazioni, dello stesso ordine di grandezza. Alle tensioni di accelerazione più comunemente in uso in microscopia TEM, al fascio elettronico è associata una lunghezza d'onda di pochi centesimi di Å ($\lambda = 0,037$ Å a 100 kV). Sfortunatamente, la presenza non correggibile di aberrazione sferica e, in modo minore, aberrazione cromatica, porta a limiti di risoluzione punto-punto normalmente peggiori di 3 Å.

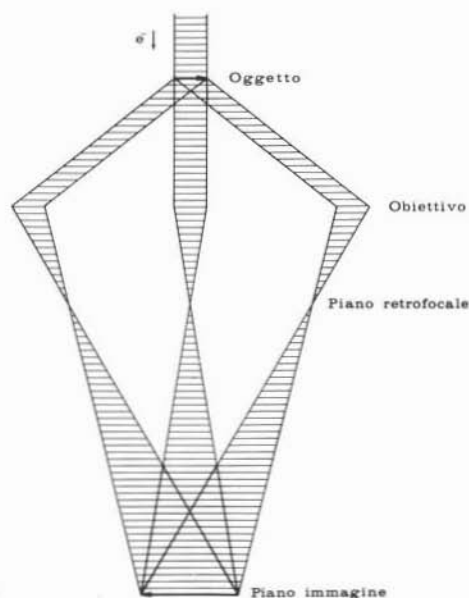


Fig. 1. — Cammino ottico degli elettroni in una lente.

Il contrasto è ottenuto, sostanzialmente, con due diverse modalità, vale a dire come contrasto di ampiezza o come contrasto di fase. Le due tecniche differiscono, dal punto di vista operativo, per il numero di raggi diffratti che vengono lasciati passare dal diaframma dell'obiettivo e che vanno quindi a formare l'immagine: un solo fascio, generalmente bene eccitato, nel caso di contrasto di ampiezza, due o più fasci nel caso del contrasto di fase. I due diversi approcci corrispondono anche, grosso modo, alla microscopia elettronica in risoluzione « medio-bassa » (CTEM) ed alla microscopia ad alta risoluzione (HRTEM). Per chiarire il significato operativo, nonché i risultati attendibili, dei due diversi approcci, viene ipotizzato un caso di studio in fig. 2. Si supponga di avere un cristallo monoclino, il cui asse di simmetria sia parallelo alla direzione di incidenza del fascio elettronico (normale al piano del disegno) e si supponga anche che tale cristallo dia origine ad un

geminato, per riflessione rispetto al piano (001). A partire dallo spettro di diffrazione elettronico, che è descrivibile come sovrapposizione dei due reticoli reciproci, si ottiene contrasto di immagine variabile in funzione dei raggi diffratti che, passando per un opportuno diaframma, vanno a formare l'immagine.

I risultati possibili sono mostrati nella stessa fig. 2. Per quel che riguarda le immagini in contrasto di ampiezza, ottenute cioè utilizzando una sola diffrazione,

