

ELIO CANNILLO*, ROBERTA OBERTI**, LUCIANO UNGARETTI*

CORANF, UN PROGRAMMA PER IL CALCOLO E L'ELABORAZIONE DI PARAMETRI CHIMICI E GEOMETRICI DEGLI ANFIBOLI

RIASSUNTO. — Viene descritto un programma fortran che permette di effettuare analisi cristallografiche di anfiboli a partire dai risultati del raffinamento cristallografico e di correlare fra di loro i parametri chimici e geometrici ottenuti per i singoli termini.

ABSTRACT. — A fortran program for the elaboration of the data obtained from crystallographic refinements of amphiboles is described. The program allows to calculate a number of geometrical parameters and the site population which gives the best agreement with the crystallographic results; all the possible correlations among chemical and geometric parameters are then computed and plotted on request.

Nel corso degli ultimi anni presso il Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale di Pavia, nell'ambito di un programma di studio cristallografico dei minerali delle rocce, sono state raffinate le strutture di circa 130 clino-anfiboli, provenienti da rocce di particolare interesse petrogenetico e paragenetico. Le informazioni cristallografiche contenute nei risultati di una così numerosa serie di raffinamenti sono certamente superiori a quelle che si sono precedentemente potute ricavare dall'esame comparativo di piccoli gruppi di termini. Va tenuto presente a questo riguardo che il numero dei raffinamenti di clino-anfiboli effettuati in altri laboratori e finora pubblicati in letteratura non supera la trentina (CAMERON e PAPIKE, 1979).

Per utilizzare convenientemente tale archivio di dati cristallografici e poter elaborare automaticamente le informazioni fornite dai raffinamenti (popolazione, distanze e carica dei vari siti della struttura, nonché tutte le grandezze da queste derivabili), è stato realizzato un programma fortran che calcola, a partire dai risultati dei singoli raffinamenti, una serie di parametri cristallografici opportunamente definiti e ricerca le correlazioni esistenti fra parametri omologhi di termini diversi. L'uso del programma consente, fra l'altro, di evidenziare strutture che deviano dall'andamento generale mostrato dalle altre e di riconoscere e classificare i clino-anfiboli sulla base di parametri geometrico-strutturali, molto meglio correlati, rispetto a quelli puramente chimici, con le condizioni petrogenetiche.

Le principali assunzioni di cui fa uso il programma nel corso dell'analisi cristallografica di un clino-anfibolo sono quelle descritte da UNGARETTI et al. (1981 a, 1981 b) e UNGARETTI (1980). In particolare:

* Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale del C.N.R., Università di Pavia.

** Istituto di Cristallografia dell'Università di Pavia.

1) La formula cristallografica assunta dal programma è: $A_{0.1}B_2C_3^{VI}T_8^{IV}O_{22}$ (OH, F, Cl)₂, dove i cationi A, B, C, T occupano rispettivamente i siti strutturali A, M4, M1 + M2 + M3, T1 + T2.

2) In assenza di informazioni chimiche, gli elementi presi in considerazione sono: Li, Na, Ca, Mg, Fe²⁺, Fe³⁺, Al, Si, O, OH, Cl. Disponendo di un'analisi chimica, vengono considerati anche K (in A), Ti⁴⁺ (in M2) e Mn (in M3 e/o M4).

3) L'alluminio tetraedrico viene assunto totalmente ordinato nel sito T1 (DOMENEGHETTI et al., 1980), e l'entità della sostituzione Al-Si è determinata sulla base della relazione: $Al^{IV} = (<T1-O> - 1,62) \times 36,134$; risulta in tal modo determinata anche la carica negativa totale data dalla parte anionica (Si, Al)₈O₂₂(OH)₂.

