

ANNIBALE MOTTANA *

EQUILIBRI DI MINERALI E METODI SPERIMENTALI

Introduzione

Una caratteristica saliente della mineralogia moderna è l'uso sempre più accentuato dei metodi sperimentali di sintesi accanto a quelli geologici di terreno e analitici di laboratorio. Questa tendenza corrisponde a una necessità pratica: la tecnologia moderna richiede solidi di elevata durezza, con caratteristiche chimiche e fisiche ben definite, quali solo i cristalli sintetici (puri o opportunamente « drogati ») possono essere. Ha anche un secondo risvolto industriale: il bisogno sempre crescente di certi metalli, convenzionali e non convenzionali, ha portato a diversificare le fonti di approvvigionamento e a cercarne di nuove sulla base di esatte conoscenze delle modalità con le quali i vari elementi si concentrano e possono quindi venire estratti dai minerali. Se da un lato questo ha contribuito allo sviluppo della geochimica, dall'altro ha messo in risalto come solo con metodi sperimentali è possibile dimostrare le modalità chimico-fisiche (leggi naturali) per cui un minerale è in relazione con il suo ambiente (la roccia) e quindi entrare in quel difficilissimo problema che è la minerogenesi o petrogenesi.

Non fa quindi sorpresa che lo sviluppo dei metodi sperimentali di sintesi nell'ultimo ventennio sia stato tale, grazie anche a un rigoglioso quanto proficuo interscambio con le ricerche teoriche di termodinamica e, ultimamente, di cinetica chimica, da dare origine ad almeno tre branche ben differenziate, vicine a raggiungere il rango di scienze autonome: minerosintesi, mineralogia sperimentale e petrologia sperimentale.

Per *minerosintesi* si intende la produzione in laboratorio, partendo da componenti più o meno semplici, di una fase solida di composizione e struttura definita, nelle sue condizioni ottimali di sviluppo. Queste ultime non rispettano necessariamente quelle (ottimali) di stabilità anzi, molto spesso, sono decisamente al di fuori del campo di stabilità della fase per l'influenza determinante che hanno durante la sintesi i catalizzatori, comunemente usati sia per ridurre il costo di produzione, sia per ottenere particolari specifiche industriali del prodotto (sviluppo di alcune

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna.

facce, modifiche nelle proprietà elettriche o magnetiche per aggiunta di ioni estranei, distribuzioni particolari di impurezze, ecc.). In particolare risulta molto pratico sfruttare la facilità di nucleazione e crescita delle fasi metastabili (regola stadiale di Ostwald). A tutt'oggi sono stati sintetizzati quasi tutti i minerali e un gran numero di solidi inorganici non ancora riscontrati in natura, con innumerevoli procedure (quasi magiche, in certi casi), talora coperte da segreto industriale, che per la loro natura non sempre legata a basi rigorosamente scientifiche non possono essere prese in considerazione qui. Inoltre la minerosintesi, pur senza disconoscerne l'enorme importanza economica, non conta gran che al fine di comprendere le regole minerogenetiche e quindi ha scarse possibilità di applicazioni in campo geologico.

La *mineralogia sperimentale* ha uno scopo ben differente: essa si occupa di sintetizzare i solidi nelle loro condizioni di equilibrio, cioè nel loro campo di stabilità; di conseguenza essa si occupa anche di determinare quale sia il campo di stabilità di ciascuna specie. Questo comporta la definizione sia delle reazioni di formazione (a partire da reagenti mineralogicamente significativi) sia di quelle di dissociazione, non solo del solido puro, ma anche quando è associato ad altre fasi, che nel caso dei minerali sono scelte tra quelle risultate compatibili in base alle osservazioni in natura. Qui la mineralogia sperimentale si lega strettamente, anzi, sfuma nella *petrologia sperimentale*, il cui fine è la simulazione in laboratorio dei processi geologici che portano alla formazione di una determinata associazione di minerali (roccia). Le ricerche di petrologia sperimentale sono svolte per lo più in condizioni di equilibrio chimico-fisico, ma talora anche in condizioni metastabili o di equilibrio evolutivo temporale o locale (metasomatismo, sistemi idrotermali aperti o osmotici, ecc.). È principio fondamentale della petrologia che un minerale non possa esistere in un'associazione se non in condizioni termodinamiche più limitate (ristrette) rispetto a quelle che lo caratterizzano come fase singola. Pertanto i risultati della mineralogia sperimentale risultano direttamente trasferibili alla petrologia sperimentale nel senso che essi danno le condizioni estreme (di pressione, di temperatura e di potenziale chimico) per cui il minerale può essere trovato in equilibrio in un'associazione. Qualora in una roccia si riscontrasse un minerale ovviamente fuori delle condizioni sue stabili, si dovrebbe immediatamente prendere in considerazione l'ipotesi di assenza di equilibrio e cioè che nella roccia sia presente qualcosa di ereditato da una situazione preesistente o, in alternativa, che ciò che è noto sperimentalmente sulla stabilità del minerale aberrante sia erroneo. Non sarebbe la prima volta che quest'ultima possibilità si dimostra essere quella corretta: il caso costituito dalla sintesi e dalle condizioni di equilibrio dell'antofillite è classico nel mettere in guardia gli sperimentalisti dal prendere troppa confidenza con i loro diagrammi (GREENWOOD, 1976, p. 221)!

Concetto di equilibrio

Per quanto in lavori che si prefiggono interpretazioni petrologiche si trovino usati a profusione termini quali equilibrio, disequilibrio, stabilità, ecc., i concetti termodinamici su cui si fondano non sono sempre del tutto chiari; o meglio: non vengono chiariti relativamente ai casi specifici di applicazione. Questa mancata chiarezza è particolarmente grave perchè crea incomprensione tra i ricercatori con metodi sperimentali e i loro potenziali utenti (petrologi, petrografi e geologi). Infatti quasi tutti i risultati dei primi sono stati ottenuti in condizioni d'equilibrio (o presunte tali), per cui non è scientificamente legittimo che i secondi ne diano un'applicazione ad un caso geologico se non dopo avere dimostrato l'esistenza dell'equilibrio anche nello specifico caso naturale.

Esistono norme precise che permettono di decidere se e quando un'associazione di minerali sia in equilibrio oppure no e pertanto non mi soffermerò su questo argomento. Visto il soggetto della tavola rotonda cercherò piuttosto di riassumere in termini piani (senza indulgere a eleganti formulazioni teoriche, precise ma purtroppo poco intelleggibili ai possibili utenti) che cosa si intenda per equilibrio termodinamico e come si cerchi di raggiungerlo per via sperimentale. Cercherò anche, con riferimenti a ricerche specifiche, di mettere in luce errori possibili, correzioni e ambiguità di una determinazione sperimentale d'equilibrio, così da mettere sull'avviso gli utenti e guidarli nella scelta della più sicura tra le determinazioni sperimentali esistenti di una reazione che li interessa. Infine, brevemente, passerò in rivista alcune determinazioni sperimentali d'equilibrio cercando di mettere in chiaro che cosa si intenda per equilibrio interno (intracristallino) e che cosa per equilibrio esterno (intercristallino).

Alla base di ogni trattazione su equilibri è la classica «regola delle fasi», formulata da J. W. Gibbs un secolo fa (1876-1878):

$$F = C - P + 2$$

in cui F è la varianza del sistema, C ne sono i componenti e P le fasi.

Una *fase* è una porzione omogenea, fisicamente definita e meccanicamente separabile del sistema; essa può essere allo stato liquido, solido o gassoso. Dal punto di vista termodinamico e sperimentale un minerale non è altro se non una fase solida e non fa differenza se questa sia stata riscontrata in natura oppure no. I sistemi investigati sperimentalmente comprendono (da soli o mescolati) minerali naturali, i loro equivalenti sintetici, fasi sintetiche non naturali, ed inoltre fasi gassose e liquide. Il gas (vapore) costituisce sempre una sola fase, perchè per definizione allo stato gassoso tutte le molecole sono completamente miscibili tra loro; il liquido comunemente è una sola fase omogenea, ma si danno anche casi di sistemi sperimentali in cui siano presenti due fasi liquide tra loro immiscibili.

I *componenti* di un sistema sono i costituenti minimi necessari ad esprimere per mezzo di un'equazione chimica la composizione di ognuna delle fasi presenti. Il numero dei componenti di un sistema è finito, ma può cambiare cambiando

le condizioni dell'esperimento: torna infatti utile, spesso, combinare gli elementi chimici in componenti diversi a seconda degli equilibri che si vogliono studiare, così da rappresentare le fasi con equazioni particolarmente semplici. Ad esempio, il sistema quaternario Ca-O-H-C può essere semplificato in un sistema ternario CaO-H₂O-CO₂, ma può anche essere ridotto ai sistemi binari CaCO₃-H₂O (se si vogliono studiare le reazioni di fase ikaite-calcite-aragonite) o Ca(HCO₃)-CO₂ (per lo studio della precipitazione dei carbonati dalle soluzioni).

In base al numero dei componenti i sistemi vengono classificati in *unari*, *binari*, *ternari*, *quaternari*, ..., *polinari*; quelli quaternari rappresentando finora il massimo che si può studiare con rigore. In base al numero delle fasi presenti i sistemi possono essere *monofasi*, e l'equilibrio che li caratterizza è allora detto *omogeneo*, oppure *polifasi* e gli equilibri ne risultano di conseguenza *eterogenei*. Va da sé che un equilibrio omogeneo necessariamente costituisce solo una porzione di un più complesso equilibrio eterogeneo.