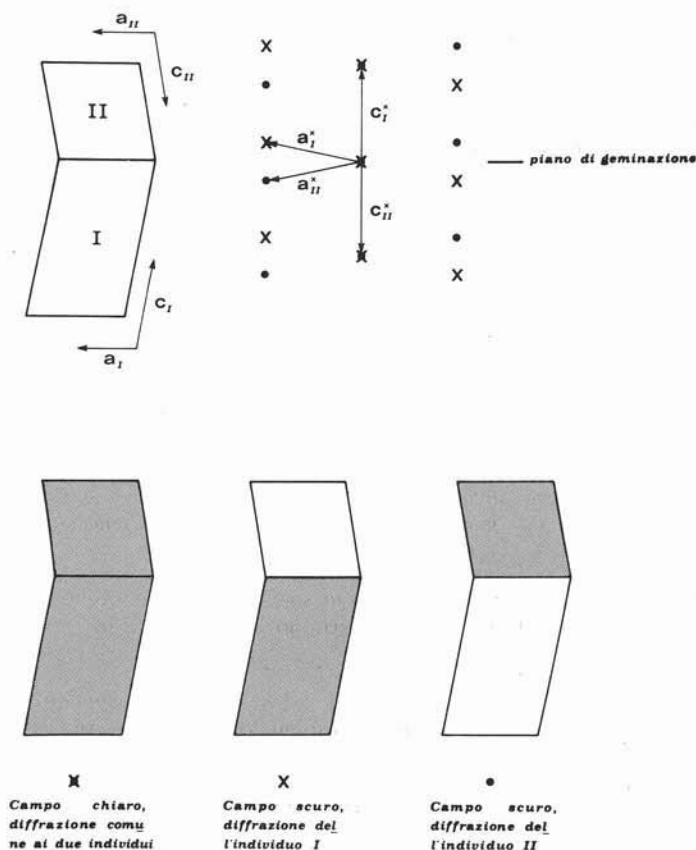


Fig. 2. — Cristallo monoclinico geminato su (001) e suo spettro di diffrazione elettronica. La selezione di raggi diffratti appartenenti ai due individui porta ad immagini, in contrasto di ampiezza, con differente contrasto.

le varie zone dell'immagine appariranno più scure, o più chiare, in dipendenza del contributo da esse fornito a quella direzione di propagazione. Infatti, usando per esempio un riflesso appartenente al reticolo reciproco del primo individuo del geminato, questi apparirà scuro, mentre apparirà chiaro il suo gemello, dal momento che quest'ultimo non contribuisce alla direzione di diffrazione impiegata per la formazione dell'immagine.

Risulta quindi evidente l'importanza della scelta della diffrazione impiegata, nonchè l'utilità di passare in continuazione da immagine a diffrazione e viceversa,

zioni di fase, ad associazione di politipi, a fenomeni di smescolamento da soluzioni solide non più all'equilibrio. Prendendo ad esempio quest'ultimo caso, la modalità con cui la fase smescolata è distribuita attraverso la matrice costituisce una registrazione del meccanismo di precipitazione che ha operato.

Il termine entrato ormai nell'uso per indicare complessivamente tale variata fenomenologia è struttura reale, intesa come l'insieme delle deviazioni della struttura del cristallo dall'idealità. Talora alcune indicazioni sulla natura della struttura reale possono essere ottenute anche per altra via (per esempio topografia di raggi X, studio fine degli effetti di diffrazione, microsonda elettronica, tecniche spettroscopiche, la stessa microscopia ottica). Il vantaggio su queste della microscopia elettronica risiede nella sua più spinta risoluzione spaziale, capace di fornire dettagli della struttura reale su una scala dell'ordine della cella elementare. Ovviamente, poco può fare la microscopia elettronica nello studio della struttura media, campo in cui le altre tecniche hanno un primato indiscusso. A questo proposito è, a mio avviso, da rimarcare l'utilità di un uso congiunto di tecniche macroscopiche e microscopiche. Bisogna infatti evitare da una parte di rinunciare al facile controllo dei parametri microstrutturali, dei quali magari si discute, dall'altra evitare di confondere l'eccezione con la normalità.

La caratterizzazione degli aspetti microstrutturali presenti nel campione pone immediatamente degli interrogativi sulla loro origine. Sono essi difetti di crescita, o sono successivi alla cristallizzazione? Come possono essere interpretati sulla base della storia nota del minerale? Possono contribuire a chiarire aspetti altrimenti oscuri?

Di converso, lo studio della genesi ed evoluzione di un qualunque campione geologico porta di necessità a cercare le tracce che questi processi hanno lasciato, tracce che risiedono, appunto, nei difetti di varia natura che attraversano il minerale e la roccia.

Intorno allo studio delle strutture reali è quindi possibile la confluenza di interessi di varia origine, tale da determinare un rapporto più serrato tra gli specialisti delle molte discipline che si richiamano alle Scienze della Terra.

Applicazioni

Non è certo pensabile di potere limitare, con una qualche definizione, il campo di applicazioni della microscopia elettronica a trasmissione all'interno delle Scienze della Terra. Ciò premesso, è comunque utile riassumere in una tabella alcuni argomenti che sono stati oggetto di studi TEM.

