

Le microstrutture: loro fenomenologia e significato mineralogico

MARCELLO MELLINI

C.N.R., C.S. Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino,
c/o Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via S. Maria 53, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — La presenza di abbondanti microstrutture, ricche di significato, è una caratteristica fondamentale di numerosi sistemi di interesse mineralogico-petrologico. Il loro studio a piccola scala permette di ottenere una migliore comprensione delle caratteristiche dei materiali geologici; contribuisce anche alla ricostruzione della loro storia evolutiva, molto spesso rivelando aspetti inattesi e costringendo a modificare sia la descrizione del materiale che l'interpretazione della sua formazione.

A titolo di esempio, viene affrontato il problema della determinazione dello stato di ordinamento cationico nella niocalite, $\text{NbCa}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}$, e in pirosseni subcalcici. In particolare, l'apparente distribuzione disordinata di calcio e niobio nella niocalite viene reinterpretata come risultante da ordinamento a corto raggio e presenza di geminazioni polisintetiche, capaci di simulare disordine a lungo raggio. Ugualmente, i fenomeni di apparente distribuzione disordinata di calcio e magnesio nei siti sdoppiati M2 e M2' del pirosseno subcalcico devono essere reconsiderati alla luce della presenza di una evidente microstruttura attribuibile a processi di smiscelamento per decomposizione spinodale.

Vengono poi descritti alcuni tra i numerosi fenomeni di associazione tra fasi diverse presenti nei minerali, apparentemente omogenei ed inalterati, che formano le strutture a corona delle anortositi di Bergen e Sognefjord. Lamelle (010), con spessore submicrometrico, di anfibolo sono distribuite in modo pervasivo all'interno del clinopirosseno; si ritrovano inoltre sia relitti di paragenesi di più alta temperatura, sia prodotti di alterazione, quali fillosilicati, connessi con il retrometamorfismo. La loro presenza è capace di alterare il significato delle determinazioni macroscopiche, per esempio inquinando le analisi in microsonda elettronica a bassa risoluzione spaziale.

Lo studio microstrutturale permette quindi di riesaminare criticamente tali dati e fornisce ulteriori elementi utili per la comprensione della evoluzione delle corone.

Il problema della determinazione dell'origine di difetti viene discusso per il caso di tuscanite e latiumite, polimorfi di composizione $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})(\text{Ca}, \text{Na})_2(\text{Si}, \text{Al})_{10}\text{O}_{22}(\text{SO}_4, \text{CO}_3, \text{OH})$.

Si mostra come la presenza di microlamelle di latiumite in matrici di tuscanite sia riconducibile alla fase di crescita del cristallo e non a trasformazioni polimorfiche a stato solido.

Parole chiave: microstruttura, polimorfismo, reazioni metamorfiche, microanalisi, TEM.

THE SIGNIFICANCE OF THE MICROSTRUCTURES OF MINERALS: A FEW EXAMPLES

ABSTRACT. — Meaningful microstructures abundantly occur within minerals and rocks. Investigation by TEM contributes to a better understanding of the macroscopic properties of natural materials and their formation conditions. Unexpected features are often revealed thereby permitting a more correct characterization.

Examples for different topics are given. Niocalite, $\text{NbCa}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}$, exhibits a seemingly disordered niobium and calcium distribution. However, this disorder is fictitious and results from the long range average of short range ordered domains, alternating with each other by polysynthetic twinning.

The M2-M2' site splitting in subcalcic clinopyroxenes must be reconsidered in the light of evident exsolution phenomena, caused by spinodal decomposition.

Submicrometric (010) amphibole lamellae occur within the clinopyroxenes from the Bergen Arcs and Sognefjord corona structures. High-temperature armored relics as well as low-temperature hydration products have also been reported for these coronas. All these features provide new data about the corona evolution but may bias the results of microprobe analyses carried out at low spatial resolution on the bulk specimens.

The fine-scale tuscanite-latiumite intergrowths are useful to establish the origin of some microstructural defects; in particular, the occurrence of latiumite lamellae within a tuscanite matrix is interpreted as a growth defect.

Key words: microstructure, polymorphism, metamorphic reactions, microanalysis, TEM.

Introduzione

Nei sistemi di interesse mineralogico-petrologico, la presenza di microstrutture ricche di significato costituisce molto più spesso la regola che non l'eccezione (McCONNEL, 1971 e 1975; WENK, 1976; BUSECK e VEBLEN, 1978; MELLINI, 1981; BUSECK e COWLEY, 1983; BRODIE, 1984). Col termine microstrutture intendiamo, almeno in prima approssimazione, sia i difetti di varia natura e diversa origine presenti all'interno di un grano comunque monomineralico (e quindi passibile di essere definito cristallo reale in senso stretto), sia le varie associazioni di più minerali in un grano polifasico, omogeneo a scala macroscopica (per il quale sorgono difficoltà semantiche relative all'uso del termine cristallo). Caratteristica comune delle microstrutture è la scala su cui si manifestano; la loro estensione è infatti normalmente inferiore alle dimensioni osservabili con un microscopio ottico operante al limite del suo potere risolutivo ed è spesso talmente piccola da rendere proibitivi anche i tentativi di interpretazione basati sulle più sofisticate tecniche diffrattometriche.

Lo studio delle microstrutture, che già sarebbe sufficientemente motivato di per sé, come illustrazione di una inattesa e complessa fenomenologia difettiva, ha anche implicazioni di tipo applicativo. Infatti, conoscere le microstrutture significa comprendere a fondo la natura dei materiali, spiegarne talune proprietà, ricostruirne la storia evolutiva. Considerando per esempio solo questo ultimo aspetto, c'è infatti da osservare che la formazione di una particolare microstruttura non è un processo casuale, ma può viceversa dipendere dalle condizioni termodinamiche e cinetiche operanti nel corso della cristallizzazione e/o della evoluzione post-cristallizzazione (McCONNEL, 1975; CARPENTER, 1981; VEBLEN et al., 1981; AMOURIC e BARONNET, 1983). Parametri di interesse diventano allora le temperature di cristallizzazione ed equilibratura, la velocità di raffreddamento, le variazioni di pressione, le deformazioni, i fenomeni di smescolamento secondo meccanismi diversi, le trasformazioni a stato solido, le reazioni in presenza di fluidi. Le microstrutture costituiscono una registrazione permanente di questi fenomeni, evidenziabile anche quando la trasforma-

zione sia avvenuta solo parzialmente: sta a noi decrittare il significato. Questo, purtroppo, è il collo di bottiglia che attualmente dobbiamo superare. Se infatti vengono ormai pressoché quotidianamente prodotti nuovi dati che accrescono la conoscenza della fenomenologia microstrutturale, non sempre però esiste il quadro di riferimento utilizzabile per dare ad essa un significato in termini dei suddetti parametri di reazione. In altri termini, lo studio microstrutturale è un approccio ancora giovane, in cui la descrizione e classificazione dei fenomeni può prevalere sulla loro interpretazione mediante schemi e leggi concettualmente semplici. Se si vuole, sta qui il limite attuale dello studio microstrutturale, ma sta qui anche la sua prospettiva di sviluppo.