4) La carica positiva data dal sito A, che di norma viene raffinato assumendo un disordine posizionale su tre siti indicati con A (0, 1/2, 0), Am (x, 1/2, z) e A2 (0, y, 0), viene, in prima istanza, calcolata trasformando in Na il numero totale di elettroni di tali siti: il raffinamento cristallografico fornisce infatti il numero totale di elettroni dei siti A, che comprendono Na, K e vacanze, ma non permette, in via generale, di stabilire univocamente le proporzioni relative di questi tre componenti. Successivamente Na presente nelle posizioni A e Am (il sito A2 ha distanze di legame incompatibili con la presenza di K) viene parzialmente o totalmente trasformato in K: a) se indicato da un'analisi chimica, b) se l'occupazione totale dei siti A supera l'unità.

5) La carica positiva totale e la composizione del sito M4 (× 2) e del sito M4' (× 2) (che rappresenta una posizione alternativa distante circa 0,5 Å da M4 e nella quale tendono a ordinarsi, in alcuni anfibioli, Fe e Mg eventualmente presenti in sostituzione di Ca e Na) vengono calcolate direttamente dalle occupanze fornite dal raffinamento. Il sito M4 viene raffinato a Li + Na, oppure a Na + Ca, oppure a Ca + Fe, rispettivamente per un numero di elettroni inferiore a 22, compreso fra 22 e 40, superiore a 40, mentre il sito M4' viene raffinato di norma a Fe + vacanza.

6) Sottraendo dalla carica anionica totale la carica complessiva dei siti A e M4, si ottiene il numero di cariche positive, di norma comprese fra 10 e 12, per i cationi ottaedrici che occupano i siti M1 (× 2), M2 (× 2) e M3 (× 1).

7) Il sito M1 viene trattato a Mg e Fe²⁺ e la sua composizione viene direttamente calcolata dalle occupanze del sito fornite dal raffinamento.

8) Il sito M3 viene trattato a Mg, Fe²⁺ e Fe³⁺; le relative proporzioni vengono dedotte dalla risoluzione di un sistema di tre equazioni in tre incognite del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{llll} \text{Mg} & + & \text{Fe}^{2+} & + & \text{Fe}^{3+} & = & 1 \\ 12 \text{ Mg} & + & 26 \text{ Fe}^{2+} & + & 26 \text{ Fe}^{3+} & = & E \\ 2.076 \text{ Mg} & + & 2.120 \text{ Fe}^{2+} & + & 2.029 \text{ Fe}^{3+} & = & d_{obs} \end{array} \right.$$

dove E e d_{obs} sono gli elettroni e la distanza media di legame M3-O, ricavati dal raffinamento.

9) Analogamente, la composizione del sito M2 viene determinata risolvendo un sistema di quattro equazioni in quattro incognite del tipo:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Mg} + \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{Al} = 1 \\ 12 \text{ Mg} + 26 \text{ Fe}^{2+} + 26 \text{ Fe}^{3+} + 13 \text{ Al} = E \\ 2.076 \text{ Mg} + 2.120 \text{ Fe}^{2+} + 2.029 \text{ Fe}^{3+} + 1.926 \text{ Al} = d_{obs} \\ 2 \text{ Mg} + 2 \text{ Fe}^{2+} + 3 \text{ Fe}^{3+} + 3 \text{ Al} = carica \end{array} \right.$$

dove le equazioni esprimono, nell'ordine, il vincolo dell'occupanza completa del sito, del numero di elettroni, della distanza di legame media osservata M2-O come combinazione lineare delle distanze che avrebbero singolarmente nel sito i costituenti puri e, infine, della carica positiva necessaria per bilanciare, insieme a M1 e M3, quella anionica residua. Se però le cariche totali residue per i due cationi M2, una volta sottratta dalla carica anionica quella di A + M4 + M1 + M3, sono meno di 4 o più di 6, vengono adottate soluzioni particolari, rispettivamente a soli cationi bivalenti o a soli cationi trivalenti.

Non sempre il sistema per il caso generale dà soluzioni accettabili. Non sono tali evidentemente le soluzioni negative per qualche incognita. In caso di mancata soluzione, il programma ripete il procedimento variando l'unico grado di libertà, cioè il termine noto della quarta equazione, fino a trovare una soluzione accettabile. Questo comporta una ridistribuzione cristallochimicamente ragionata dello sbilanciamento di carica così introdotto fra gli altri siti della struttura, risultato che viene ottenuto variando, entro limiti prefissati, i rapporti Al-Si in T1, Fe^{2+} - Fe^{3+} in M3, Ca-Na-Fe in M4, K-Na in A, la composizione di M2 e, se necessario, i valori delle distanze singole nella terza equazione di M2.