La tabella 1 riporta quindi, aggregate in funzione dell'approccio sperimentale in esse dominante, alcune tra le possibili applicazioni. È da notare come ogni voce della tabella possa costituire il titolo di un ampio capitolo e come molti di questi capitoli possano essere articolati su uno schema logico del tipo: *a)* stato precedente della conoscenza e sua elaborazione critica; *b)* risultati TEM; *c)* arricchimento della conoscenza e sviluppo dell'interpretazione. Più semplicemente,

TABELLA 1

*Possibili applicazioni della microscopia elettronica a trasmissione
in Scienze della Terra*

Diffrazione di elettroni	Riconoscimento di fasi
	Determinazione della loro orientazione
	Determinazione di parametri di cella
Contrasto di ampiezza CTEM	Struttura a mosaico
	Geminazioni
	Dislocazioni
	Deformazioni meccaniche
	Domini di antifase
	Transizioni di fase
	Smescolamento
	Politipismo
	Tracce di fissione
	Tessiture
	Non stechiometria
	Processi di alterazione
Contrasto di fase HRTEM	Ottenimento di immagini di struttura (latice images), utilizzabili nello stesso campo del CTEM, ma su scala più fine e con maggiore dettaglio.
	Determinazione di strutture
Microanalisi di RX in dispersio- ne di energia	Rapida analisi qualitativa
	Analisi semiquantitativa con alta risoluzione spaziale

io mi limiterò qui ad un'esemplificazione, riportando alcuni risultati di studi effettuati su taluni di questi argomenti e facendo riferimento pressochè soltanto alle immagini in contrasto di ampiezza o di fase.

Polimorfismo: come noto, sono possibili transizioni polimorfiche di vario tipo, differenziabili tra loro per la natura dei riarrangiamenti strutturali che esse comportano. Tra le trasformazioni di tipo ricostruttivo è possibile inserire la trasformazione da enstatite monoclina ad enstatite ortorombica, studiata in microscopia ad alta risoluzione da IJIMA e BUSECK (1975) e BUSECK e IJIMA (1975). Questi autori hanno messo in evidenza il persistere di sottili lamelle di fase rombica (di spessore dell'ordine delle decine di Å) all'interno della fase monoclina prodotta nella trasformazione. La distinzione tra le due fasi può essere fatta sulla base delle diverse periodicità che ad esse corrispondono nelle micrografie in contrasto di fase (18 e 9 Å rispettivamente). Inoltre, sia in campioni naturali che in campioni trattati termicamente, sono state individuate zone difettive con periodicità diverse da 9 a 18 Å, cioè sono state individuate fasi non immediatamente inquadrabili nella tradizionale distinzione tra clino ed ortopirosseni. Infine, BUSECK e IJIMA (1975) non si sono limitati a descrivere le relazioni spaziali tra clino ed orto-enstatite, ma hanno anche proposto un metodo capace di determinarne le relazioni genetiche. Il metodo comporta lo studio dello spessore delle lamelle di clinoenstatite e

delle loro geminazioni e permette di distinguere se vi sia stata una trasformazione di fase a partire da ortoenstatite (nel qual caso se essa sia stata determinata da shock, quale in un impatto meteoritico, o da uno sforzo direzionale prolungato, quale nei processi tettonici, o da trasformazione statica a temperature moderate) o, se, viceversa, la fase monoclinica si sia formata ad alta temperatura, a partire da protoenstatite.

Oltre alle trasformazioni ricostruttive, si possono avere trasformazioni del tipo « displacive », tali cioè da comportare aggiustamenti minori nella struttura, che avvengono senza rottura e formazione di legami. Una transizione di questo tipo avviene, per esempio, nel passaggio da pigeonite di alta temperatura, a cella $C2/c$, a pigeonite di bassa temperatura, a cella $P2_1/c$. La discesa in simmetria è determinata dalla differenziazione dell'unica catena silicatica in due catene conformazionalmente distinte. Tale riarrangiamento, evidentemente a bassa energia di attivazione, si innesca contemporaneamente in vari punti, dai quali poi si propaga attraverso tutto il cristallo. Quando due zone a distribuzione ordinata di catene giungono in contatto tra loro, esse possono risultare in registro (per cui si fondono a dare un'unica zona più estesa) o fuori registro (della quantità $1/2 (a+b)$, che corrisponde all'operazione di simmetria che è stata persa nella transizione). In quest'ultimo caso si originano dunque delle zone con diverso schema di ordinamento (APD = antiphase domains), limitate da superfici di contatto tra domini continui (APB = antiphase boundaries). Dal momento che è possibile mettere in evidenza col microscopio i piani di antifase, risulta possibile studiare quale sia la distribuzione dei domini di antifase nel cristallo (per esempio CARPENTER, 1979 a e 1979 b). Sul possibile uso della forma e dimensione dei domini di antifase nei pirosseni quali indicatori delle velocità di raffreddamento si è sviluppato un rilevante dibattito (BUSECK, NORD e VEBLEN, 1980). Infatti, è noto che i piani di antifase possono migrare in seguito alla crescita dei domini più grandi a spese dei più piccoli, con cinetiche dell'ordine dei giorni a temperature attorno ai 700°C (CARPENTER, 1979 a e 1979 b). Di conseguenza, i primi studi effettuati hanno entusiasticamente messo in evidenza una correlazione negativa tra dimensioni dei domini di antifase nei pirosseni e velocità di raffreddamento. Studi eccessivi (CARPENTER, 1979 b) hanno mostrato come in effetti la formazione dei domini di antifase interagisca in modo complesso con parametri quali la composizione, i fenomeni di smiscolamento preesistenti alla formazione dei domini di antifase, i fenomeni di segregazione di impurezze. Ciò nonostante, va rilevato come, in una serie omogenea quale i basalti normativi in silice studiati da GROVE (1979), la relazione sia ben verificata.