Sono chiamate *variabili* le proprietà chimico-fisiche che caratterizzano un sistema. Alcune di esse dipendono dalle dimensioni del sistema considerato ed hanno carattere additivo: sono le proprietà *estensive* (massa, volume, entropia, ecc.). Altre non cambiano con le dimensioni, in quanto caratterizzano uno stato identico di tutte le parti, anche infinitesime, del sistema: queste variabili, dette *intensive*, sono la temperatura *T*, la pressione *P* e il potenziale chimico μ . Le tre variabili intensive sono legate tra loro e con altre proprietà termodinamiche essenziali della materia tramite una serie di equazioni differenziali dell'*energia libera* (di Gibbs), una proprietà ancor più generale così definita:

$$G = H - TS$$

$$\left(\frac{\delta G}{\delta T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\delta G}{\delta P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\delta G}{\delta n_i}\right)_{T, P, n_j} = \mu_i$$

Dalle tre variabili intensive dipende il concetto di equilibrio.

*Un sistema si dice in equilibrio allorchè *T*, *P* e μ sono uguali in tutte le fasi.* Non esistendo allora gradienti nè di pressione, nè di temperatura, nè di diffusione di elementi chimici il sistema non ha nessuna tendenza ad evolvere, almeno finchè non intervenga dall'esterno un qualche fattore che provochi un cambiamento (apporto di calore, compressione, variazione della concentrazione chimica: ciascun fattore è considerato, ovviamente, con segno positivo o negativo). La condizione di equilibrio per un sistema di composizione definita è data dall'assenza di variazioni nell'energia libera

$$\Delta G_{(P, T)} = 0$$

mentre il raggiungimento della situazione di minima energia libera definisce il raggiungimento della condizione di equilibrio stabile (FERMI, 1972).

Bisogna tenere chiaramente separati i concetti di *equilibrio* e di *equilibrio stabile*. Il primo rappresenta la tendenza di un sistema a non evolvere secondo l'accezione comunemente data a questo fenomeno dai chimici: reazione e controreazione

avvengono con la stessa velocità e quindi si equivalgono. Se in un determinato intervallo di P e di T (fig. 1) avviene una reazione per cui una fase o un'associazione A si trasforma in un'altra fase o associazione B , e in un secondo intervallo di P e T si ha la trasformazione di B in A (in altre parole: nel primo caso A è stabile rispetto a B , nel secondo B rispetto ad A), esisterà una serie di valori PT in cui A e B coesisteranno senza nessuna tendenza a cambiare nelle proporzioni relative. Per un chimico questa è una situazione di equilibrio, ma per uno sperimentista con basi termodinamiche questa è una situazione sospetta: è vero che potrebbe trattarsi di reazione e controreazione bilanciate (situazione di *reversibilità*),

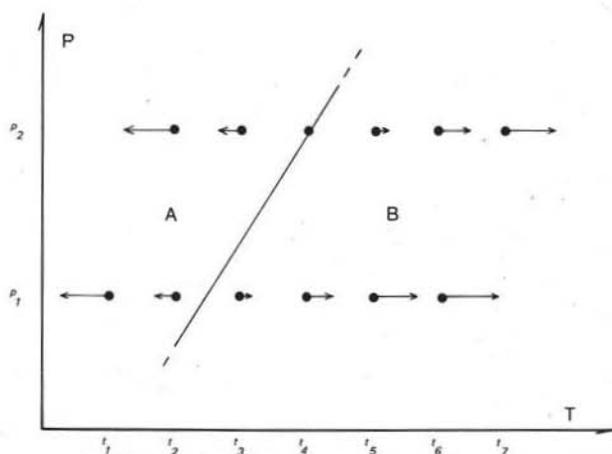


Fig. 1. — Determinazione dell'equilibrio $A \rightleftharpoons B$ per diverse temperature a due diverse pressioni: la freccia a destra indica crescita della fase B a spese di A, quella a sinistra crescita di A a spese di B; la lunghezza della freccia è proporzionale alla velocità di reazione. La curva continua, tracciata a metà dell'intervallo di indeterminazione per ciascuna pressione d'esperimento, rappresenta la presumibile posizione dell'equilibrio, cioè la linea univariante lungo la quale coesistono le due fasi. La posizione P_2-t_4 è quella di assenza di reazione da vagliare attentamente con esperimenti in tutto l'intorno $P-T$.

ma ci si potrebbe anche trovare nella circostanza per cui una particolare inerzia della reazione in corso non la renda avvertibile agli strumenti usati per l'analisi dei prodotti. L'assenza di reazione è sempre considerata come un difetto dagli sperimentalisti: in genere si preferisce determinare nel modo più preciso possibile la tendenza della reazione nell'intorno e lasciare un intervallo di indeterminazione (« experimental bracket ») nel quale dovrebbe trovarsi la situazione d'equilibrio. Ne consegue che l'equilibrio è sempre avvicinato, ma mai è dimostratamente raggiunto. L'abilità dello sperimentatore consiste nel ridurre al minimo l'intervallo di indeterminazione.

L'equilibrio così determinato può non essere l'equilibrio stabile, quello cioè caratterizzato dalla minima energia cui tendono spontaneamente tutti i processi e che in natura è, se non normalmente, almeno frequentemente raggiunto in virtù del fattore tempo. Infatti l'equilibrio $A \rightleftharpoons B$, di cui è stata determinata la reversibilità

(anche se con un certo intervallo di indeterminazione), può essere completamente metastabile qualora esista una terza fase *C* di minore energia libera che non è risultata presente negli esperimenti. La sua mancata comparsa nella reazione $A \rightleftharpoons B$ può essere dovuta o al mascheramento (mancata nucleazione) per l'effetto autocatalitico che sulla crescita di *A* e *B* ha la presenza di germi di cristallizzazione della loro stessa composizione, oppure alla crescita tumultuosa che caratterizza le fasi metastabili *A* e *B* nelle prime fasi dell'esperimento e che occulta i pochi germi della fase stabile *C* che si sono formati.

Una volta che si è studiato un equilibrio, quindi, occorre verificare che esso sia quello effettivamente stabile nell'intervallo *P, T* usato. Per questo, alle fasi che risultano presenti all'equilibrio inizialmente determinato si aggiunge una piccola quantità di un'altra fase, teoricamente possibile nel sistema considerato in quanto ha una composizione esprimibile in base ai componenti, ma che apparentemente non partecipa all'equilibrio determinato. Se questo è veramente quello stabile i pochi germi della nuova fase si scioglieranno, andando ad aumentare la quantità delle fasi stabili; se invece l'equilibrio era metastabile rispetto alla nuova fase, si assisterà ad una crescita tumultuosa dei germi ed alla sparizione di una o tutte le fasi precedentemente presenti a dare luogo ad una nuova associazione, di cui componente fondamentale è la fase introdotta per ultima.

A titolo d'esempio valga il sistema $\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$. Si può, volendo, determinare le condizioni d'equilibrio tra calcite e magnesite, sia determinando le condizioni di *P* e *T* per cui coesistono le fasi pure $R\bar{3}c$, sia producendo una serie di composti intermedi (soluzioni solide) in tutte le proporzioni e con la stessa struttura dei due estremi (GOLDSMITH e GRAF, 1958; GOLDSMITH e HEARD, 1961; GOLDSMITH e NEWTON, 1969). Se però si aggiunge un germe di dolomite, si avrà la rapida scomparsa di una delle fasi precedenti e lo smescolamento della soluzione solida, in quanto il carbonato doppio $R\bar{3}$ è la fase stabile in condizioni normali (GOLDSMITH, 1960; GOLDSMITH e HEARD, 1961; GRAF e GOLDSMITH, 1955). I sistemi dei quali si devono studiare gli equilibri stabili sono quindi quello calcite-dolomite e magnesite-dolomite, mentre la serie di esperimenti calcite-magnesite assume la caratteristica di un elegante esercizio di minerosintesi, improduttivo a fini geologici.

Criteri e accorgimenti per determinare sperimentalmente l'equilibrio

Fuorchè in rari casi che tradiscono o impreparazione di base o volontà di strappare, i sistemi sperimentali studiati negli ultimi tempi sono progettati a partire da un'accurata valutazione geologica e termodinamica delle loro reazioni essenziali. In altre parole, vengono presi in istudio equilibri che corrispondono a situazioni particolari osservate in rocce e necessitanti un controllo termobarico e/o una verifica di stabilità, oppure equilibri non ancora riscontrati in natura ma risultati possibili e promettenti in base allo studio termodinamico di sistemi complessi (analisi secondo Schreinemakers, analisi topologica, ecc.). La tendenza attuale è di

determinare poche curve d'equilibrio per via sperimentale e di calcolare le altre afferenti al sistema in base ai dati di entropia, energia libera ed entalpia dedotti da quelle, fino a costruire l'intero diagramma di fase (CHATTERJEE, 1975; FROESE, 1976; SAXENA, 1972). Ciò implica però un elevato grado di precisione nella determinazione sperimentale dei pochi equilibri sui quali si basa il calcolo dei parametri termodinamici, poichè gli errori di cui essi sono inevitabilmente affetti (trattandosi di dati sperimentali) si moltiplicano a dismisura durante l'estrapolazione matematica (GORDON, 1973), fino a portare a situazioni di ambiguità che sono risolvibili solo con nuove verifiche sperimentali.

La procedura seguita nel determinare gli equilibri con elevata precisione, o almeno con la sicurezza di saperne poi valutare il grado di attendibilità, si scompone quindi in tre fasi:

- 1) determinazione sperimentale dell'equilibrio con il minimo errore in T , P e X ;
- 2) valutazione della consistenza termodinamica dell'equilibrio misurato e definizione della sua stabilità o metastabilità;
- 3) estrapolazione dei dati termodinamici da questo equilibrio, loro controllo calcolando altri equilibri misurati sperimentalmente ed infine loro applicazione col calcolare altri equilibri, soprattutto quelli talmente complessi da sfidare una soluzione sperimentale.