In ogni caso, l'esistenza di tale limite non deve farci rinunciare allo studio delle microstrutture. Infatti, come cercherò di dimostrare, ignorarne l'esistenza può portare ad interpretazioni che sono solo parzialmente giuste, o addirittura fuorvianti. Ovvero, anche se la interpretazione dei dati macroscopici disponibili è stata condotta in modo formalmente corretto dal punto di vista operativo (cioè dal punto di vista dello strumento culturale e tecnico impiegato), questa interpretazione può non avere valore euristico, può cioè essere un guscio privo di significato.

Esiste poi una ulteriore motivazione per lo studio delle microstrutture, ed è costituita dai numerosi ed importanti casi in cui l'eterogeneità del campione è talmente rilevante da togliere palesamente ogni significato alle determinazioni macroscopiche (al limite rendendole tecnicamente ineffettuabili). Campioni di cristallinità molto bassa, ma non per questo non esistenti, producono al massimo un diffrattogramma di polvere a ben scarso contenuto di informazione; fenomeni di associazione tra fasi rendono inattendibili le determinazioni operate routinariamente al microscopio ottico o con la sonda elettronica. Tanto per citare alcuni esempi, si pensi a quanto poco realmente sappiamo sui serpentini o sui fillosilicati a strati misti, in rapporto alla loro importanza mineralogica e petrologica. Quindi, dato che i mezzi tecnici esistenti sono in grado di fornirci ulteriori informazioni, è necessario sfruttare appieno questa possibilità, eventualmente risco-

prendo, allo stesso tempo, un uso più attento delle tecniche tradizionali.

Il livello e l'utilità dei risultati dipenderanno ovviamente non dalla tecnica impiegata ma dagli interessi e dalla sensibilità del ricercatore. In ogni caso, tanto più saranno interessanti ed utili quanto più lo studio delle microstrutture non sarà area di caccia del « microscopista elettronico » (sempre che esista una tale figura), ma viceversa troverà le sue motivazioni in una confluenza di problematiche e competenze proprie di discipline diverse. La fase iniziale di sola produzione di belle immagini è ormai chiusa con successo; ad essa bisogna sostituire la capacità di progettare esperimenti, ricorrendo ai materiali naturali e sintetici che meglio si prestano alla soluzione di un problema definito ed integrando le informazioni microstrutturali con quanto altro disponibile.

Vedremo ora alcuni esempi capaci di illustrare alcune delle microstrutture presenti in minerali e rocce. L'enfasi non sarà tanto posta nella descrizione dettagliata dei casi in esame, quanto nel sottolineare il modo in cui l'interpretazione dei dati a disposizione viene modificata dal riconoscimento delle microstrutture presenti. Dal momento che tutti gli esempi sono tratti dal lavoro svolto nei tre anni di attività del laboratorio di Pisa, può darsi che il loro insieme mostri una certa monotonia di impostazione, ovviamente dipendente dal tipo di approccio che abbiamo seguito e superabile partendo da problematiche differenti. Non tutti gli esempi si riferiranno a minerali petrologicamente importanti, in quanto lo studio di minerali « esotici » può talora meglio prestarsi a modellizzare certe situazioni e a comprendere fenomeni fin qui ignoti.

Polimorfismo ordine-disordine

Numerosi sistemi di interesse mineralogico danno origine a fenomeni di ordinamento cationico variabile e, spesso, è possibile distinguere per lo meno polimorfi completamente disordinati da polimorfi completamente ordinati. Esempi noti possono essere gli ortopirosseni o il feldspato potassico. L'instaurarsi dell'una o dell'altra modificazione polimorfica, o di uno degli eventuali termini a grado di ordinamento intermedio,

dipende ovviamente (PUTNIS e MCCONNEL, 1980) da fattori termodinamici (particolarmente dalla temperatura di equilibratura) e da fattori cinetici (cioè dal fatto che il sistema abbia a disposizione il tempo necessario a raggiungere l'equilibrio termodinamico mediante un processo di diffusione atomica lento e non sempre possibile). Banalizzando il discorso, trovare in una roccia un sanidino (polimorfo disordinato stabile ad alta temperatura), un microclino (polimorfo ordinato di bassa temperatura) non geminato o un microclino affetto da geminazioni complesse ha significati diversi in rapporto alla temperatura di cristallizzazione ed alla velocità di raffreddamento.

Ovviamente la distinzione tra i vari polimorfi OD può essere fatta, per esempio, su base diffrattometrica o ottica, purchè, però, vi sia la sicurezza che il metodo impiegato per la determinazione è affidabile anche quando applicato al caso in esame. Se non esiste questa sicurezza, non possiamo fare deduzioni rigorose, ma solo assunzioni; siamo cioè costretti ad assumere, come ipotesi, che il materiale in esame sia omogeneo anche ad una scala più piccola di quanto possiamo osservare. Due diversi esempi possono servire a ridurre la tendenza a fare assunzioni quando si abbia a che fare con problemi di ordinamento cationico.