Anche i fenomeni di ordinamento cationico, quali avvengono in una onfacite, risultano nella formazione di domini di antifase. A differenza però dalla transizione « displacive » vista per le pigeoniti, la reazione di ordinamento comporta diffusione di materia. Essa ha quindi velocità di preparazione inferiore; come conseguenza, la mobilità dei piani di antifase risulta estremamente bassa.

Smescolamento: fenomeni di precipitazione da soluzione solida che avvengono con diversi meccanismi portano a distribuzioni diverse del soluto nella matrice. Un primo meccanismo è la nucleazione omogenea: in seguito a processi di diffusione si formano zone, definite nello spazio ed in composizione, ricche in soluto. Tale meccanismo avviene ancor più facilmente, quindi a più basse temperature, in siti particolarmente attivi quali le dislocazioni ed i bordi di grano (nucleazione eterogenea). Un ulteriore meccanismo, di più bassa temperatura, è la decomposizione spinodale: essa comporta continuità strutturale tra matrice e fase smescolata, ad essa non sono associati limiti spaziali e composizionali netti, bensì una sorta di modulazione periodica della composizione attraverso il cristallo. L'intervento dell'uno o l'altro dei meccanismi dipende dalla velocità di raffreddamento ed è esprimibile mediante l'uso di diagrammi *TTT*, vale a dire di diagrammi che indicano quale trasformazione è operativa in funzione di una data variazione di temperatura nel tempo (CHADWICK, 1972; CHAMPNESS e LORIMER, 1976).

L'osservazione della microstruttura dei prodotti smescolati permette quindi di risalire al meccanismo che ha operato, e passare poi da questo allo studio delle condizioni di temperatura in cui è avvenuto lo smescolamento (per esempio, BUSECK, NORD e VEBLEN, 1980). La morfologia delle fasi smescolate è altresì suscettibile di evoluzione, per crescita dei precipitati più estesi a spese dei più piccoli. Così, NORD e McCALLISTER (1979) hanno potuto seguire l'evoluzione nel tempo di un clinopirosseno che dapprima decompone spinodalmente e poi evolve verso un'associazione lamellare di fasi smescolate. Un notevole aiuto nello studio dei fenomeni di smescolamento è infine costituito dalla possibilità di utilizzare sistemi microanalitici a dispersione di energia, in grado di collegare all'immagine dati composizionali semiquantitativi (per esempio, NABUGAI et al., 1978).

Politipismo: le serie politipiche, quali ad esempio il gruppo delle miche, esibiscono spesso rilevanti fenomeni di disordine nella direzione di ripetizione degli strati. Anche in questo caso, la microscopia elettronica a trasmissione può essere di grande aiuto, permettendo di evidenziare gli errori di sequenza. Inoltre, è stato recentemente mostrato (AMOURIC, BARONNET e FINCK, 1978; IJIMA e BUSECK, 1978) come, dalle immagini di struttura delle miche, ottenute in altra risoluzione, sia possibile determinare l'operazione geometrica che riporta in sé strati adiacenti, distinguendo quindi tra diversi politipi costituiti da un uguale numero di strati. A titolo di esempio, una di queste immagini (muscovite 1M, vista lungo $[100]$) è riportata in fig. 4a, mentre la fig. 4b riporta il disegno della struttura della muscovite 1M, vista nella stessa direzione.