Lo sperimentista ha parecchi criteri pratici che gli permettono di valutare il grado di attendibilità di un equilibrio e più ancora se l'equilibrio sia stato sufficientemente avvicinato oppure no. Essi saranno descritti qui di seguito, in ordine di approssimativa importanza.

a) AVVICINAMENTO DELLE CONDIZIONI DI EQUILIBRIO A PARTIRE DA VALORI INFERIORI E SUPERIORI, delle condizioni di temperatura, pressione e stato della materia: i prodotti ottenuti debbono essere identici a parità di condizioni finali di esperimento, quale che sia il decorso dello stesso e il materiale di partenza. Così, nel determinare il punto di fusione isobaro di una sostanza si dovrebbero eseguire esperimenti sia a partire dal solido (fase di bassa temperatura), sia a partire dal vetro (fase di alta temperatura). Nel primo caso si determina, con aumenti successivi di temperatura, quando si abbia la prima comparsa del liquido (vetro) al bordo dei cristalli, cioè l'effettiva fusione; nel secondo quando i primi cristallini precipitano dal vetro per piccoli raffreddamenti successivi (punto di solidificazione). La temperatura misurata nel secondo caso è di norma più bassa che nel primo, a causa della tendenza dei vetri, soprattutto silicatici, a soprarraffreddare con ritardata nucleazione. Viceversa la fusione è un fenomeno difficilmente ritardabile. In sistemi idrotermali il soprarraffreddamento è molto meno accentuato, data la ben nota qualità di mineralizzatore del vapore acqueo; tuttavia WINKLER e LINDEMANN (1972) raccomandano di evitare soprarriscaldamenti nei primi stadi degli esperimenti di fusione di rocce, poichè l'eventuale fuso che ne risulta ha poi la tendenza a conservarsi metastabilmente a temperature ben inferiori a quelle del solidus, che risulta quindi falsato di parecchi gradi.

Particolarmente delicata è la determinazione degli equilibri solido-solido, dove le reazioni sono lente anche in presenza di mineralizzatori. Non è raro che un equilibrio subsolido sia delimitato con incertezze di 100° C e più. Conviene allora portare per un certo periodo il campione a condizioni vicine (ma in lieve difetto, o eccesso) a quelle dell'esperimento definitivo, per permettergli di adeguarsi alle condizioni più vicine possibili a quelle di equilibrio: è la procedura detta del « seasoning » (HOWELLS, 1976).

Per ovviare alle sopraccondizioni derivanti dall'assenza di germi di cristallizzazione in una reazione, è buona norma (purtroppo raramente osservata) eseguire gli esperimenti in presenza tanto dei reagenti quanto dei prodotti e determinare la completa sparizione degli uni o degli altri, o almeno il loro aumento percentuale che definisce il senso della reazione. Ciò si effettua praticamente o misurando le intensità dei riflessi delle due fasi su un diffrattogramma (cautela! perchè la diffrattometria quantitativa raramente dà risultati più sensibili di $\pm 20\%$), oppure determinando l'aumento o la perdita di peso di una delle fasi partecipanti all'equilibrio immessa come monocristallo o sfera in una polvere fina delle altre fasi. Quest'ultima procedura, che è tra le più sensibili ancorchè estremamente laboriosa, si può purtroppo applicare solo agli equilibri di sostanze che danno corpi robusti, facili da pulire e da pesare. È rimasta classica la prima determinazione eseguita con questo metodo da EVANS (1965), anche se è stata poi migliorata da altri (cfr. DAY, 1973) che hanno preso in considerazione vari fattori di ordine strutturale. Un altro esempio di applicazione di questo metodo con risultati critici sarà dato più avanti.

Altre tecniche che permettono di ridurre sensibilmente l'intervallo di indeterminazione di un equilibrio comportano misure di solubilità (BISCHOFF e FYFE, 1968), di dilatomètria, oppure analisi termiche differenziali ad alte pressioni.

b) ALLUNGAMENTO DELLA DURATA DELL'ESPERIMENTO, lasciando immutate le variabili indipendenti P , T , X . Più che la supina attesa di reazioni, che potrebbero essere in ogni caso lentissime, risultano utili alcuni artifici, quali macinare ad intervalli i reagenti in modo da aumentare le superfici dei singoli granuli esposti alla reazione, eliminando eventuali croste protettive formate da materiale già reagito; oppure fare reagire, assieme alla capsula di riferimento, altre in cui i reagenti siano di grana diversa o in proporzioni diverse o perfino di tipo diverso (pur mantenendo identica la composizione globale). Il problema del tipo di reagenti da usare è molto complesso e sarà quindi ripreso estesamente in seguito.

c) MINUZIOSO CONTROLLO MICROSCOPICO: in ogni punto del campione bisogna cercare le evidenze tessiturali di disequilibrio, come cristalli corrosi, zonati, scheletrici, oppure contenenti inclusioni di gas e di vetro o essoluzioni di una altra fase. Spesso il vetro si presenta devetrificato, con minerali aciculari o dendritici dalla caratteristica tessitura piumacea. Il solo esame ai raggi X di un prodotto sperimentale non rappresenta mai un sufficiente metodo d'analisi, pur costituendo un elemento di determinazione insostituibile, dato che i prodotti di sintesi sono in genere molto

minuti (20-50 μm) e molto scarsi (raramente più di 100 mg). A volte basta il semplice esame di una capsula appena aperta per mettere in evidenza il disequilibrio: diversità di colore nella polvere sinterizzata, che stanno ad indicare distribuzione non omogenea dei componenti della miscela di partenza; presenza di bollosità non omogeneamente distribuite, dovuta ad incompleta diffusione dei componenti volatili; crosticine bianche o nere verso l'alto, verso il basso o lungo le pareti, un indice di interazione chimica tra le pareti del contenitore e i reagenti; ecc. Molto importante è anche l'esame ottico delle pareti interne delle capsule: se il metallo si presenta opaco o poroso esiste la possibilità di scambi di materia tra il contenitore e i reagenti o l'esterno (formazione di leghe, osmosi di gas, ecc.) con il risultato di avere alterazione della composizione globale sottoposta all'esperimento e quindi prodotti « off composition ».

d) RIPETIZIONE DELL'ESPERIMENTO PARTENDO DA REAGENTI DIVERSI: l'equilibrio sarà quasi assicurato qualora i risultati ottenuti siano i medesimi. Un corollario di notevole importanza consisterà nella possibilità di verificare quali siano i reagenti più opportuni per ottenere risultati nel minor tempo e con il minor dispendio d'energia (propria ed elettrica!) possibile. La scelta del materiale di partenza è talmente critica in mineralogia e petrologia sperimentali d'aver addirittura fatto affermare (FYFE, 1960, p. 556) che uno sperimentista può pilotare l'esperimento a qualsiasi risultato voglia tramite un'opportuna scelta dei reagenti. In effetti una simile possibilità esiste ed è ampiamente sfruttata da chi effettua minerosintesi a scopi industriali, ma è in esatta antitesi con le finalità della mineralogia sperimentale e dello studio degli equilibri.

Idealmente, il ricercatore che voglia essere sicuro di raggiungere l'equilibrio dovrebbe eseguire gli esperimenti a partire dal maggior numero di combinazioni di reagenti possibili, per poi decidere quale risultato sia quello in equilibrio in base a considerazioni sia termodinamiche, sia, e soprattutto, geologiche, poichè la maggior corrispondenza con una situazione frequentemente osservata in natura è quella che ha le maggiori possibilità di essere la vera (dato che in natura il fattore tempo è in genere sufficiente a portare a completamento anche le reazioni più lente).

I reagenti usati dagli sperimentalisti sono di cinque tipi: *a)* geli, *b)* vetri, *c)* miscele di reagenti chimici (eventualmente sinterizzate), *d)* minerali sintetici e naturali, *e)* polveri di rocce. Trascurando queste ultime (che sono i materiali di partenza propri, o almeno preferiti, delle ricerche di petrologia sperimentale) e i minerali naturali (da usarsi solo in esperimenti preliminari, oppure come germi di cristallizzazione, poichè la loro composizione è in genere alquanto lontana da quella dei termini puri) vediamo come e perchè l'uso indiscriminato dei primi quattro possa influenzare gli equilibri al punto da rendere la situazione spesso inintelligibile.

I *geli* sono i materiali di partenza più usati dagli sperimentalisti perchè sono i più reattivi, cioè hanno l'energia libera più lontana dalle condizioni stabili

(fig. 2). La loro grana estremamente suddivisa permette inoltre una facile diffusione degli elementi e un'altrettanto facile loro ricomposizione in strutture cristalline, seguite da rapida crescita. Purtroppo però i minerali sintetizzati spesso non rappresentano le fasi stabili, ma quelle metastabili (regola di Ostwald) e queste, una volta formate, manifestano una notevolissima inerzia a decomporsi e a permettere la costituzione delle fasi stabili. Si comportano infatti come dei normali materiali di partenza cristallini, le cui differenze di energia libera rispetto alle fasi stabili (e quindi le cui reattività) sono modeste. I geli risultano dunque particolarmente adatti alle sintesi, ma non agli esperimenti d'equilibrio. Ciò non toglie

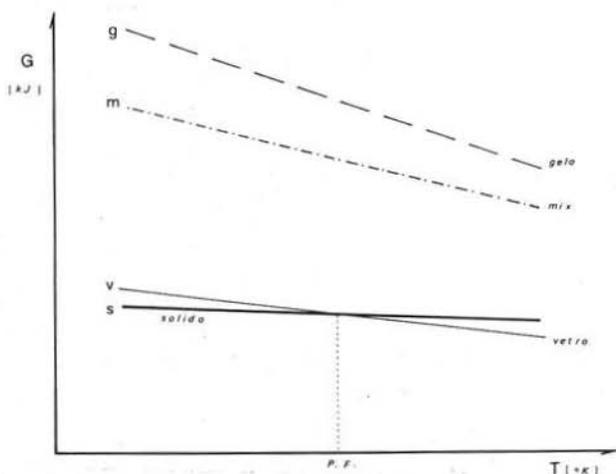


Fig. 2. — Livelli energetici e variazione dell'energia libera con la temperatura di diversi materiali di partenza, corrispondenti ad un'unica composizione globale. La fase stabile è il solido cristallino fino al punto di fusione (P.F.), il fuso al di sopra. Durante la sintesi possono formarsi varie fasi metastabili il cui livello energetico sta tra *g* e *s*.

però che le fasi solide metastabili ottenute da loro rappresentino poi ideali materiali di partenza di reazioni d'equilibrio (reagenti del tipo *d*). In esperienze condotte in presenza di acqua i geli presentano un ulteriore svantaggio: essi tendono a sciogliersi in modo selettivo nella fase vapore (alcali e silice più di allumina, per esempio), per cui il prodotto solido ottenuto risulta talora sensibilmente diverso come composizione dal materiale di partenza, cioè « off composition ».