Niocalite: è un sorosilicato di calcio e niobio, di formula $\text{NbCa}_7(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_3\text{F}$, strutturalmente e chimicamente correlato ad analoghi sorosilicati di calcio ed elementi di transizione, quali cuspidina, wöhlerite, lavenite e hiortdahlite (MELLINI, 1982), di origine tardo-magmatica, cristallizzato a temperature superiori ai 700° C (FRIEL e ULMER, 1974; ULMER et al., 1976). I cristalli di niocalite si presentano generalmente come geminati normali, aventi (100) come piano di composizione del geminato. Solo dopo numerosi tentativi fu possibile trovare un cristallo che, esaminato con tecniche diffrattometriche, mostrava la presenza di un solo individuo del gemello. Il raffinamento strutturale condotto su questo cristallo portava a determinare una distribuzione totalmente disordinata di calcio e niobio. Nonostante il buon livello del raffinamento ($R = 0,069$, R pesato = 0,046), non era però chiaro perchè il valore dell'indice di accordo fosse comunque più alto di

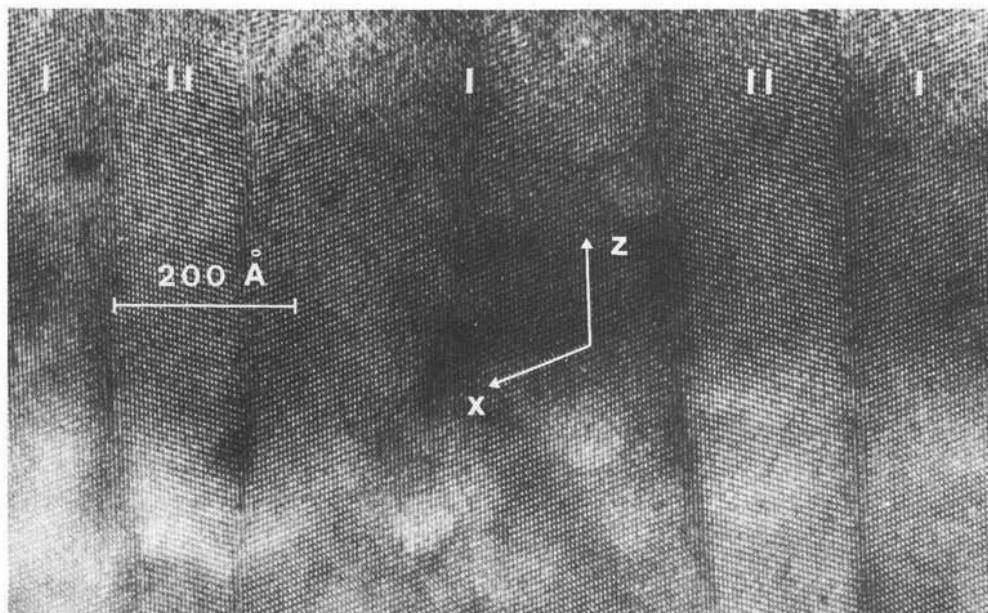


Fig. 1. — Immagine HRTEM di niocalite geminata in modo polisintetico con (100) come piano di composizione del geminato, vista lungo [010]. — HRTEM image of niocalite, as seen along [010]. Polysynthetically twinned lamellae alternate along [100].

quanto ottenuto nei casi simili di lavenite ($R = 0,036$, MELLINI, 1981) e wöhlerite ($R = 0,019$, MELLINI e MERLINO, 1979), cioè nel caso di due minerali di complessità strutturale analoga e misurati con uguale accuratezza. Si ottenevano inoltre determinanti U_{ij} (parametri termici anisotropi) non positivi ed eccessiva dispersione dei parametri termici equivalenti B_{eq} per i vari atomi. Era quindi lecito chiedersi se, per caso, questi non fossero indizi di un qualche fenomeno di ordine-disordine di cui non si era tenuto conto e se, in particolare, le geminazioni così frequenti nella niocalite non fossero presenti anche nel cristallo in esame.

Lo studio TEM mostrava infatti che la niocalite è invariabilmente geminata in modo polisintetico. Le due orientazioni del geminato si alternano lungo [100] sotto forma di domini di forma approssimativamente lamellare e di spessore dell'ordine delle centinaia di Å. Solitamente, una delle due orientazioni del gemello è volumetricamente più abbondante dell'altra (fig. 1). Il riconoscimento della microstruttura difettiva della niocalite permette da una parte di dare un

significato ai risultati del raffinamento meno attendibili (che sono appunto da attribuire alla presenza di microgeminazioni capaci di alterare la misura della intensità dei riflessi), dall'altra porta ad una diversa interpretazione della distribuzione cationica di niobio e calcio nel cristallo. I due elementi non sono infatti distribuiti in modo disordinato, bensì seguono uno schema di distribuzione ordinata a corto raggio. Inversione nello schema di distribuzione tra i siti simili Nb e Ca4 porta alla insorgenza di geminazioni capaci di simulare disordine a lungo raggio. La facilità con cui si originano le geminazioni trova spiegazione nel fatto che esse dipendono unicamente da un meccanismo di distribuzione cationica tra siti consimili. Infine, uno schema di distribuzione ordinata dei due elementi niobio e calcio, aventi comportamento cristallochimico abbastanza diverso a causa delle diverse cariche e diversi raggi ionici, meglio si accorda con la temperatura di cristallizzazione relativamente bassa ($> 700^\circ\text{C}$).

Al di là dello specifico interesse di natura mineralogica che può suscitare la niocalite, o al di là del problema più generale del signi-

ficato e della strategia ottimale di determinazioni strutturali diffrattometriche in presenza di geminazioni polisintetiche, va altresì rimarcato come fenomeni analoghi a quanto osservato per la niocalite possano essere presenti anche in minerali più importanti, il cui comportamento OD viene considerato capace di fornire indicazioni petrogenetiche. Ignorare una qualsiasi distinzione tra ordinamento a corto raggio e disordine simulato a lungo raggio può portare a risultati del tutto inattendibili per quanto riguarda, per esempio, i coefficienti di ripartizione intracristallina e le conseguenti stime di temperatura di cristallizzazione o equilibrizzazione.

Pirosseni subcalcici e sdoppiamento M2-M2': la cristallografia dei pirosseni ha registrato notevoli avanzamenti (CAMERON e PAPIKE, 1980). Non solo si conosce ormai il comportamento delle composizioni estreme (« end members »), ma sono anche disponibili accurate caratterizzazioni per i vari termini che giacciono sulle diverse congiungenti. L'attenzione non è più focalizzata sulla sola composizione del pirosseno, ma anche sulla distribuzione cationica nei vari siti, al fine per esempio di determinare le temperature di equilibrizzazione, tracciando eventualmente zoneografie termiche per una stessa formazione.

Analisi di dettaglio hanno comunque mostrato che non sembra sufficiente analizzare la distribuzione cationica in funzione di due soli siti, i tradizionali M1 a coordinazione ottaedrica e M2 a possibile più alta coordinazione. Infatti, in pirosseni subcalcici M2 appare essere sdoppiato tra un M2 in senso stretto ed un non lontano M2' (p.e. BRUNO et al., 1982; ROSSI et al., 1983). Ovvero, in un pirosseno subcalcico, dove M2 non può essere completamente occupato da calcio, i cationi tipo ferro o magnesio tenderebbero a localizzarsi in una posizione M2' non coincidente con M2. La distribuzione sarebbe comunque completamente disordinata e il pirosseno risulterebbe omogeneo.