Oltre ai quattro elementi chimici già trattati, possono intervenire nella soluzione di M2 anche Li e Ti. Il Li viene automaticamente introdotto nel caso che il sito M2 in totale comprenda meno di 24 elettroni e sia pertanto insoddisfacente anche la soluzione a solo Mg (un trattamento analogo è previsto, in un caso del genere, anche per M1 e M3). Il Ti viene invece introdotto nel sistema solo se, avendo a disposizione un'analisi chimica, si intende fornire questo dato come vincolo al programma. Non potendosi però scrivere una quinta equazione per M2, il programma si limita a correggere, in questo caso, i quattro termini noti del sistema, sottraendovi i contributi attribuibili alla quantità nota di Ti.

Individuata la composizione chimica di ogni sito, il programma, prima di scrivere la formula cristallochimica completa dell'anfibolo, indica analiticamente sito per sito: situazioni particolari incontrate nel corso della soluzione, composizione, carica, numero di elettroni e distanza media calcolata per la soluzione adottata inizialmente, variazioni di composizione via via apportate, se del caso, per riassorbire eventuali sbilanciamenti di carica introdotti con la soluzione di M2. Un esempio delle principali informazioni cristallochimiche fornite dal programma è riportato in tabella 1.

Ottenuta la formula cristallochimica, il programma la esprime in termini di percentuali di end-members scelti fra quelli rappresentati in figura 1. Nel classi-

TABELLA 1
*Selezione di dati cristallografici forniti dal programma CORANF
 per un anfibolo monoclinico*

SITO	MOLTEPLICITA' (F.U.)	ELETTRONI PER SITO	DISTANZA MEDIA
M1	2	27.192	2.0804
M2	2	26.890	2.0094
M3	1	14.954	2.0853
M4	2	34.330	2.4897
A	1	1.771	2.8337
AM	2	0.440	2.8652
A2	2	1.166	2.6143
M42	2	0.416	
RAPPORTO INIZIALE S1/A1			
	Si 7.4283	Al 0.5717	
SITO A	K 0.0400	Na 0.2379	Fe ²⁺ 0.0160
SITO M4	Ca 1.3896	Na ₂ 0.5944	DCALC 2.0810
SITO M1	Mg 1.7720	Fe ²⁺ 0.2280	DOBS 2.0804
SITO M3	Mg 0.7890	Fe ²⁺ 0.1689	DCALC 2.0853
SITO M2	Mg 0.9321	Fe ²⁺ 0.1378	Al 0.9277
CARICHE			
	DOBS 2.0853	CALC 4.000	CALC 2.042
	Ti 0.0	DOBS 2.0094	DOBS 2.0094
	DOBS 2.0094	DOBS 2.0094	CALC 4.930
CARICHE RESIDUE -0.084			
VARIATO RAPPORTO S1/A1	Si 7.4083	Al 0.5917	
CARICHE RESIDUE -0.054	Ca 1.3396	Na 0.6144	Fe ²⁺ 0.0460
VARIATA COMPOSIZIONE M4	Mg 0.7890	Fe ²⁺ 0.2110	DCALC 2.0893
CARICHE RESIDUE -0.044	Mg 0.9338	Fe ²⁺ 0.1380	Al 0.9260
VARIATA COMPOSIZIONE M3		Fe ²⁺ 0.0023	Ti 0.0
CARICHE RESIDUE -0.002			DOBS 2.0094
VARIATA COMPOSIZIONE M2			CALC 4.928
A	0.278	M4	3.386
K _{0.040} Na _{0.238} Ca _{1.340} Na _{0.614} Fe _{0.046} Mg _{3.495} Fe _{0.577} Fe _{0.002} Al _{0.926} Si _{7.408} Al _{0.592} O _{22(OH)2}			
3.377	34.746	69.036	
END MEMBERS			
WIN 0.337	HR 0.314	KAT 0.278	TRE 0.072
ANALISI RISULTANTE (A.F.U.)			
K 0.040	Na 0.852	Ca 1.340	Fe 0.625
Mg 3.495	Al 1.518	Si 7.408	
ANALISI CHIMICA			
K 0.040	Na 0.890	Ca 1.270	Fe 0.600
Mg 3.610	Al 1.620	Si 7.290	Ti 0.010
Mn 0.010			
A	0.278	M4	3.348
K _{0.040} Na _{0.238} Ca _{1.270} Na _{0.652} Mn _{0.010} Fe _{0.068} Mg _{3.610} Fe _{0.502} Fe _{0.030} Al _{0.910} Ti _{0.010} Si _{7.290} Al _{0.710} O _{22(OH)2}			
3.377	34.589	69.204	