I *miscugli* di reagenti chimici (« mixes »), talora sinterizzati, mostrano un'energia libera meno elevata dei geli (fig. 2), ma tendono ugualmente a dare prodotti metastabili o inomogenei perchè i vari loro componenti hanno una diversa reattività. Tendono inoltre a uscire dalla composizione corretta poichè i singoli ossidi hanno solubilità diverse nel vapore acqueo e perfino, in esperimenti a secco, diverse volatilità. Infine presentano spesso forti differenze di reattività reciproca: se si dovesse studiare, ad esempio, il sistema Al-Si-O partendo da miscugli, si troverebbero prodotti completamente diversi se si partisse da γ -allumina + cristobalite piuttosto che da corindone + quarzo, sia che si agisca in ambiente anidro, sia che si faccia uso di

acqua come mineralizzatore. Nel primo caso si otterrebbe, in condizioni anidre, corindone e cristobalite inalterata, nel secondo ancora corindone e quarzo, inalterati. In ambiente idrato, viceversa, si formerebbero rispettivamente diasporo e quarzo da tutt'e due i miscugli, ma mai la pirofillite o l'alluminosilicato, che sono le fasi stabili a seconda delle temperature e delle pressioni. Questo è il motivo per cui negli esperimenti inerenti Al_2SiO_5 si è costretti ancora a partire dai minerali naturali, con i quali si aggira l'ostacolo costituito dalla scarsa reattività degli ossidi, benchè si introducano variabili chimiche (soprattutto quando si utilizza andalusite).

I vetri posseggono un'energia libera decisamente minore dei geli e dei miscugli: risultano quindi molto meno reattivi, ma almeno presentano minor tendenza a generare fasi metastabili, il che li rende adatti a studi d'equilibrio, soprattutto alle alte temperature, vicine al punto di fusione, dove la loro lentezza a cristallizzare è meno esasperante. Non bisogna però dimenticare il caso, abitualmente riportato da J. F. Schairer nelle sue conferenze, di un vetro di composizione $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ che non mostrò nessuna tendenza a cristallizzare neppure dopo essere stato tenuto un anno a 1050°C in una fornace a secco. È ovvio che con simili materiali di partenza la mineralogia sperimentale non avrebbe fatto molti progressi perchè tanto varrebbe studiare gli equilibri direttamente nei corpi geologici. Lo stesso vetro però, posto in un'autoclave idrotermale a 600°C e 1000 atm si trasforma in albite nel giro di tre giorni!

Il materiale di partenza migliore, sotto tutti gli aspetti, è costituito dagli *equivalenti sintetici dei minerali*, ottenuti con il metodo più sbrigativo o più comodo purchè sia rispettata rigorosamente la composizione. È molto importante inoltre che questi minerali sintetici presentino un ordinamento strutturale vicino a quello che debbono presentare i prodotti d'equilibrio. Per esempio, nella reazione



occorrerà sintetizzare non solo muscovite e quarzo (e non tridimite o cristobalite), ma sanidino o ortoclasio e andalusite, cianite o sillimanite a seconda delle condizioni di P e T nelle quali si vuole operare per definire l'equilibrio. Lo studio di CHATTERJEE e JOHANNES (1974) ha messo in evidenza come esistano piccole, ma significative differenze negli esperimenti effettuati partendo dalla giusta o sbagliata combinazione di varianti strutturali. Non sempre è possibile tenere rigorosamente conto di questo e spesso si deve scendere a compromessi, ma si deve essere allora coscienti a priori di avere determinato un equilibrio in modo non del tutto preciso, sia allargando il margine d'indeterminazione delle determinazioni sperimentali, sia aumentando gli errori nei dati termodinamici che vengono estratti per calcolo dalle informazioni sperimentali (SAXENA, 1972; GORDON, 1973; CHATTERJEE, 1975; FROESE, 1976).

Esempi di determinazioni sperimentali di equilibri

Come esempio delle difficoltà sperimentali che si incontrano nelle determinazioni degli equilibri e delle incongruenze petrologiche che possono derivare da un'ap-

plicazione scriteriata (o anche semplicemente acritica) di equilibri mal determinati, citerò due casi recenti.

Polimorfismo del $MnSiO_3$

Alla formula $MnSiO_3$ corrispondono due fasi trovate anche in natura, con struttura da pirossenoide: rodonite (LIEBAU et al., 1958) e piroxmagite (LIEBAU, 1959) e due altre finora solo sintetiche: una tipo clinopirosseno (RINGWOOD e MAJOR, 1967) e una tipo granato ma distorta (RINGWOOD e MAJOR, 1967). La presenza in natura dei due pirossenoidi è stata variamente riferita o a un vero e proprio caso di polimorfismo, oppure all'influenza stabilizzatrice di ioni estranei. In particolare, $MnSiO_3$ puro cristallizzerebbe solo come piroxmagite, mentre la presenza di Ca sarebbe determinante per stabilizzare la struttura tipo rodonite (LIEBAU, 1959; PETERS et al., 1974). Gli studi sperimentali hanno invece dimostrato che esiste un reale polimorfismo, limitatamente a quella composizione, ed al tempo stesso rappresentano un interessante esempio di come si possa arrivare a conclusioni opposte per difficoltà connesse alla determinazione tecnica dell'equilibrio.

Già le sintesi a secco nel sistema Mn-Si-O hanno dato risultati discordanti. Secondo LIEBAU et al. (1958) si possono riconoscere almeno tre modificazioni di $MnSiO_3$. Di esse la rodonite sarebbe la forma γ stabile fino a $1160^\circ C$, che a maggior temperatura si convertirebbe in una forma β monoclina simile alla bustamite; a bassa temperatura esisterebbe una fase α metastabile, formata a $650^\circ C$ per reazione in solido tra tefroite e silice e che avrebbe una struttura da ciclosilicato simile a quella della pseudowollastonite. Secondo GLASSER (1958), invece, la rodonite sarebbe la sola forma, almeno nell'intervallo termico $1200^\circ-1291^\circ C$, temperatura questa alla quale si dissocia in tridimite + liquido. Quest'ultimo fatto è stato confermato recentemente da AKIMOTO e SYONO (1972), che a $1220^\circ C$ e in atmosfera riducente hanno ottenuto una rodonite talmente ben cristallizzata da poter essere usata per lo studio strutturale. Le differenze tra le due serie di risultati trovano spiegazione probabilmente nel diverso metodo usato per mantenere bivalente il Mn, ma concordano comunque nell'escludere la possibilità d'esistenza della piroxmagite alla pressione ambientale.

Viceversa le sintesi idrotermali, effettuate a pressioni comprese tra 0,5 e 4 kbar, convergono su un risultato opposto: a bassa temperatura si ottiene piroxmagite, che si trasforma poi in rodonite, secondo alcuni avendo come intermediaria una fase metastabile tipo clinopirosseno (MOMOI, 1974: a $650^\circ C$ e 2 kbar). La temperatura alla quale si ottiene la sintesi della rodonite è sempre indicata come superiore a $600^\circ C$ (ITO, 1972: $600-740^\circ C$ a 2 kbar; MOMOI, 1974: $700^\circ C$ tra 0,5 e 4 kbar; PETERS, 1971: $> 595^\circ C$ a 2 kbar; ABRECHT e PETERS, 1975: $610-660^\circ C$ a 2 kbar). In tutti i casi si tratta di sintesi dirette a partire da geli o miscugli, fuorchè gli ultimi esperimenti citati, nei quali esplicitamente si afferma sia la sintesi della piroxmagite, sia la sua trasformazione in rodonite per aumento della temperatura: una tipica reazione progradata. Dato che non è mai citato un caso di reazione inversa, la condizione di reversibilità, che è essenziale per definire l'equilibrio chimico

e termodinamico, non risulta mai raggiunta. Non costituisce quindi una sorpresa se AKIMOTO e SYONO (1972), estrapolando linearmente da altissime pressioni le trasformazioni osservate partendo da una rodonite sintetica (v. sopra), poterono arrivare a conclusioni esattamente opposte (fig. 3): la piroxmangite non è una fase stabile a pressione ambientale, ma può formarsi solo ad altissime pressioni ($P > 14$ kbar a $T = 200^\circ$ C).