L'aspetto più importante dell'immagine è fornito dalle macchie bianche, allineate ad una distanza di $4,3 \text{ \AA}$ su righe che sono separate tra loro di circa $10 \text{ \AA}$ (distanza basale dello strato mica) e che corrispondono, nella struttura, al piano di interstrato. La loro posizione corrisponde ai « canali », a basso potenziale deflettente, compresi tra i cationi che giacciono su tale piano. Lo studio della posizione relativa delle macchie su file consecutive permette dunque di determinare il modo

in cui gli strati si succedono nel cristallo e quale sia quindi la sequenza politipica. Studi di questo genere sono di fondamentale importanza nella comprensione dei processi di crescita, vale a dire del modo in cui la sequenza politipica si riproduce nello spazio e delle cause che ne determinano la regolarità o la presenza, in essa, di errori nella successione degli strati.

Serie polisomatiche: anche in questo campo il contributo della microscopia elettronica a trasmissione ha una rilevanza estrema. Infatti, essendo le serie polisomatiche caratterizzate dalla presenza di comuni unità strutturali, combinate tra loro in vari rapporti e con diverse modalità, si ha in esse un'alta probabilità di avere difetti di combinazione. Esempi di serie polisomatiche sono le humiti, la serie serpentino-clorite, i biopiriboli. Con il termine biopiriboli si intendono un gruppo di minerali che hanno come termini estremi miche e pirosseni, come termine intermedio più comune gli anfibioli. Le loro strutture possono essere idealmente ottenute per combinazione di due moduli fondamentali: il modulo *P* (estraibile dalla struttura del pirosseno) ed il modulo *M* (estraibile dalla struttura delle miche). La principale differenza tra le strutture

ipotizzabili è data dal grado di polimerizzazione delle catene silicatiche (catene singole, doppie, triple, ... *n*-uple) (THOMPSON, 1978). Alcune di queste si ritrovano in natura come cristalli con struttura e composizione definite: jimthompsonite e clino-jimthompsonite a catene triple, chesterite ad alternanza di catene doppie e triple (VEBLEN e BURNHAM, 1978 a e 1978 b). Esistono poi strutture a più estesa polimerizzazione, presenti come domini all'interno di cristalli a matrice biopiribolica.

Numerosi sono stati gli studi HRTEM su biopiriboli (VEBLEN, BUSECK e BURNHAM, 1977; VEBLEN e BUSECK, 1979 e 1980; VEBLEN, 1980; WHITTAKER, CRESSEY e HUTCHINSON, 1981). Tra i principali risultati è possibile ricordare l'osservazione di nastri di catene silicatiche a vari gradi di polimerizzazione, presenti

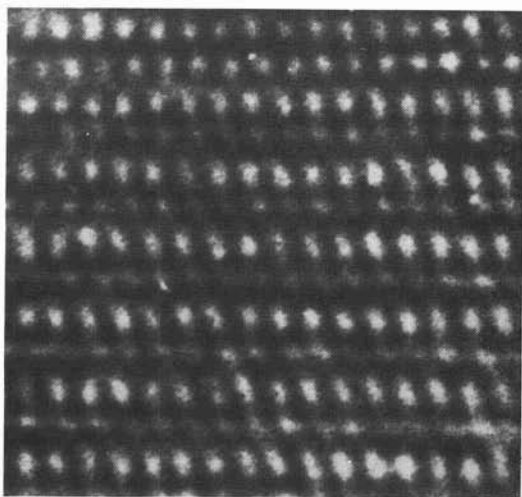


Fig. 4 a. — Immagine strutturale di muscovite IM, vista lungo [100] (per cortesia di AMOURIC e BARONNET).

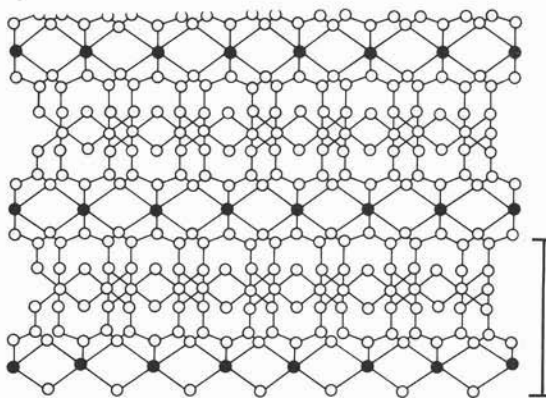


Fig. 4 b. — Struttura della mica muscovite IM vista lungo [100] (per cortesia di AMOURIC e BARONNET).