Nelle due formule cristallografiche riportate i numeri scritti sopra e sotto la riga si riferiscono rispettivamente alla carica e al numero di elettroni di ciascuna delle quattro porzioni strutturali.

ficare gli anfiboli (SMITH e UNGARETTI, manoscritto in preparazione), sono stati presi in considerazione i 13 end-members che differiscono tra loro in conseguenza delle sostituzioni isomorfe eterovalenti stechiometricamente possibili, trascurando pertanto ogni sostituzione isomorfa isovalente del tipo $Mg-Fe^{2+}$ o $Al-Fe^{3+}$; l'introduzione di end-members che differiscono solo per una sostituzione isomorfa isovalente rappresenta un'inutile complicazione nella classificazione cristallografica degli anfiboli, tanto più se si considera che sono proprio le sostituzioni isomorfe eterovalenti quelle cui corrispondono le più significative variazioni geometriche e quindi energetiche.

Tenuto conto che in un idrossi-anfibolo si possono avere variazioni di carica a seguito di sostituzioni isomorfe eterovalenti nelle seguenti quattro porzioni strutturali: sito A, sito M4, siti ottaedrici, siti tetraedrici, è possibile rappresentare qualunque termine con quattro parametri ABCD che definiscono, nel modo ritenuto più opportuno, la situazione cristallografica nelle quattro porzioni strutturali sopra menzionate; tenuto inoltre conto che la combinazione della situazione di carica nelle quattro porzioni deve comunque dare luogo ad una formula chimica neutra, la conoscenza di tre qualunque dei quattro parametri ABCD determina

univocamente il quarto. In particolare, nella costruzione del parallelepipedo di figura 1, sono stati scelti tre assi lungo i quali ogni anfibolo stacca dei parametri ACD così definiti: A, variabile fra 0 e 1, rappresenta il numero di cationi monovalenti, Na e/o K, che occupano il sito A; C, variabile fra 0 e 2, rappresenta il numero di cationi trivalenti nella porzione ottaedrica (se è presente una quantità

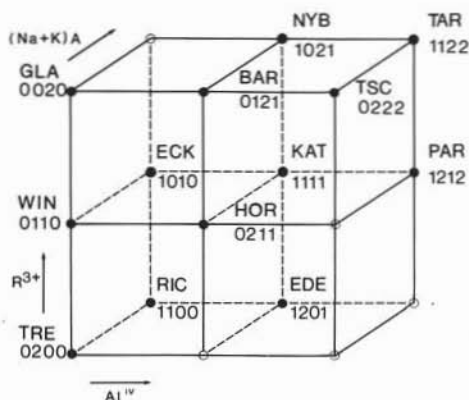


Fig. 1. — Rappresentazione grafica dei 13 end-members presi in considerazione dal programma. I simboli di tre lettere stanno per: NYB = nybôte (UNGARETTI et al., 1980), TAR = taramite, GLA = glaucofane, BAR = barroisite, TSC = tschermakite, ECK = eckermanite, KAT = kato-forite, PAR = pargasite, WIN = winchite, HOR = orneblenda, RIC = richterite, EDE = edenite, TRE = tremolite. I quattro numeri accanto a ogni simbolo rappresentano i parametri composizionali di ogni end-member (vedi testo).