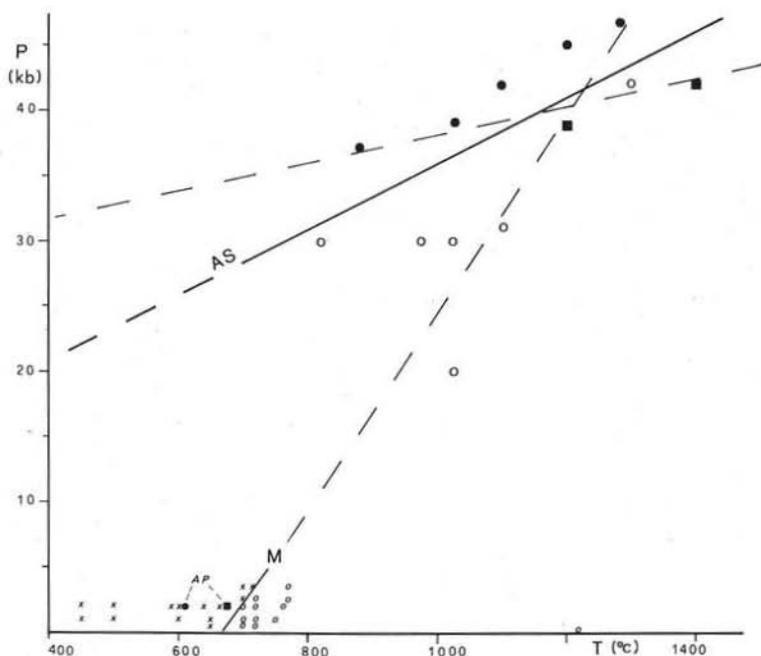


Fig. 3. — Compilazione degli esperimenti eseguiti in condizioni anidre o idrotermali sulla composizione MnSiO_3 . ○: sintesi di piroxmangite da gelo; ●: conversioni di rodonite in piroxmangite; ■: conversioni di piroxmangite in rodonite. La retta AS è la curva d'equilibrio per la reazione rodonite-piroxmangite proposta da AKIMOTO e SYONO (1972), le rette tratteggiate ne sono i limiti di attendibilità in base ai dati reversibili degli stessi autori. Come si vede, una di esse si accorderebbe con la retta M che rappresenta la divisione tra il campo di sintesi diretta della piroxmangite e quello di sintesi della rodonite ottenuto da MOMOI (1974). L'intervallo AP è quello di trasformazione stabile sec. ABRECHTS e PETERS (1975).

La loro conclusione è però viziata dal fatto che la retta d'equilibrio da loro tracciata non è corretta, essendo basata su una combinazione di esperimenti di diverso significato termodinamico: se si tiene conto solo dei pochissimi esperimenti reversibili da loro effettuati, si nota chiaramente (fig. 3) che il margine di incertezza è talmente ampio da consentire qualsivoglia conclusione, anche in accordo con gli esperimenti idrotermali di MOMOI (1974) tendenti a considerare la piroxmangite una fase stabile in condizioni ambientali. È una conclusione sconcertante per chi voglia usare i risultati sperimentali a fini petrolologici e geologici!

In realtà tutte queste incongruenze del sistema Mn-Si-O sono dovute a una sconcertante serie di leggerezze, sia negli esperimenti in se stessi, sia nella loro

interpretazione. Esse si sono rivelate in tutta la loro evidenza allorchè Maresch affrontò il problema col dovuto rigore (1972-74). Combinando materiali di partenza appropriati (miscugli di piroxangite e rodonite ottenute sinteticamente, cioè identiche per composizione e prive di cationi estranei, i miscugli stessi costituendo reagente e prodotto di ogni possibile reazione), con tempi operativi estremamente lunghi (oltre 6000 ore, pari a 9 mesi: e questi furono comunque insufficienti a produrre una trasformazione completa, per cui fu determinato solo il verso della reazione), con avvicinamento dell'equilibrio da condizioni superiori ed inferiori e infine, fattore non trascurabile nel raggiungimento del successo, con un procedimento elaborato ma finalmente univoco per determinare quale dei due polimorfi triclini crescesse o diminuisse in quantità, Maresch fu il primo in grado di ottenere a pressioni idrotermali di 3 e 6 kbar la reazione rodonite \rightarrow piroxangite e, valendosi della reazione inversa pure ottenuta, poté definire le condizioni di reversibilità, cioè l'equilibrio chimico. I suoi risultati indicano che la piroxangite è la fase stabile a pressione ambientale a bassa temperatura ($< 400^\circ \text{C}$), la rodonite ne è il polimorfo di alta temperatura e che la reazione procede in favore della piroxangite per pressioni crescenti.

Restavano da conciliare questi risultati con quelli di AKIMOTO e SYONO (1972) che, benchè male interpretati dagli autori, rappresentano ugualmente un contributo importantissimo essendo stati ottenuti in un intervallo di pressione (20-120 kbar) difficilmente accessibile nella maggior parte dei laboratori. Per questo furono eseguiti esperimenti (con gli stessi criteri di Maresch fuorchè uno: il tempo, che in un piston-cylinder apparatus deve essere giocoforza ridotto a ore) alle pressioni di 20, 25 e 30 kbar. L'intervallo di reversibilità della transizione polimorfa, che Maresch coi suoi esperimenti idrotermali estremamente lunghi era riuscito a ridurre a soli 25°C , ne è risultato sensibilmente allargato (100°C), ma tuttavia sufficiente a confermare l'equilibrio e a dare un senso comune alle due serie di esperimenti.

Quelli di MARESCH e MOTTANA (1976) e quelli di AKIMOTO e SYONO (1972), benchè ottenuti con procedure sperimentali diverse, risultano fra loro compatibili qualora i soli esperimenti riversi dei giapponesi vengano presi in considerazione (fig. 4): questa è un'indiretta conferma del fatto che l'equilibrio è stato, almeno per una volta, determinato correttamente in due laboratori diversi e che si tratta di un equilibrio stabile. Le applicazioni geologiche che ne derivano sono che in rocce di alta pressione e bassa temperatura la piroxangite è la fase stabile (anche se non rappresenta un indicatore univoco come la giadeite) e che la rodonite, se presente, deve essersi formata durante un periodo di rilascio di pressione e d'innalzamento termico in facies di scisti verdi.

Questa conclusione vale solo però se le rocce sono veramente pure e non contengono cationi larghi che portino a stabilizzare il reticolo della rodonite, trasformando la linea d'equilibrio univariante in una fascia divariante, in cui possono coesistere stabilmente una piroxangite e una rodonite di composizione leggermente diverse (più Ca nella rodonite, più Mg,Fe^{2+} nella piroxangite). Questo

sembra essere proprio il caso di uno dei più classici depositi di diaspri manganeseiferi delle Alpi, metamorfosato durante la fase alpina precoce di alta pressione e bassa temperatura: Praborna (GRIFFIN e MOTTANA, in preparazione). Purtroppo l'identificazione dei due polimorfi triclini è talmente difficile per diffrazione di polveri da lasciare molto in dubbio sulla correttezza di altre recenti segnalazioni alpine e quindi sulla reale estensione di questo minerale come possibile indice. Anche l'analisi in microsonda non è sufficiente, da sola, perchè sono state trovate piroxangiti e rodoniti con arricchimenti cationici diversi da quelli precedentemente indicati (MARESCH e MOTTANA, 1976).

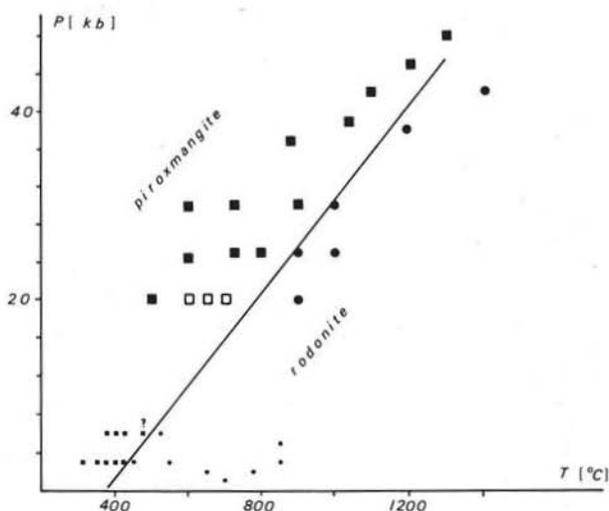


Fig. 4. — Risultati sperimentali che definiscono l'equilibrio piroxangite \rightleftharpoons rodonite secondo MARESCH e MOTTANA (1976) e AKIMOTO e SYONO (1972); di questi ultimi sono stati usati i soli esperimenti reversibili. La dimensione dei segni riflette le incertezze di misura sperimentale di P e di T. ●: crescita di rodonite; ■: crescita di piroxangite; □: assenza di reazione.

Il punto triplo del sistema Al_2SiO_5

Il punto invariante al quale coesistono le tre fasi solide andalusite, cianite e sillimanite è quanto di più importante esista in petrologia, specialmente da quando ne è stato fatto l'elemento di riferimento per definire le serie di facies e il regime termobarico delle serie metamorfiche prograde. Purtroppo esso è anche uno dei più difficilmente determinabili per via sperimentale, data la minima reattività delle fasi interessate e la loro modesta differenza in proprietà termodinamiche fondamentali. Se però esso ha sfidato per anni una determinazione scabra da discutibilità, ha costituito anche uno dei motivi per la determinazione del quale gli ingegni migliori nel campo si sono stimolati a sviluppare tecniche sperimentali nuove e elaborazioni termodinamiche sofisticate.

Il valore di P e T più comunemente accettato per il punto triplo è quello proposto dalla cosiddetta « holy trinity » (RICHARDSON, GILBERT e BELLE) sulla base

di determinazioni effettuate per via idrotermale sia con bombe a riscaldamento esterno sia con bombe a riscaldamento interno a partire da reagenti mineralogici naturali. Nel 1968 fu stabilita la reazione cianite-sillimanite, nel 1969 quelle cianite-andalusite e andalusite-sillimanite. Mentre le prime due reazioni, per quanto molto complesse, avvengono in tempi ragionevoli e quindi sono state spesso portate a completamento, la terza, che è in realtà quella critica nello stabilire il punto triplo (fig. 5) perchè le prime due sono ad un dipresso sul prolungamento l'una dell'altra, è estremamente lenta. In realtà non ne fu mai osservato il completamento, ma solo il crescere di una fase a spese dell'altra definito da rapporti d'intensità tra

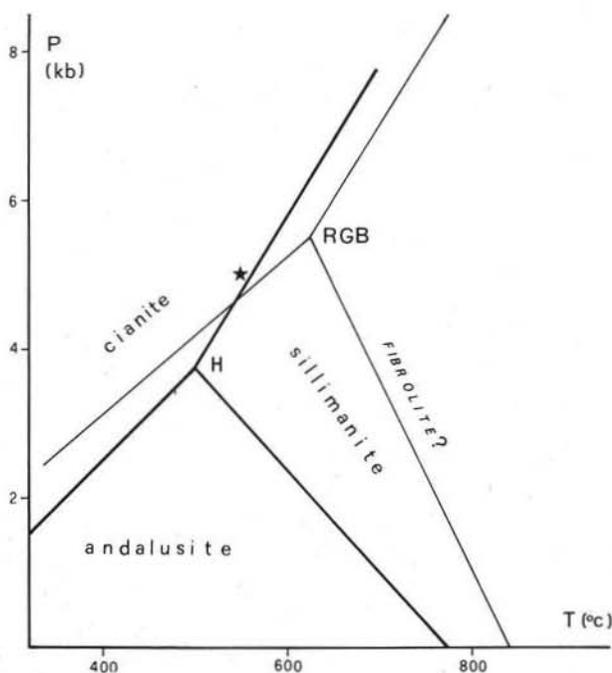


Fig. 5. — Posizione del punto triplo andalusite-cianite-sillimanite secondo le determinazioni degli equilibri binari effettuate da RICHARDSON et al. (1969) e da HOLDAWAY (1971). La stella indica la posizione che, secondo certi autori (es. GREENWOOD, 1976), risulterebbe la più probabile in base a considerazioni puramente geologiche.

picchi caratteristici. Per altro, difficoltà di preparazione dei campioni da determinare ai raggi X sono riconosciute dagli autori, la cui area di incertezza risulta quindi piuttosto ampia, benchè venga proposto un valore preferito nel punto triplo di 622° C e 5,5 kbar.