Fenomeni analoghi di « site splitting » si ritrovano in altre famiglie di minerali, quali gli anfibioli (L. UNGARETTI, com. privata). L'interpretazione fin qui data appare sensata e sembra trovare una base teorica nella teoria del cosiddetto « off-centre displacement » (MEGAW, 1968a, b). In ogni caso, difficoltà

connesse con l'esatta definizione dello sdoppiamento (G. ROSSI, com. privata) portavano a suggerire l'utilità di uno studio TEM, al fine di verificare l'effettivo stato di ordinamento di questi pirosseni. L'augite di Kakanui (McCALLISTER et al., 1976; DICKEY, 1968) ed un megacristallo di augite da noduli di pirossenite a granato delle Hawaii sono stati scelti per un'indagine preliminare del fenomeno, in quanto i due campioni mostravano il massimo sdoppiamento M2-M2'. In entrambi i casi, il clinopirosseno risultava essere eterogeneo e mostrava una microstruttura (fig. 2) tipica dei prodotti di decomposizione spinodale. Il clinopirosseno ha cioè subito un processo di incipiente smescolamento che determina una modulazione composizionale del cristallo, con zone rispettivamente arricchite ed impoverite in calcio, alternantesi secondo uno pseudoperiodo dell'ordine dei 400 Å. Questa osservazione ben si accorda con il fatto che entrambi i campioni esaminati rappresentano prodotti di cristallizzazione profonda (crosta inferiore o addirittura mantello), la cui risalita si è accompagnata ad una rapida cinetica di raffreddamento. Le caratteristiche spaziali e composizionali dei prodotti di decomposizione spinodale (vale a dire lunghezza d'onda della modulazione e differenza massima di composizione) possono essere tendenzialmente impiegate per determinare quale sia stata questa cinetica (NORD e McCALLISTER, 1983; McCALLISTER e NORD, 1981). In ogni caso, è evidente come sia ben diverso parlare di distribuzione disordinata tra siti sdoppiati dall'individuare l'esistenza di una caratteristica microstruttura di smescolamento, con tutto ciò che questo implica dal punto di vista dell'evoluzione del clinopirosseno.

Reazioni metamorfiche

Consideriamo come esempio di studio dell'evoluzione di un sistema petrologico e delle tracce fossili da esso lasciate il caso dei clinopirosseni delle strutture a corona presenti nelle anortiti di Bergen e Sognefjord (MELINI et al., 1983). Le strutture a corona si formano per reazione a stato solido, in condizioni di pressione relativamente elevata ed alta temperatura (dell'ordine di 10-12 kbar e 800-950° C nel caso presente). Esse consi-

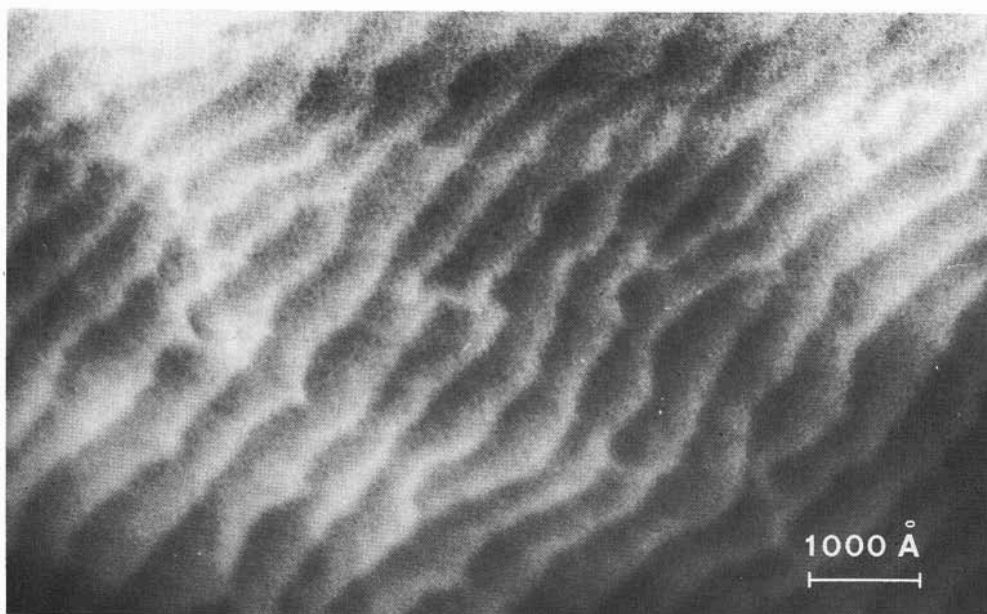
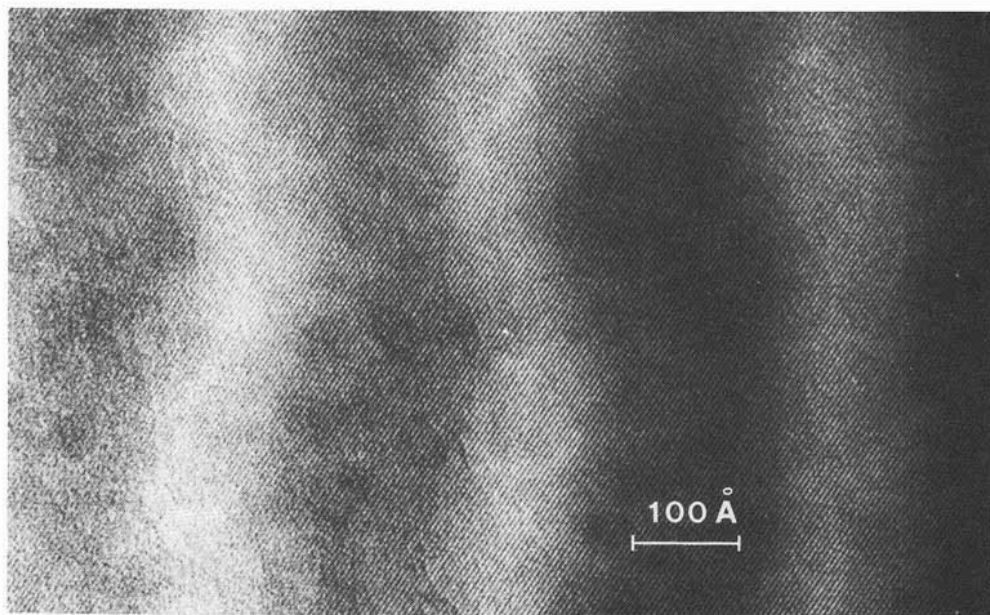
*a)**b)*

Fig. 2. — *a)* Decomposizione spinodale nella augite; il contrasto si origina in corrispondenza della diversa composizione chimica attraverso il cristallo; *b)* immagine HRTEM di augite decomposta spinodalmente; la continuità strutturale è marcata dalla continuità delle «lattice fringes». — *a)* Spinodal decomposition in augite; the contrast is due to the different chemical compositions; *b)* continuous lattice fringes indicate the occurrence of structural continuity in spinodally decomposed augite.