le più corte distanze dal termine in questione. Le percentuali di end-members possono essere ricavate dalla soluzione del sistema di quattro equazioni in quattro incognite:

$$\begin{cases} a_1X + a_2Y + a_3Z + a_4W = A \\ b_1X + b_2Y + b_3Z + b_4W = B \\ c_1X + c_2Y + c_3Z + c_4W = C \\ d_1X + d_2Y + d_3Z + d_4W = D \end{cases}$$

nel quale ABCD sono i valori dei quattro parametri composizionali del termine considerato, mentre, ad es., a_1 b_1 c_1 d_1 rappresentano i valori dei corrispondenti parametri per il primo dei quattro end-members più vicini. In realtà, come detto sopra, le equazioni indipendenti sono solo tre, ma anche le incognite possono essere ridotte a tre, perché, ad es., $W = 1 - X - Y - Z$. Ovviamente, per posizioni particolari dell'anfibolo considerato (come ad es. su una faccia del parallelepipedo o su una diagonale) sarà sufficiente esprimere la sua composizione in

c di Ti^{4+} questa va conteggiata come $2c$ ai fini di questo parametro); D, variabile fra 0 e 2, rappresenta il numero di atomi di Al che sostituiscono il Si nella porzione tetraedrica; il quarto parametro, B, variabile fra 0 e 2, non rappresentato nel diagramma, ma presente insieme agli altri accanto al simbolo abbreviato di ciascuno dei 13 end-members, definisce il numero degli atomi di Ca per formula unitaria. Data la scelta effettuata vale la relazione: $A + B + C - D = 2$.

Il programma calcola pertanto, per ogni termine analizzato, il valore dei quattro parametri ABCD sopra definiti e determina quali sono gli end-members ad esso più vicini. In via generale, la posizione di ogni termine sarà compresa in una piramide definita da quattro end-members, tre dei quali avranno anche

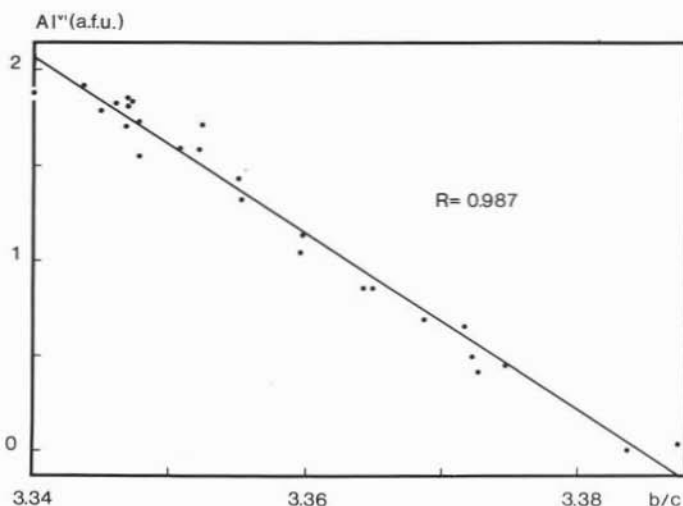


Fig. 2. — Variazione del rapporto b/c con Al^{VI} nel sito M2; la retta di correlazione $X = -46,2577 (b/c) + 156,7029$, $R = 0,987$, è stata calcolata con 26 anfiboli blu di origine metamorfica. X è la quantità di Al^{VI} espressa in atomi per formula unitaria, R è il coefficiente di correlazione. La differenza a 2 dell' Al^{VI} ricavato dall'equazione precedente dà direttamente la quantità di Fe^{3+} presente in M2, se il termine in questione non presenta significative sostituzioni isomorfe eterovalenti rispetto alla formula chimica ideale per questa famiglia.