Contemporaneamente però NEWTON (1969) mostrava come una macinazione spinta di un'associazione cianite + sillimanite, provocando la formazione della fase disordinata fibrolite, favorisse un aumento della pressione necessaria a convertire la cianite in sillimanite e poneva quindi in dubbio la bontà degli esperimenti della « holy trinity » nei quali, per accelerare la reazione andalusite-sillimanite, le

cariche sperimentali venivano periodicamente macinate sia a mano (15-30 min.) sia in mortaio a palle (5 min.).

Partendo da queste considerazioni HOLDAWAY (1971), usando reagenti naturali di composizione leggermente differente e il difficile, ma sensibilissimo metodo del monocristallo (v. pag. 224), potè dimostrare che la reazione andalusite-sillimanite avviene in due stadi: il primo porta alla dissoluzione della fibrolite presente inizialmente nella carica sperimentale e si verifica in condizioni di P e T concordanti con le determinazioni di RICHARDSON et al. (1969); il secondo, che necessita tempi operativi molto più lunghi e quindi può passare inosservato, segue il primo e dà risultati ripetibili nel tempo, a valori di P e T inferiori a quelli suddetti. Come causa della prima reazione è indicata la considerevole condizione di disordine strutturale che la macinazione (oppure la grana finissima nel caso della fibrolite naturale) inducono nella sillimanite in misura molto maggiore che nella cianite. HOLDAWAY, sulla base dei suoi risultati e dei valori delle curve interessanti la cianite precedentemente ottenuti da RICHARDSON et al. (1968, 1969), propone una posizione del punto triplo a 500° C e 3,8 kbar.

Malgrado le argomentazioni ineccepibili di HOLDAWAY (1971), i seguaci del suo punto triplo sono stati relativamente pochi, spesso per semplici ragioni di prestigio, dato che la serie di risultati di RICHARDSON et al. (1969) esce dalla più importante sede di ricerche sperimentali del mondo: il Geophysical Laboratory della Carnegie Institution di Washington. Ma con un metodo assolutamente sicuro, basato su misure calorimetriche dell'entalpia di soluzione dell'andalusite, il diagramma di HOLDAWAY (1971) è stato dimostrato termodinamicamente corretto da ANDERSON et al. (1977), essendo l'unico che postula una pendenza di $-13,7$ bar K^{-1} contro una pendenza calcolata di -12 ± 4 bar K^{-1} a 973° K ottenuti in base alle misure di entalpia. Questo è quindi il valore del punto triplo da preferire, anche se bisogna riconoscere che la presenza di impurezze chimiche nei polimorfi di Al_2SiO_5 può variarne la stabilità, allargando il campo di esistenza soprattutto dell'andalusite, qualora il Mn^{3+} ne sia un componente fondamentale. La viridina infatti è stabile fino a 16 kbar, ben oltre il massimo di stabilità dell'andalusite pura (LANGER e ABS-WURMBACH, 1976).

Tipi di equilibri

Gli equilibri possibili in un sistema sono di parecchi tipi, che, ai fini di una trattazione strettamente mineralogica, possono essere ridotti ad alcuni fondamentali. Questi verranno qui descritti solo con esempi, lasciando a testi più raffinati il compito di dare ragguagli teorici.

La prima e più importante suddivisione tra equilibri è quella (cui si è accennato) in omogenei ed eterogenei. I primi sono monofase e, nel caso dei minerali, riguardano quindi un solo solido cristallino: di qui il nome, recentemente introdotto nell'uso, di *equilibri intracristallini*. I secondi riguardano più fasi e quindi, qualora siano presenti due o più fasi solide, sono detti *intercristallini*. Questa termi-

nologia ovviamente riflette l'importanza assunta dalla cristallografia nel valutare lo stato di equilibrio di alcune fasi, soprattutto quelle di composizione variabile oppure quelle in cui sono possibili occupanze diverse di uno stesso elemento in diverse posizioni strutturali.

Gran parte degli studi sperimentali eseguiti in passato, prima dell'introduzione della microsonda e di particolari tecniche fisiche quali la spettroscopia Moessbauer e EPR, la cristallografia col diffrattometro a cristallo singolo, ecc., riguardavano equilibri eterogenei, le cui fasi caratteristiche solo in casi eccezionali venivano considerate di composizione variabile. Con le nuove tecniche è ora possibile studiare, ad esempio, le reazioni d'equilibrio tra soluzioni solide, tenendo presente il principio che all'equilibrio il potenziale chimico di un elemento nelle fasi è uguale e che è quindi possibile descrivere il comportamento delle fasi tramite una *costante di scambio* K_D legata alla variazione d'energia libera del sistema della relazione

$$\Delta G^\circ_T = -RT \ln K_D$$

La costante è funzione delle variabili intensive secondo le seguenti formule:

$$\left(\frac{d \ln K_D}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{R}; \quad \left(\frac{d \ln K_D}{dP} \right)_T = -\frac{\Delta V^\circ}{RT}$$

per cui, di tutti gli equilibri interessanti la petrologia, particolare significato assumono quelli caratterizzati da elevati valori di ΔH° e da bassi valori di ΔV° , essendo potenziali ottimi termometri geologici, e quelli con elevati valori di ΔV° in quanto potenziali geobarometri.

Equilibri intracristallini

Da tempo si effettuano, finora con risultati non definitivi, esperimenti atti a caratterizzare la complessa fenomenologia ordine-disordine dei feldspati (ORVILLE, 1972; SAXENA e RIBBE, 1972; vedi anche THOMPSON e WALDBAUM, 1969) e più recentemente anche sui pirosseni e sugli anfiboli rombici, usando tecniche raffinate quali Moessbauer e EPR (SAXENA e GHOSE, 1971; VIRGO e HAFNER, 1969; SEIFERT e VIRGO, 1975; ecc.). È recentissima invece una veramente brillante combinazione di metodi cristallografici e sperimentali sui pirosseni monoclini, che ha aperto una nuova possibilità, facilmente accessibile alla maggior parte dei ricercatori, per una eccellente geotermometria basata sullo scambio intracristallino di Mg e Fe^{2+} (McCALLISTER et al., 1976).

Il metodo consiste nel misurare con una risoluzione completa di struttura il coefficiente di ripartizione dei due ioni tra i siti M1 e M2 di un clinopirosseno di cui si conosca la formula. Lo stesso pirosseno viene poi riscaldato a varie temperature, avendo cura di non cambiare il rapporto globale Fe/Mg, sia evitando la dissoluzione del primo nel contenitore usato per il riscaldamento (ricorrendo a una capsula di PdAg), sia impedendo l'ossidazione del Fe da bivalente a trivalente

mediante un tampone di Fe metallico. Volta per volta si ridetermina l'occupazione dei siti M1 e M2 sempre con determinazioni complete di struttura del granulo riscaldato: le eventuali variazioni osservate nel coefficiente di ripartizione

$$K_D = \frac{(Fe/Mg)_{M1}}{(Fe/Mg)_{M2}}$$

sono allora funzione solo della temperatura (nota) di riscaldamento.

La proiezione logaritmica della costante così determinata contro il reciproco della temperatura assoluta definisce una retta (fig. 6), la cui pendenza è

$$- \frac{\Delta H^0}{R}$$

uguale a — della reazione di scambio intracristallino. Il valore K_D del

campione non trattato, riportato sulla retta, permette di estrapolare quale fosse la temperatura di equilibrizzazione finale del clinopirosseno nel suo ambiente naturale. Gli esperimenti di scambio intracristallino nei pirosseni, se condotti con le cautele

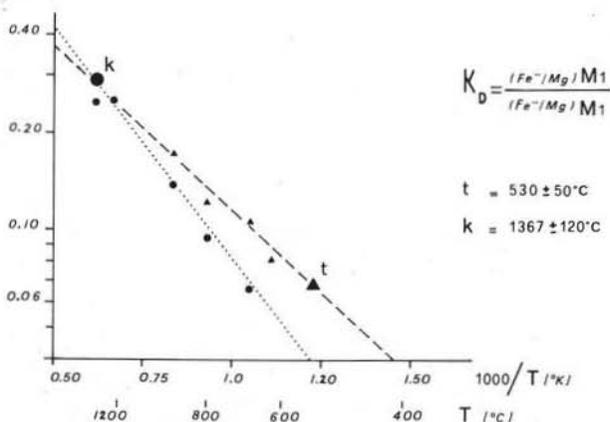


Fig. 6. — Proiezione della costante di scambio intracristallino, determinata in base a risoluzioni complete di struttura, contro la temperatura di riscaldamento di un pirosseno monoclino contenuto nella kimberlite di Thaba Putsoa, Lesotho (●) e nella breccia di Kakanui, Nuova Zelanda (▲). I corrispondenti simboli grossi indicati con **t** e **k** rappresentano le distribuzioni Mg-Fe dei due pirosseni prima del trattamento termico, dalle quali si risale alla temperatura di equilibrizzazione della roccia.

di cui sopra, sono risultati reversibili ed essenzialmente indipendenti dalla pressione, mentre la posizione della retta risulta dipendere in modo significativo dalla composizione globale del minerale.