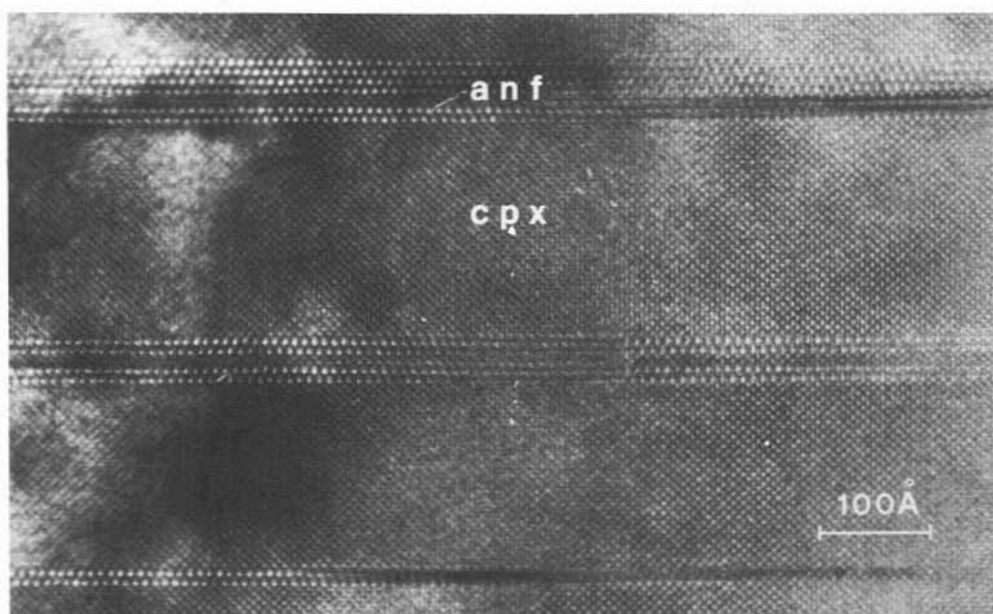
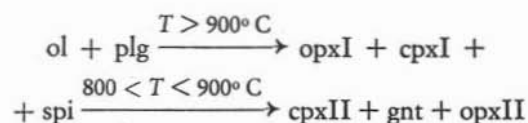


Fig. 3. — Lamelle (010) di clinoanfibolo, continue attraverso (010) e distribuite pervasivamente all'interno del clinopirosseno 2E da Bergen. — Parallel (010) clinopyroxene and clinoamphibole lamellae in the corona 2E from Bergen.

stono in una serie concentrica di bordi di reazione, nei quali la diversa sequenza delle fasi è legata al diverso procedere delle reazioni, ovvero al grado di evoluzione delle corone. Nelle anortositi di Bergen e Sognefjord il più o meno completo progredire delle due reazioni



produce sostanzialmente quattro diversi tipi di strutture a corona, con sequenza mineralogica più o meno evoluta. Caratteristica macroscopica comune di questi clinopirosseni è la loro omogeneità ottica e composizionale (anche se, a posteriori, è possibile rianalizzare criticamente questa apparente omogeneità, riscoprendo alcuni dei fenomeni di cui parleremo).

Da un punto di vista microstrutturale, alcuni di questi clinopirosseni risultano viceversa essere estremamente eterogenei, consistendo di un'intima e pervasiva associazione di clinopirosseno onfacitico e anfibolo tipo orne-

blenda. Lamelle (010) di anfibolo, bidimensionalmente infinite e con spessori variabili tra i 18 Å di una singola cella elementare e il migliaio di Å, si alternano con più spesse lamelle di clinopirosseno (fig. 3). Complessivamente, l'anfibolo rappresenta circa il 10 % in volume. Non è quindi ovviamente possibile assimilare il bordo di reazione riconoscibile come clinopirosseno ad un'unica fase mineralogica omogenea.

Inoltre, dati analitici semiquantitativi ottenuti sulle due fasi separatamente, mediante microanalisi X in dispersione di energia, ad alta risoluzione spaziale (dell'ordine dei 300 Å), mostrano una differenziazione chimica tra le due fasi. La differenziazione non riguarda solo il tenore in calcio (che è ovviamente più basso nell'anfibolo), ma anche il tenore in alluminio (che nell'anfibolo diventa circa il doppio del corrispondente valore nel clinopirosseno). Di conseguenza, una qualsiasi analisi in microsonda, integrando su un'area che è ben maggiore dello spessore delle lamelle, rappresenta non l'analisi di un pirosseno, bensì la media pesata delle composizioni di due fasi differenti e con diverso chimismo.

Al di là di questa mera osservazione fenomenologica, sorge allora un problema relativo al significato di tale analisi media e dell'uso che se ne può fare. Rispondere a questa domanda comporta però sapere con sicurezza come l'anfibolo si sia formato, secondo quali meccanismi e con quali eventuali apporti esterni. Delle quattro possibili ipotesi:

- a) alterazione per idratazione del pirosseno, con eventuale metasomatismo;
- b) smescolamento di un pirosseno originario a dare un altro pirosseno e un anfibolo;
- c) crescita primaria epitattica delle due fasi;
- d) reazione prograd dell'anfibolo,

solo le ultime due sembrano facilmente escludibili, almeno nel caso in esame, sulla base di varie considerazioni. A tutt'oggi (VEBLEN e BUSECK, 1981) non esiste tuttavia un accordo sui criteri generali che ci permetterebbero di distinguere tra alterazione e smescolamento; in quanto le relazioni microtestisurali tra pirosseno ed anfibolo non sembrano essere univocamente interpretabili. Nel caso presente esistono però indicazioni (quali il carattere di alta temperatura dell'anfibolo intercresciuto sotto forma di lamelle, la sua nucleazione su superfici destabilizzate quali il contatto olivina-pirosseno, l'estrema dispersione delle lamelle di anfibolo attraverso il pirosseno) che ci suggeriscono lo smescolamento come meccanismo più probabile, almeno limitatamente alla più evoluta corona 2E di Bergen. Se questo è vero, il dato integrato della microsonda, pur non costituendo l'analisi di alcuna fase omogenea oggi esistente, rappresenterebbe ugualmente la composizione del clinopirosseno originario. Se viceversa questo non fosse vero, e l'anfibolo si fosse formato per alterazione (la qual cosa si verifica per un'altra generazione di anfibolo, anch'esso presente in Bergen, ma più massivo), il dato della microsonda conterrebbe informazioni sul pirosseno originario inquinate dall'eventuale metasomatismo.