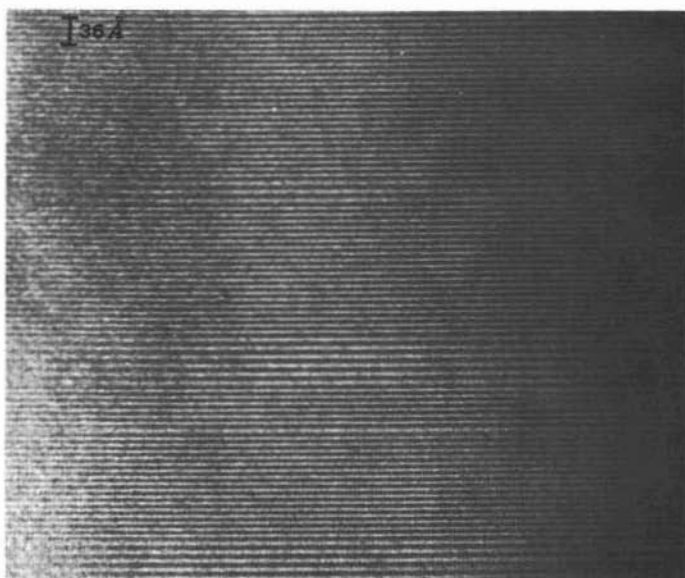


Fig. 5. — Associazione lamellare di versiliaite (frange a 12 Å) ed apuanite (frange a 9 Å).

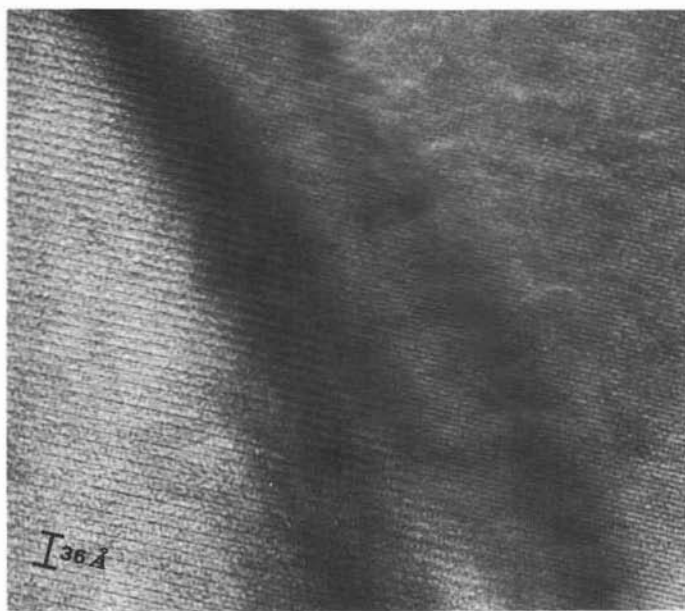


Fig. 6. — Associazione a grossi domini di versiliaite (frange a 12 Å) e schafarzikite (frange a 6 Å).

come errori di larghezza di catena, e la descrizione delle modalità con cui tali difetti interagiscono tra loro. Di particolare interesse sono poi le terminazioni di tali difetti all'interno del cristallo; ad esempio, VEBLEN e BUSECK (1980) hanno

messo in evidenza l'assenza di intere colonne di ottaedri e tetraedri, tali da determinare canali vuoti di grande diametro (fino a 6 Å) e hanno sottolineato l'importanza che tali zone rivestono nei processi di diffusione di materia attraverso il cristallo. Inoltre, sono state chiarite le relazioni geometriche tra le varie fasi nel cristallo, permettendo quindi una migliore comprensione della reazione di idratazione del pirosseno a dare anfibolo e, come termine ultimo, talco. Infine, non è da trascurare l'osservazione, fatta da BUSECK e VEBLEN (1978), sul ruolo che zone difettive di questo genere possono avere nella cattura di elementi cristallograficamente incompatibili con la matrice cristallina.