Questo procedimento, oltre che come buon geotermometro, potrà servire a determinare la cinetica del processo di equilibrizzazione dei clinopirosseni durante la storia evolutiva della roccia che li contiene e quindi all'intera ricostruzione petrogenetica.

Equilibri intercristallini

Una compilazione degli equilibri intercristallini (eterogenei) di interesse mineralogico, anche limitata ad alcuni sistemi fondamentali (ad es. quello ultrabásico $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ oppure quello petrogenetico residuale $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-$

-SiO₂-H₂O), estenderebbe questo lavoro in modo esagerato e non farebbe altro che duplicare testi appositi. È preferibile quindi limitarsi a mettere a fuoco un aspetto del problema, ristretto ma tipico sotto il profilo mineralogico-sperimentale: come cioè una fase solida cristallina, raggiunto il suo limite di stabilità, si trasformi in altra/e fase/i tramite una reazione d'equilibrio.

Gli equilibri di questo tipo possono essere:

- a) *solido-solido*: polimorfismo, dissociazione allo stato solido;
- b) *solido-liquido*: fusione congruente, fusione incongruente;
- c) *solido-gas*: sublimazione, deidratazione, decarbonizzazione, ecc.

a) *Equilibri solido-solido*. Il fenomeno per cui una fase solida si trasforma in un'altra di identica composizione ma di diverse caratteristiche chimico-fisiche è noto come *polimorfismo* ed è trattato, in termodinamica classica, sulla falsariga della descrizione fattane per MnSiO₃ e Al₂SiO₅. Come esempi di polimorfismo degni di citazione, o perchè lungamente dibattuti o perchè sono serviti da banchi di prova per l'affinamento di tecniche sperimentali, sono, oltre a quelli già descritti, la trasformazione calcite-aragonite (BISCHOFF e FYFE, 1968; BOETTCHER e WYLLIE, 1968) e le complicate trasformazioni degli ortopirosseni in clinopirosseni e pirossenoidi (SMITH, 1969). Fra i diversi tipi di trasformazioni polimorfe (BUERGER, 1961), quelle lente abbastanza perchè se ne possa determinare la cinetica sono interessanti per le informazioni petrologiche che possono dare: velocità di raffreddamento, riequilibrio metamorfico in presenza o assenza di vapore, ecc. Pochi però sono gli studi che sono stati loro dedicati, forse per difficoltà teoriche o sperimentali (es. BROWN et al., 1962; FLOERKE, 1967).

Un tipo del tutto diverso di trasformazione solido-solido è dato dalla *dissociazione* di un minerale in altre fasi solide, senza generazione nè di liquido nè di vapore (subsolidus breakdown, vapour-absent reaction). Questo comportamento è tipico di fasi dense, che si sono formate ad alta pressione ma che a bassa si dissociano in un aggregato le cui fasi costituenti hanno un reticolo più espanso (es.: piropo, SCHREYER, 1968; giadeite, ROBERTSON et al., 1957; ecc.). Questo stesso comportamento caratterizza anche fasi anidre a bassa pressione durante il riscaldamento e rappresenta uno stadio intermedio precedente la formazione del fuso: il minerale cioè si dissocia in fasi solide molto espanse prima di fondere (es. hedenbergite, LINDSLEY, 1965). Esso è probabilmente favorito dalla presenza di ioni suscettibili di cambiare valenza.

Infine, finora si pensava che un processo di successive dissociazioni in fasi solide via via più semplici dal punto di vista chimico e più dense dal punto di vista fisico dovesse caratterizzare tutti i composti quando sottoposti a pressioni elevatissime, dell'ordine di quelle del Nucleo. Si arriva anzi a pensare che il processo portasse a ottenere il disproporzionamento in elementi. Recentissimi studi (P.M. BELL, relazione verbale al congresso D.M.G. di Bochum, 10-9-1977) hanno però riscontrato un'inversione di tendenza alle pressioni elevatissime ora raggiun-

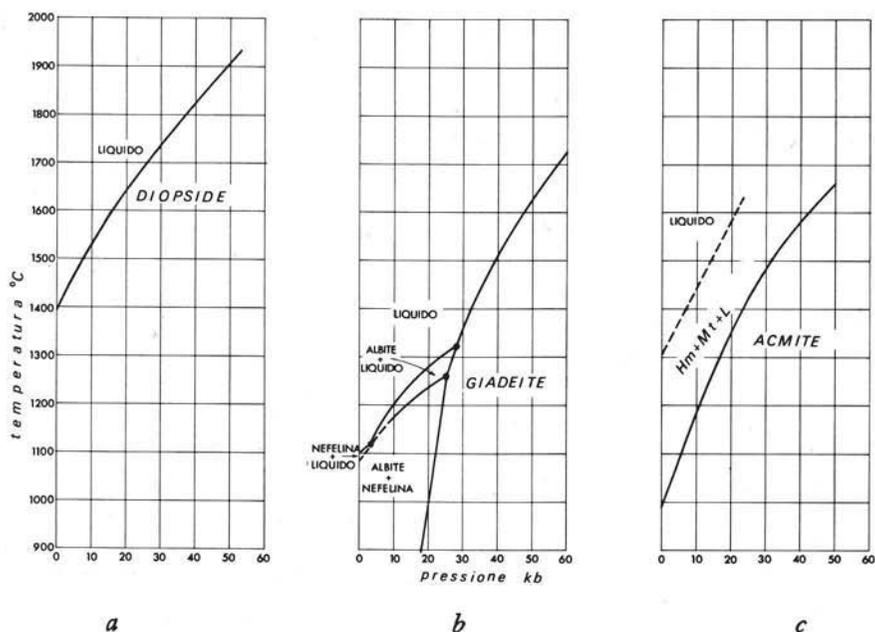


Fig. 7. — Equilibri solido-liquido nel caso di una fusione congruente (a) e incongruente (c); in b è il comportamento di dissociazione complesso della giadeite, che si decompone in due fasi solide espansive a bassa pressione, fonde incongruente a pressioni intermedie e infine ad alta pressione fonde congruente.

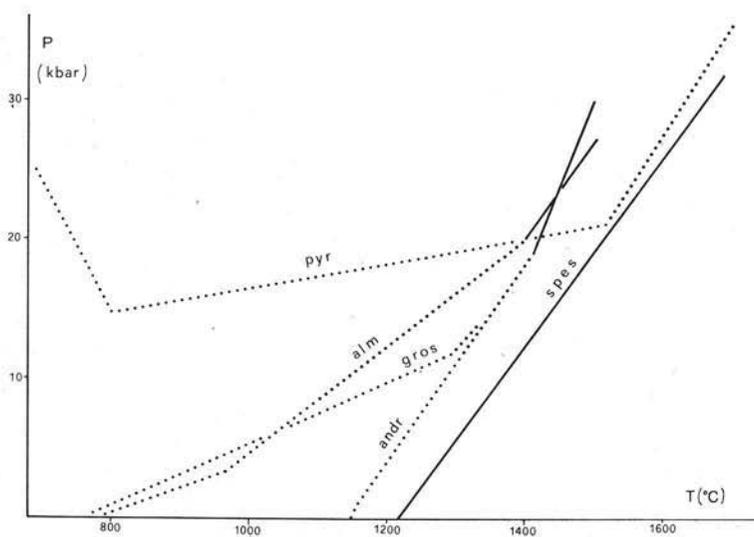


Fig. 8. — Variazione del comportamento dissociativo in una famiglia di minerali: i granati. Spiegazione delle linee: a puntini: decomposizione in fasi solide espansive; a trattini: fusione incongruente; continua: fusione congruente.

gibili con la cella a diamante (MAO e BELL, 1976). Così la composizione (Mg, Fe^{2+}) SiO_3 tende prima a scomporsi, fino a 200-300 kbar, ma poi si riorganizza in strutture complesse sempre più dense, fino a 1,2 Mbar, tali da accomodare in un'unica impalcatura l'intera composizione iniziale: ortopirosseno \rightarrow clinopirosseno \rightarrow spinello + stishovite \rightarrow magnowustite + stishovite \rightarrow ilmenite \rightarrow perovskite.

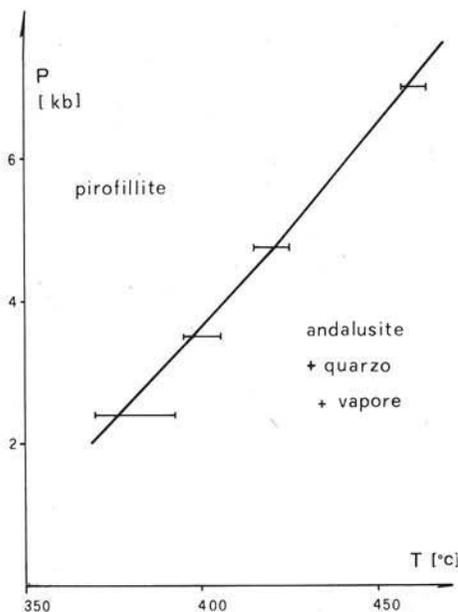


Fig. 9. — Curva di equilibrio e incertezze sperimentali ricalcolate in base a valutazione termodinamica dei dati originari della reazione di idratazione della pirofillite.