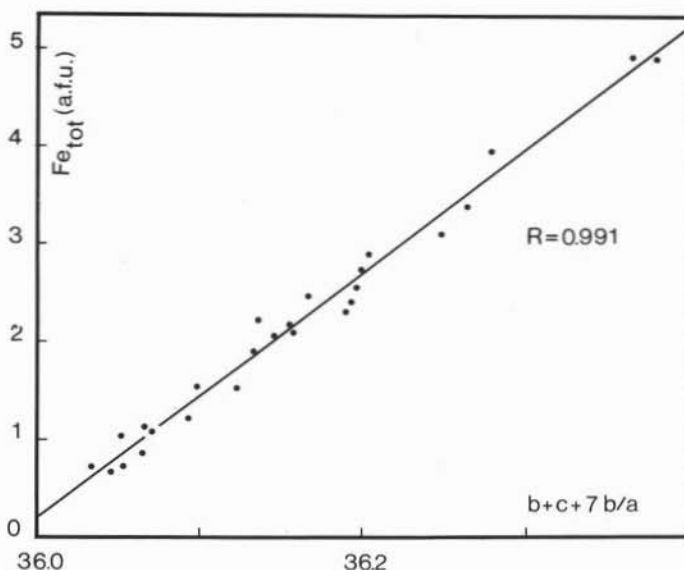


Fig. 3. — Variazione della funzione dei parametri di cella $(b + c + 7 b/a)$ con il Fe totale. La retta di correlazione $X = 12,4307 (b + c + 7 b/a) - 448,7415$, $R = 0,991$, è stata calcolata per gli stessi anfiboli di figura 2. X è la quantità di Fe totale espressa in atomi per formula unitaria e R è il coefficiente di correlazione. Fe totale — Fe^{3+} (ricavato come illustrato nella didascalia di figura 2) = Fe^{2+} ; la differenza a 3 del Fe^{2+} dà il Mg presente nello strato ottaedrico.

termini di tre o due soli end-members. L'esempio della tabella 1 riporta anche i risultati di questa parte del programma.

A questo punto, se è disponibile un'analisi chimica, il programma la rielabora, determinando la distribuzione cristallografica più compatibile con i risultati del raffinamento cristallografico. Ciò viene ottenuto distribuendo i vari elementi, nelle percentuali totali fornite dall'analisi chimica, tra i siti opportuni, tenendo conto dei vincoli posti dal numero di elettroni e dalla distanza media osservata per ogni sito. L'utilizzo del programma ha evidenziato numerosi esempi di concordanza fra l'analisi chimica e quella cristallografica (come l'esempio riportato in tabella 1), ma altrettanto numerosi esempi in cui l'accordo è cattivo o pessimo. In questi ultimi casi è sempre stata ripetuta l'analisi cristallografica completa su un altro cristallo dello stesso campione, e qualche volta si sono ottenuti risultati diversi, ad indicare disomogeneità del campione. Altre volte invece i dati delle due o più analisi cristallografiche sono risultati praticamente identici, mettendo in evidenza i limiti delle analisi chimiche, o viziate da errori analitici o perturbate in modo significativo da impurezze presenti nel campione o da microinclusioni e/o discontinuità composizionali nel cristallo analizzato.

Una volta condotta a termine l'analisi cristallografica di tutti i termini presi in esame, il programma passa al calcolo delle correlazioni esistenti fra tutti i parametri ricavati per ogni anfibolo. Essi sono attualmente più di 250 e possono essere suddivisi in: parametri di tipo chimico (come Al^{IV} , Al totale, rapporto di ossidazione, definito come $Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$, rapporto Fe/Mg , ecc.), parametri di tipo geometrico, derivati dalle coordinate atomiche (come distanze ed angoli di legame, volumi di poliedri di coordinazione, ecc.) e parametri di tipo reticolare.