Non stechiometria: il comportamento non stechiometrico di molti minerali è cosa nota. Vacanze, interstiziali, sostituzioni isomorfe, stati di ossidazione diversi, associazioni di fasi differenti sono le comuni chiavi di lettura. Se pure esiste uno schema concettuale cui è riconducibile il fenomeno della non stechiometria, non meno interessante è lo studio delle modalità effettivamente operanti. Esistono difetti dispersi nel cristallo, o sono essi in qualche modo raggruppati? Se sì, danno essi origine ad una zona chimicamente e strutturalmente definita? Esiste una superstruttura, più o meno periodica, attraverso l'intero cristallo? Questi sono solo alcuni dei possibili interrogativi. La non stechiometria è particolarmente diffusa in ossidi e solfuri. Tra gli altri, esiste un gruppo di minerali, ossisolfuri di ferro ed antimonio, comprendente schafarzikite, versiliaite ed apuanite. Lo studio chimico ed il raffinamento strutturale indicavano un loro comportamento non stechiometrico, con significative deviazioni dalle formule cristallografiche ideali (MELLINI, MERLINO e ORLANDI, 1979; MELLINI e MERLINO, 1979). Un successivo studio HRTEM ha permesso di interpretare questo comportamento, come dovuto alla coesistenza nello stesso cristallo di due diverse fasi (MELLINI, AMOURIC, BARONNET e MERCURIOT, 1981). La fig. 5 mostra quindi l'associazione tipica tra versiliaite ed apuanite: una matrice a 18 Å (apuanite) è solcata da sottili lamelle a 12 Å (versiliaite). In fig. 6 è riportato invece l'aspetto dell'associazione tra versiliaite e schafarzikite, basata sulla coesistenza di domini delle due fasi con dimensione di migliaia di Å.

Conclusioni

È possibile terminare questa relazione sottolineando alcuni punti chiave:

- 1) La microscopia elettronica a trasmissione ha assunto un'importanza sempre maggiore in discipline quali la cristallografia, la mineralogia, la petrologia, fino a diventare strumento usuale in questo genere di ricerche.
- 2) Essa permette una più profonda conoscenza dei minerali, basata sullo studio delle loro strutture reali.
- 3) La fenomenologia difettiva che gli studi TEM vanno rivelando non solo dà risposta a vecchi quesiti, bensì pone anche una serie di questioni non irrilevanti

- (per esempio, a proposito della ripartizione degli elementi in tracce o del significato termodinamico di misure effettuate sulla sola struttura media).
- 4) L'approccio migliore, ad un qualsiasi problema, sembra essere dato da un uso oculato di tecniche macroscopiche e microscopiche.
 - 5) Sarebbe errato considerare l'uso di tecniche TEM come una metodologia definita. Viceversa, è essa una via ancora da percorrere.
 - 6) Attorno ai risultati TEM, ed alla loro interpretazione, si può determinare una confluenza di interessi da parte di specialisti in discipline diverse.

BIBLIOGRAFIA

- ALLPRESS J.G., SANDERS J.V. (1973) - *The direct observation of the structures of real crystals by lattice imaging*. J. Appl. Cryst., 6, 165-190.
- AMELINCKX S., GEVERS R., VAN LANDUYT J. (1978) - *Diffraction and imaging techniques in material science*. North-Holland, Amsterdam.
- AMOURIC M., BARONNET A., FINCK C. (1978) - *Polytypisme et desordre dans les micas dioctaedriques synthetiques; étude par imagerie de reseau*. Mat. Res. Bull., 13, 627-634.
- BUSECK P.R., IIJIMA S. (1974) - *High resolution electron microscopy of silicates*. Amer. Miner., 59, 1-21.
- BUSECK P.R., IIJIMA S. (1975) - *High resolution electron microscopy of enstatite. II: Geological application*. Amer. Miner., 60, 771-784.
- BUSECK P.R., NORD G.L., VEBLEN D.R. (1980) - *Subsolidus phenomena in pyroxenes*, in C.T. PREWITT (1980) - *Reviews in Mineralogy, vol. 7, Pyroxenes*. Mineralogical Society of America, Washington.
- BUSECK P.R., VEBLEN D.R. (1978) - *Trace elements, crystal defects, and high resolution electron microscopy*. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 669-678.
- CARPENTER M.A. (1979 a) - *Contrasting properties and behaviour of antiphase domains in pyroxenes*. Phys. Chem. Minerals, 5, 119-131.
- CARPENTER M.A. (1979 b) - *Experimental coarsening of antiphase domains in a silicate mineral*. Science, 206, 681-683.
- CHADWICK G.A. (1972) - *Metallography of phase transformations*. Butterworths, London.
- CHAMPNESS P.E., LORIMER G.W. (1976) - *Exsolution in silicates*, in WENK H.R. (1976) - *Electron Microscopy in Mineralogy*. Springer Verlag, Berlin.
- GROVE T.L. (1979) - *An experimental calibration of submicroscopic textures in lunar pyroxenes: a transmission electron microscopy study*. Lunar Planet. Sci., 10, 467-469.
- GRUNDY P.J., JONES G.A. (1976) - *Electron microscopy in the study of materials*. Edward Arnold, London.
- HIRSCH P.B., NICHOLSON R.B., HOWIE A., PASHLEY D.W., WHELAN M.J. (1965) - *Electron microscopy of thin crystals*. Butterworths, London.
- IIJIMA S., BUSECK P.R. (1975) - *High resolution electron microscopy of enstatite. I: Twinning, polymorphism and polytypism*. Amer. Miner., 60, 758-770.
- IIJIMA S., BUSECK P.R. (1978) - *Experimental study of disordered mica structures by high resolution electron microscopy*. Acta Cryst., A34, 709-719.
- LAVES F., GOLDSMITH J.R. (1954) - *Long-range short-range order in calcic plagioclases as continuous and reversible function of temperature*. Acta Cryst., 7, 465-472.
- MELLINI M., MERLINO S., ORLANDI P. (1979) - *Versiliaite and apuanite, two new minerals from the Apuan Alps, Italy*. Amer. Miner., 64, 1230-1234.
- MELLINI M., MERLINO S. (1979) - *Versiliaite and apuanite: derivative structures related to schafazkikite*. Amer. Miner., 64, 1235-1242.