Capire quindi quali microstrutture sono presenti, e dar loro un significato, ci permette di analizzare criticamente i dati macroscopici ed il loro valore in valutazioni, per esempio, geotermometriche o geobarometriche. Considerazioni analoghe possono essere

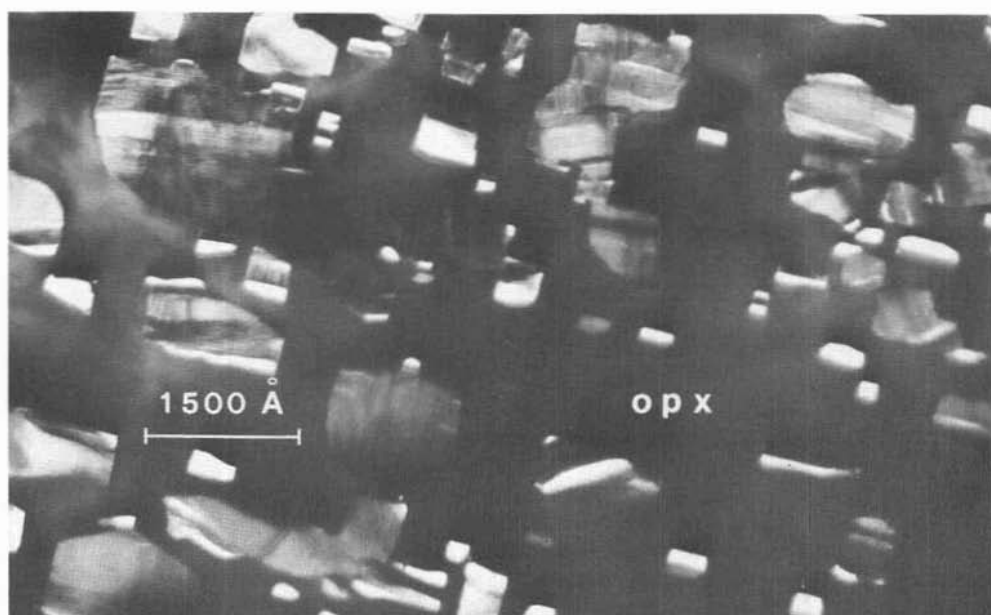
fatte su argomenti quali la ripartizione di elementi in traccia o la valutazione dei coefficienti di attività (BUSECK e VEBLEN, 1978).

Tornando un attimo indietro alle strutture a corona, c'è anche da dire che l'associazione parallela di anfibolo e pirosseno non è l'unica microstruttura di interesse. Infatti, si ritrovano anche microstrutture imputabili sia a condizioni termo-bariche più elevate (cioè relitti dei primi eventi che hanno portato alla formazione delle corone), sia fenomeni di bassa temperatura che nulla hanno a che vedere con la formazione delle corone e sono connessi invece al successivo retrometamorfismo. Tra i relitti possiamo ricordare inclusi olivinici o domini interpretabili come pigeonite invertita. Tra i prodotti di alterazione stanno un anfibolo massivo di bassa temperatura, serpentino, talco, brucite o magnesite (fig. 4). L'esistenza di tutti questi prodotti di alterazione era stata precedentemente ignorata e le corone erano state definite come corone anidre che non avevano subito fenomeni di idratazione.

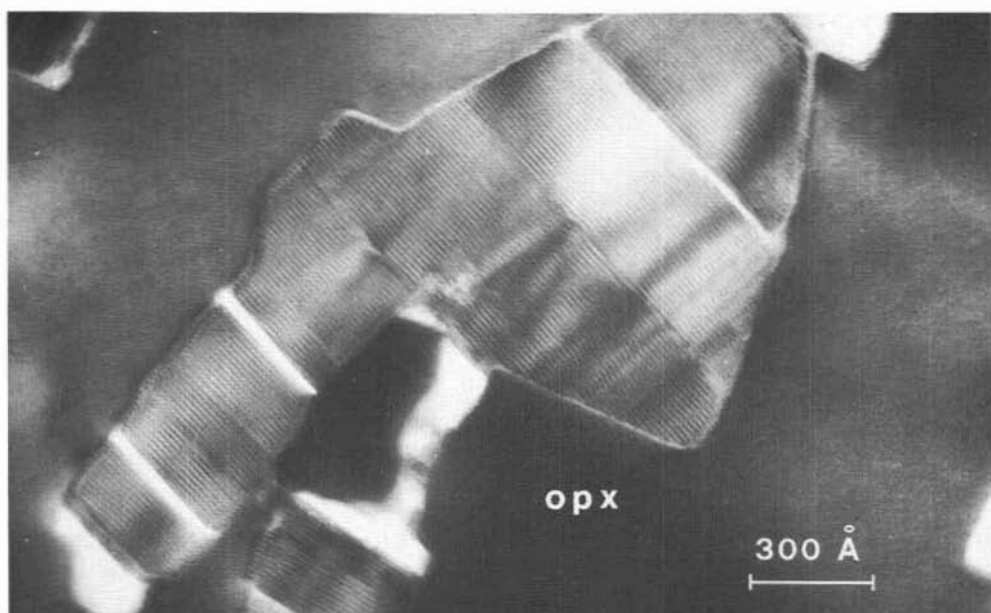
Senza entrare in ulteriore dettaglio sulle corone di Bergen e Sognefjord, ma viceversa generalizzando i risultati a molte altre possibili situazioni, risulta evidente come lo studio microstrutturale possa fornire indicazioni rilevanti non solo ai fini dell'interpretazione critica dei dati, bensì possa anche rivelare sia la presenza di tracce fossili di vecchi equilibri, mantenutisi al di fuori del loro campo di stabilità come relitti corazzati, sia equilibri nuovi connessi con l'evoluzione complessiva delle rocce e non completamente sviluppati, per esempio a causa di ostacoli cinetici.