Lo studio delle correlazioni fra questi parametri, studio peraltro non ancora completato, ha sinora fornito due tipi di risultati. Il primo è costituito dall'acquisizione di diagrammi del tipo di quelli riprodotti in figura 2 e figura 3, che riportano correlazioni fra parametri di tipo reticolare e parametri di tipo chimico per una serie di 26 termini appartenenti alla serie glaucofane-riebeckite. È immediatamente evidente l'utilità di tali diagrammi a scopo composizionale: parametri come il rapporto b/c o la più complessa relazione reticolare del secondo diagramma ($b + c + 7b/a$) sono facilmente ottenibili con qualunque tecnica a cristallo singolo o anche mediante diffrattometria di polveri, senza la necessità di misurare le intensità difratte e di effettuare il raffinamento cristallografico, e permettono di risalire con buona approssimazione a parametri come il contenuto in Al^{VI} o in Fe totale, il che equivale (UNGARETTI et al., 1981 a) ad avere la composizione chimica completa: i coefficienti di correlazione sono infatti per i due casi 0,987 e 0,991.

Un secondo tipo di risultati è costituito dall'acquisizione di correlazioni di utilità cristallografica. La figura 4 riporta il diagramma della ripartizione $Fe-Mg$ fra i siti M1 e M3 per tutti i 130 anfiboli raffinati, evidenziando un ordinamento preferenziale del ferro in M3. Come si può osservare, la quasi totalità dei punti cade fra la retta a $K_d = 1$ e l'iperbole a $K_d = 0,4$. I termini rappresentati dai punti sulla sinistra della retta a $K_d = 1$, che cadono al di fuori di questo campo, hanno tutti mostrato all'analisi cristallografica, sulla base delle distanze M1-O3 e M3-O3

e del bilancio totale di carica, di essere parzialmente degli ossi-anfiboli. Non sono stati riportati in questo diagramma punti ancora più lontani dalla retta, corrispondenti a raffinamenti eseguiti su cristalli di anfiboli riscaldati, in cui si è avuta la reazione completa: $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{O}^{2-} + \text{H}_2$. Resta pertanto acquisito che l'iperbole e la retta definiscono il campo di esistenza degli idrossi-

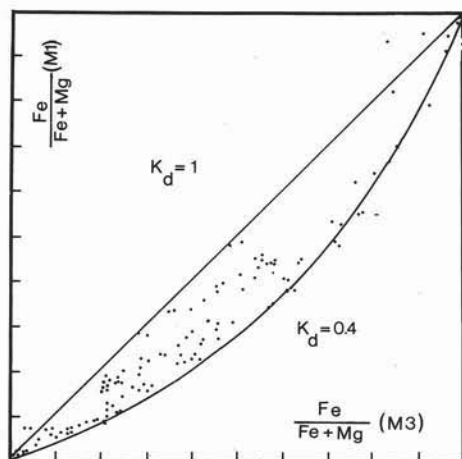


Fig. 4. — Diagramma della ripartizione Fe-Mg fra i siti M1 e M3, ricavata dal raffinamento di 130 clino-anfiboli.

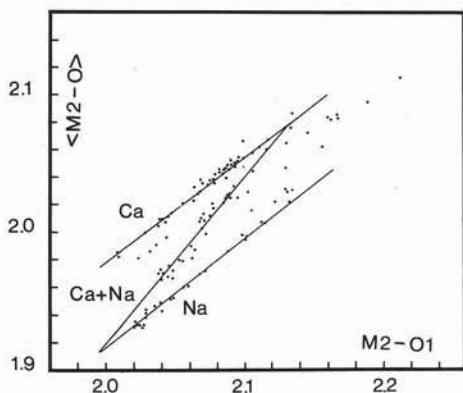


Fig. 5. — Variazione della distanza M2-O1 (Å) al variare della distanza media M2-O.