- MELLINI M., AMOURIC M., BARONNET A., MERCURIOT G. (1981) - *Microstructures and non stoichiometry in schafarzikite minerals*. Amer. Miner., 66, 1073-1079.
- NOBUGAI K., TOKONAMI M., MORIMOTO N. (1978) - *A study of subsolidus relations of the Skaergaard pyroxenes by analytical microscopy*. Contrib. Miner. Petrol., 67, 111-117.
- NORD G.L. (1980) - *The composition, structure and stability of Guinier-Preston zones in lunar and terrestrial orthopyroxene*. Phys. Chem. Minerals, 6, 109-128.
- NORD G.L., MCCALLISTER R.H. (1979) - *Kinetics and mechanism of decomposition in $Wo_{21}En_{31}Fs_{48}$ clinopyroxene*. Geol. Soc. Amer. Abstracts, 11, 488.
- O'KEEFE M.A., BUSECK P.R. (1979) - *Computation of high resolution TEM images of minerals*. Trans. Amer. Cryst. Assoc., 15, 27-44.
- SMITH J.V. (1974) - *Feldspar minerals*, vol. I. Springer Verlag, Berlin.
- THOMAS G., GORINGE M.J. (1979) - *Transmission electron microscopy of materials*. John Wiley & Sons, New York.
- THOMPSON J.B. (1978) - *Biopyriboles and polysomatic series*. Amer. Miner., 63, 239-249.
- VEBLE D.R. (1980) - *Anthophyllite asbestos: microstructures, intergrown sheet silicates, and mechanism of fiber formation*. Amer. Miner., 65, 1075-1086.
- VEBLE D.R., BURNHAM C.W. (1978 a) - *New biopyriboles from Chester, Vermont: I. Descriptive mineralogy*. Amer. Miner., 63, 1000-1009.
- VEBLE D.R., BUSECK P.R. (1979) - *Chain-width order and disorder in biopyriboles*. Amer. Miner., 64, 687-700.
- VEBLE D.R., BUSECK P.R. (1980) - *Microstructures and reactions mechanism in biopyriboles*. Amer. Miner., 65, 599-623.
- VEBLE D.R., BURNHAM C.W. (1978 b) - *New biopyriboles from Chester, Vermont: II. The crystal chemistry of jimthompsonite, clinojimthompsonite, and chesterite, and the amphibole-mica reaction*. Amer. Miner., 63, 1053-1073.
- VEBLE D.R., BUSECK P.R., BURNHAM C.W. (1977) - *Asbestiform chain silicates: new minerals and structural groups*. Science, 198, 359-365.
- WENK H.R. (1976) - *Electron microscopy in mineralogy*. Springer Verlag, Berlin.
- WENK H.R., NAKAJIMA Y. (1980) - *Structure, formation and decomposition of APB's in calcic plagioclase*. Phys. Chem. Minerals, 6, 169-186.
- WHITTAKER E.J.W., CRESSEY B.A., HUTCHINSON J.L. (1981) - *Terminations of multiple-chain lamellae in grunerite asbestos*. Min. Mag., 44, 27-35.