Genesi dei difetti: trasformazione a stato solido o difetti di crescita

Esistono numerosi casi di intercrescita tra fasi differenti. Esempi famosi possono essere gli stacking faults all'interno di una sequenza politipica, come succede per esempio nelle miche (AMOURIC e BARONNET, 1978; IJIMA e BUSECK, 1978), o nelle cloriti (SPINLER et al., 1984), o nelle cancriniti (RINALDI e WENK, 1979; RINALDI, 1982). In molti di questi casi sorge il problema dell'origine del difetto, se per esempio esso sia attribuibile a reazione a stato solido o vada considerato contemporaneo alla cristallizzazione. Rispon-



a)



b)

Fig. 4. — a) Abbondante alterazione di ortopirosseno a fillosilicati; b) immagine HRTEM del fillosilicato a periodo 14 Å che sostituisce l'ortopirosseno. — a) Heavy alteration of orthopyroxene to layer silicates; b) HRTEM image of the 14 Å layer silicate substituting for orthopyroxene.

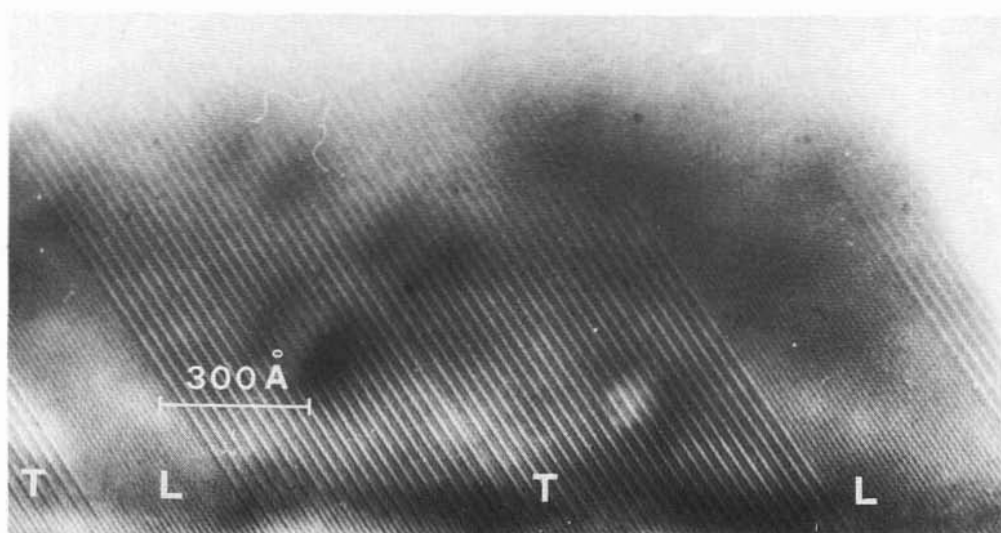
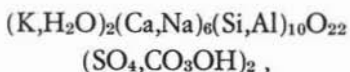


Fig. 5. — Lamelle (010) di tuscanite in associazione parallela con lamelle di latiumite. — (010) tuscanite and latiumite lamellae.

dere a domande di questo tipo può non essere banale e, in ogni caso, non esiste una soluzione generale al problema. Vediamo, a titolo di esempio, come la questione possa essere affrontata in un caso specifico.

Tuscanite-latiumite: sono questi due fillosilicati, polimorfi tra loro, di composizione semplificata



aventi cella comune a parte il raddoppio del parametro a nella tuscanite. I minerali si formano durante al risalita di un magma trachitico, per reazione con la roccia carbonatica incassante. Alcuni cristalli di tuscanite producevano diffrattogrammi X di cristallo singolo con debole diffusione lungo a^* . Esaminati in microscopio HRTEM, questi cristalli, come pure i cristalli di latiumite per i quali i raggi X non mostravano indizi di disordine, rivelano la presenza di una microstruttura difettiva consistente nell'alternanza di lamelle (100) delle due fasi (fig. 5). Al di là della pura osservazione, sorge il problema dell'origine del difetto, se cioè le lamelle

difettive si siano formate nel corso della crescita cristallina o se, viceversa, per reazione a stato solido. Infatti, le due strutture sono molto simili, ed è possibile schematizzare un meccanismo di reazione capace di portare dall'una all'altra struttura senza rottura di legami chimici, vale a dire secondo una trasformazione distorsiva a bassa energia di attivazione (MELLINI e MERLINO, 1983).

Limitandoci per semplicità a considerare la sola possibilità di transizione da tuscanite a latiumite, questa sarebbe però tale che ogni modifica conformazionale indotta dovrebbe risultare nella trasformazione di una cella elementare di tuscanite in due celle elementari di latiumite. Ovvero, il numero di celle elementari di latiumite, formatesi lungo $[100]$ per trasformazione di un qualsivoglia volume di tuscanite, dovrebbe comunque essere pari. L'esame delle micrografie mostra invece che le lamelle di latiumite in associazione parallela con la matrice di tuscanite hanno spessori corrispondenti sia ad un numero pari che ad un numero dispari di periodi a . È quindi possibile in questo caso escludere che il difetto si sia originato per trasformazione polimorfa e viceversa interpretarlo come difetto di crescita del cristallo.

Conclusione

I casi illustrati vogliono mettere in evidenza solo alcuni dei possibili nuovi dati che possiamo ottenere attraverso lo studio microstrutturale e le conseguenze che questi possono determinare a livello interpretativo. Altri esempi potrebbero essere trovati nello studio del comportamento non stechiometrico di ossidi e solfuri, molto spesso originato dalla associazione a piccola scala di più fasi, ciascuna di esse con inerente comportamento stechiometrico (come succede nel gruppo della schafarzikite, MELLINI et al., 1981). Casi simili possono anche aversi sotto forma di associazione di strutture diverse costituite però da moduli fondamentali comuni, capaci di ripetersi l'un l'altro secondo

modalità differenti (come succede nella serie pumpellyite-sursassite, MELLINI et al., 1984). Ulteriori esempi di applicazione in problemi di Scienze della Terra sono inoltre presenti nelle altre relazioni e comunicazioni presentate al Convegno.

Da tutti questi esempi si evince che lo studio microstrutturale può per lo meno permetterci di:

- 1) individuare fenomenologie difettive che sono sia abbondanti che importanti;
- 2) sulla base di tali osservazioni razionalizzare il significato di dati macroscopici altrimenti oscuri;
- 3) arricchire o modificare l'interpretazione delle caratteristiche dei materiali di interesse e della loro evoluzione.