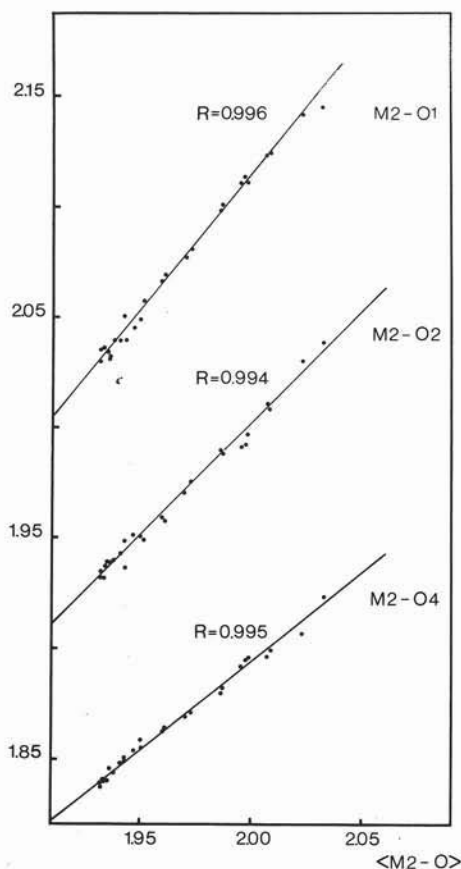


Fig. 6. — Diagrammi di correlazione delle distanze M2-O1, M2-O2, M2-O4 con la distanza media M2-O per 26 anfiboli sodici che differiscono fra loro solo per la presenza di sostituzioni isomorfe isovalenti.

anfiboli, e che i punti che cadono al di fuori di questo campo rappresentano anfiboli che hanno subito reazioni più o meno complete di ossidazione dopo la loro cristallizzazione. Il significato, infine, della posizione occupata da un anfibolo all'interno del campo di esistenza sopra definito, è attualmente in studio, anche se sembra di poter affermare che la distribuzione Fe-Mg fra M1 e M3, più che

dalla storia termica subita dal campione, sia governata dalla sua composizione cristallochimica complessiva.

La figura 5 riporta i valori della distanza M2-O1 contro quelli del valor medio M2-O, sempre per tutti i 130 anfiboli raffinati. Si osserva una grande dispersione del valore della distanza singola a parità del valore della distanza media. C'è un'evidente influenza sulla distanza M2-O1 da parte delle sostituzioni isomorfe intervenute non solo in M2, ma anche in altri siti della struttura, ad esempio in M4. Infatti i punti sono grosso modo allineati su tre rette, con gli anfiboli calcici sulla retta superiore, quelli sodici sulla retta inferiore, e quelli sodio-calcici su una retta che le interseca. Ovviamente la correlazione fra la composizione di M4 e la distanza M2-O1 non è perfetta, perché a determinare quest'ultima contribuiscono certamente anche altre sostituzioni isomorfe eterovalenti in altri siti. Infatti nella figura 6, che si riferisce a 26 anfiboli sodici caratterizzati da sostituzioni isomorfe solo isovalenti (Fe^{2+} -Mg, Fe^{3+} -Al), le distanze individuali mostrano con la distanza media correlazioni assai elevate.

Queste ultime considerazioni indicano la necessità di sviluppare la parte di calcolo delle correlazioni. Dopo che si sarà ottenuta tutta l'informazione possibile dallo studio delle correlazioni semplici, sarà necessario affrontare quello delle correlazioni multiple. Si tratta cioè di stabilire quanti e quali parametri contribuiscano a determinare il valore di un parametro dato, che in generale come si è visto per l'esempio della distanza M2-O1, non può essere fatto dipendere dal valore di un altro solo parametro, e di stabilire quale percentuale di questa dipendenza possa essere attribuita a ciascuno di essi.

BIBLIOGRAFIA

- CAMERON M., PAPIKE J. J. (1979) - *Amphibole crystal chemistry: a review*. Fortschr. Miner., 57, 28-67.
- DOMENEGHETTI C., TAZZOLI V., UNGARETTI L. (1980) - *Stereochimica e cristallochimica della porzione tetraedrica degli anfiboli*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 36, 333-334.
- UNGARETTI L., MAZZI F., ROSSI G., DAL NEGRO A. (1981 a) - *Crystal-chemical characterization of blue amphiboles*. Proceedings of the 11th I.M.A. General Meeting, Novosibirsk, 1978. Rock-forming minerals, 82-110.
- UNGARETTI L., SMITH D. C., ROSSI G. (1981 b) - *Crystal-chemistry by X-ray structure refinement and electron microprobe analysis of a series of sodic-calcic to alkali-amphiboles from the Nybø eclogite pod, Norway*. Bull. Minéral., 104, 400-412.
- 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.