BIBLIOGRAFIA

- AMOURIC M., BARONNET A., FINCK C. (1978) - Polytypisme et desordre dans les micas dioctaedriques synthetiques. Etude par imagerie de reseau. *Mat. Res. Bull.*, 13, 627-634.
- AMOURIC M., BARONNET A. (1983) - Effect of early nucleation conditions on synthetic muscovite polytypism as seen by high resolution transmission electron microscopy. *Phys. Chem. Minerals*, 9, 146-159.
- BRODIE K.H. (1984) - Applications of electron microscopy in metamorphic and structural geology. *J. Geol. Soc. London*, 141, 187-190.
- BRUNO E., CARBONIN S., MOLIN G. (1982) - Crystal structures of Ca-rich clinopyroxenes on the $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ join. *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.*, 29, 223-240.
- BUSECK P.R., VEBLEN D.R. (1978) - Trace elements, crystal defects, and high resolution electron microscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 669-678.
- BUSECK P.R., COWLEY J.M. (1983) - Modulated and intergrowth structures in minerals and electron microscope methods for their study. *Amer. Miner.*, 68, 18-40.
- CAMERON M., PAPIKE J.J. (1980) - Crystal chemistry of silicate pyroxenes, in *Review in Mineralogy*, 7, Pyroxenes, ed. Prewitt C.T., Miner. Soc. America, Washington.
- CARPENTER M.A. (1981) - Omphacite microstructures as time-temperature indicators of blueschist- and eclogite-facies metamorphism. *Contr. Miner. Petr.*, 78, 441-451.
- DICKEY J.S. (1968) - Eclogitic and other inclusions in the mineral breccia member of the Deborah volcanic formation at Kakanui, New Zealand. *Amer. Miner.*, 53, 1304-1319.
- FRIEL J.J., ULMER G.C. (1974) - Oxygen fugacity geothermometry of the Oka carbonatite. *Amer. Miner.*, 59, 314-318.
- IJIMA S., BUSECK P.R. (1978) - Experimental study of disordered mica structures by high resolution electron microscopy. *Acta Cryst.*, A34, 709-719.
- MCCALLISTER R.H., FINGER L.W., OHASHI Y. (1976) - Intracrystalline Fe^{2+} -Mg equilibria in three natural Ca-rich clinopyroxenes. *Amer. Miner.*, 61, 671-676.
- MCCALLISTER R.H., NORD G.L. Jr. (1981) - Subcalcic diopside from kimberlites: chemistry, exsolution microstructures, and thermal history. *Contr. Miner. Petr.*, 78, 118-125.
- MCCONNELL J.D.C. (1971) - Electron optical study of phase transformations. *Miner. Mag.*, 38, 1-20.
- MCCONNELL J.D.C. (1975) - Microstructures of minerals as petrogenetic indicators. *Ann. Rev. Earth and Planet. Sc.*, 3, 129-155.
- MEGAW H.D. (1968 a) - A simple theory of the off-centre displacement of cations in octahedral environment. *Acta Cryst.*, B24, 149-153.
- MEGAW H.D. (1968 b) - The thermal expansion of interatomic bonds, illustrated by experimental evidence from certain niobates. *Acta Cryst.*, A24, 589-604.
- MELLINI M. (1981) - Refinement of the crystal structure of lavenite. *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.*, 28, 99-112.
- MELLINI M. (1981 b) - Le strutture reali: contributo della microscopia elettronica a trasmissione alle Scienze della Terra. *Rend. Soc. It. Miner. Petr.*, 37 (2), 597-611.
- MELLINI M. (1982) - Niocalite revised: twinning and crystal structure. *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.*, 30, 249-266.
- MELLINI M., MERLINO S. (1979) - Refinement of the crystal structure of wöbberite. *Tschermaks Miner. Petr. Mitt.*, 26, 109-123.

- MELLINI M., AMOURIC M., BARONNET A., MERCURIOT G. (1981) - *Microstructures and non-stoichiometry in schafarzikite-like minerals*. Amer. Miner., 66, 1073-1079.
- MELLINI M., MERLINO S. (1983) - *Tuscanite-latiomite intergrowth*. Neues Jahr. für Miner., H. 4, 167-174.
- MELLINI M., OBERTI R., ROSSI G. (1983) - *Crystal chemistry and microstructure of pyroxenes and amphiboles in the coronas of the Bergen Arcs and of the Sognefjord region, Western Norway*. Per. Miner., 52, xx-yy.
- MELLINI M., MERLINO S., PASERO M. (1984) - *X-ray and HRTEM study of sursassite: crystal structure, stacking disorder, and sursassite-pumpellyite intergrowth*. Phys. Chem. Miner., 10, 99-105.
- NORD G.L. Jr., MCCALLISTER R.H. (1983) - *Spinodal decomposition microstructures in synthetic pyroxenes*. Proc. 41st Annual Meet. EMSA, San Francisco, 182-185.
- PUTNIS A., MCCONNELL J.D.C. (1980) - *Principles of mineral behaviour*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- RINALDI R., WENK H.R. (1979) - *Stacking variations in cancrinite minerals*. Acta Cryst., A35, 825-828.
- RINALDI R. (1982) - *More stacking variations in cancrinite-related minerals; how many more new minerals?* J. Microsc. Spectr. Electr., 7, 76a-78a.
- ROSSI G., SMITH D.C., UNGARETTI L., DOMENEGHETTI M.C. (1983) - *Crystal chemistry and cation ordering in the system diopside-jadeite: a detailed study by crystal structure refinement*. Contr. Miner. Petr., 83, 247-258.
- SPINNLER G.F., SELF P.G., IJIMA S., BUSECK P.R. (1984) - *Stacking disorder in clinocllore chlorite*. Amer. Miner., 69, 252-263.
- ULMER G.C., ROSENHAUER M., WOERMAN E., GINDER J., DRONY-WOLFF A., WASILEWSKI P. (1976) - *Applicability of electrochemical oxygen fugacity measurements to geothermometry*. Amer. Miner., 61, 653-660.
- VEBLEN D.R., KRINSLEY D.H., THOMPSON M. (1981) - *Transmission electron microscope study of quartz microstructures produced by aeolian bombardment*. Sedimentology, 28, 853-858.
- WENK H.R. (1976) - *Electron microscopy in mineralogy*. Springer Verlag, Berlin.