Bi e H_2O) ed a una migrazione del punto triplo, rappresentante il punto di fusione del minerale, nel campo di pressione e temperatura, secondo una curva definita dall'equazione di Clausius-Clapeyron. È stato suggerito (KAWAI e INOKUTI, 1970) che la curva di fusione dei solidi è sempre concava rispetto all'asse delle pressioni, per cui ogni solido sarebbe caratterizzato da una $T_{fusione}$ massima ad una P caratteristica: questa ipotesi, suggerita in base al comportamento di fusione dei metalli alcalini, non ha potuto aver conferma per i minerali a causa delle difficoltà sperimentali connesse con il raggiungimento delle pressioni più elevate.

Come esempi di equilibrio solido-liquido (fig. 7) si possono citare la fusione congruente del diopside (BOYD e ENGLAND, 1963; WILLIAMS, 1969; ma vedi anche KUSHIRO, 1974) e quella incongruente dell'acmite (GILBERT, 1966), mentre un altro pirosseno, la giadeite, mostra un comportamento complesso, avendo fusione congruente oltre i 28 kbar, incongruente tra 24 e 28 kbar e dissociazione in fasi solide a pressioni inferiori (BELL e ROSEBOOM, 1969).

b) *Equilibri solido-liquido.* Rappresentano il familiare fenomeno della *fusione*, che può essere *congruente* e *incongruente*. Nel primo caso dal solido si ottiene un liquido di identica composizione; nel secondo si ottiene un solido di composizione più semplice e il liquido ad esso complementare, nel quale figurano preponderanti i componenti bassofondenti del sistema. Ulteriori aumenti di temperatura portano a una progressiva dissoluzione del solido neofornato nel liquido, o tramite una graduale diminuzione della sua quantità, oppure tramite un'altrettanto graduale variazione della sua composizione, fino a che resta solo liquido che ha una composizione identica al materiale di partenza. Incrementi di pressione in genere portano ad aumenti della temperatura di fusione (ma due eccezioni ragguardevoli sono costituite da

Un graduale cambiamento nel comportamento di destabilizzazione, da decomposizione in solido a fusione incongruente prima e congruente poi, sembra regola comune a molti silicati complessi: tipico il caso della famiglia dei granati (fig. 8),

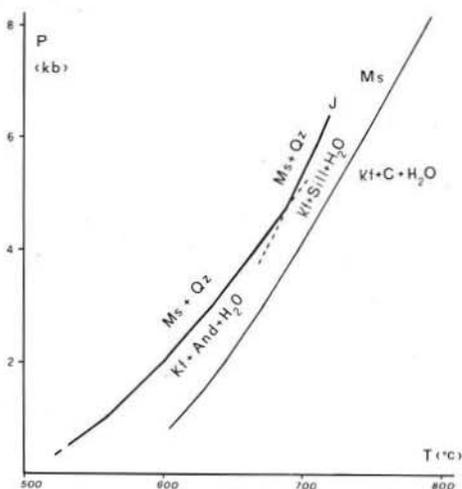


Fig. 10. — Curve di equilibrio delle reazioni di deidratazione della muscovite e dell'associazione muscovite + quarzo.

di cui solo la spessartina presenta fusione congruente a partire dalle condizioni ambientali (MOTTANA, 1974), mentre gli altri termini puri prima si scindono, poi arrivano a fondare congruentemente oltre i 15 kbar, ad eccezione del piropo, che non solo è instabile a pressione ambientale, ma raggiunge la fusione congruente ben oltre i 35 kbar (SCHREYER, 1968).

c) *Equilibri solido-gas.* La sublimazione, cioè il passaggio diretto dallo stato solido allo stato gassoso, è abbastanza rara nei minerali, fuorchè per certi idrossidi ed aloidi. Questo tipo di equilibrio è praticamente sconosciuto nei silicati, dato

che essi presentano tensioni di vapore molto basso per un ampio intervallo di temperature, mentre per sublimare si richiede che il minerale raggiunga una tensione di vapore superiore a quella atmosferica prima che sia raggiunta la temperatura di fusione. Questo tipo di equilibrio quindi può essere trascurato in mineralogia senza troppo danno.

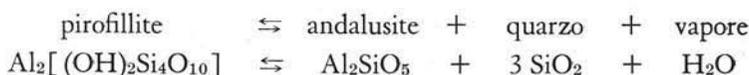
Molto importante è invece l'equilibrio solido-gas nel caso di solidi la cui decomposizione in altri solidi comporti l'emissione di una fase vapore: si tratta dei fenomeni detti *deidratazione* (emissione di vapore acqueo sopraccritico), *decarbonizzazione* (CO_2), *desolfurazione* (S), ecc.

Gli aspetti termodinamici degli equilibri di deidratazione sono stati trattati diffusamente ed elegantemente da CHATTERJEE (1976), che non solo ha dato indicazioni sul modo di valutare la consistenza interna delle determinazioni sperimentali, ma ha anche mostrato come ricavare i parametri termodinamici fondamentali dalle determinazioni sperimentali degli equilibri di deidratazione confermati. Analogamente KERRICK (1974) ha passato in rivista gli equilibri che coinvolgono CO_2 o miscele $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, mentre FISHER (1977) ha affrontato il complesso soggetto della termodinamica dei sistemi non in equilibrio.

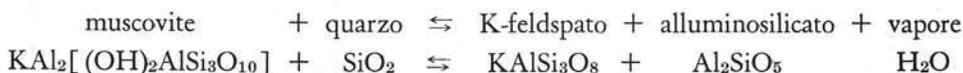
Gli equilibri solido-gas risultano di particolare importanza nella petrologia delle rocce metamorfiche, perchè tutte le reazioni prograde dei minerali sedimentari più comuni e di molti minerali metamorfici tipici (argille, cloriti, miche, anfiboli, ecc.) avvengono con formazione di fasi più povere in H_2O e quindi con emissione

di vapore. Anche nel metamorfismo delle rocce carbonatiche si ha emissione di una fase vapore (CO_2 , spesso in equilibrio con H_2O sotto forma di idrocarburi). Tra gli equilibri più studiati, ma ancora non risolti per le complessità sperimentali o per le difficoltà teoriche nel valutare il comportamento termodinamico delle reazioni, dato che H_2O e CO_2 possono avere in certi casi comportamento ideale in altri non ideale, sono quelli del « sistema dolomito-siliceo » $\text{CaO-MgO-H}_2\text{O-CO}_2\text{-SiO}_2$, nel quale partecipano carbonati, talco, tremolite ed altri anfiboli, piro-seni, ecc. (KERRICK, 1974; SKIPPEN, 1974; JOHANNES, 1969; EVANS et al., 1976 e molti altri). Recentemente sono iniziati anche esperimenti nei quali a questo sistema viene aggiunta la componente gassosa F presente in buona quantità nelle tremoliti naturali (TROLL e GILBERT, 1972).

Di tutte le reazioni di deidratazione la meglio studiata, sia sotto l'aspetto sperimentale sia sotto quello termodinamico, è la reazione (fig. 9):



(HAAS e HOLDAWAY, 1973) e quasi altrettanto, ma forse meno ben determinata, quella (fig. 10):



che ha trovato finora il suo migliore studio sperimentale ad opera di CHATTERJEE e JOHANNES (1974), ma nella quale permangono problemi connessi con l'influenza sull'equilibrio del diverso grado di ordine dei silicati d'alluminio e delle varianti del K-feldspato, nonché del politipismo della mica usata come reattante e ottenuta come prodotto. Un sostanziale progresso sarà possibile quando si potrà partire da andalusite, sillimanite e cianite sintetiche in luogo di naturali, come si è costretti finora, nonché si potrà tener conto dell'ordine-disordine del feldspato, soprattutto di quello come reattante, poichè il sanidino, che è stato usato finora, è ovviamente in disequilibrio alle condizioni di P e T alle quali avviene questa reazione durante il metamorfismo, mentre l'ortoclasio e il microclino ottenuti sinteticamente sono ancora alquanto diversi da quelli che si riscontrano normalmente in natura.

BIBLIOGRAFIA

- ABRECHT J., PETERS T.J. (1975) - *Hydrothermal synthesis of pyroxenoids in the system $\text{MnSiO}_3\text{-CaSiO}_3$ at $P_t = 2$ kbar.* Contr. Miner. Petrol., 50, 241-256.
- AKIMOTO S., SYONO Y. (1972) - *High pressure transformations in MnSiO_3 .* Am. Miner., 57, 76-84.
- ANDERSON P. A. M., NEWTON R. C., KLEPPA O. J. (1977) - *The enthalpy change of the andalusite-sillimanite reaction and the Al_2SiO_5 diagram.* Amer. J. Sci., 277, 585-593.
- BELL P. M., ROSEBOOM E. H. (1969) - *Melting relationships of jadeite and albite to 45 kilobars with comments on melting diagrams of binary systems at high pressures.* Min. Soc. Amer. Sp. Pap., 2, 151-161.

- BISCHOFF J. L., FYFE W. S. (1968) - *Catalysis, inhibition and the calcite-aragonite problem. I. The aragonite-calcite transformation.* Amer. J. Sci., 266, 65-79.
- BOETTCHER A. L., WYLLIE P. J. (1968) - *The calcite-aragonite transition measured in the system CaO-CO₂-H₂O.* J. Geol., 76, 314-330.
- BOYD F. R., ENGLAND J. L. (1963) - *Effect of pressure on the melting of diopside, CaMgSi₂O₆ and albite, NaAlSi₃O₈, in the range up to 50 kb.* J. Geophys. Res., 68, 311-323.
- BROWN W. H., FYFE W. S., TURNER F. J. (1962) - *Aragonite in California glaucophane schists and the kinetics of the aragonite-calcite transformation.* J. Petrol., 3, 566-582.
- BUERGER M. J. (1961) - *Polymorphism and phase transformations.* Fortsch. Miner., 39, 9-24.
- CHATTERJEE N. D. (1975) - *Calculation of phase diagrams using thermochemical data derived from experimental studies of phase equilibria.* Fortsch. Miner., 52, 47-60.
- CHATTERJEE N. D. (1976) - *Thermodynamics of dehydration equilibria*, in: FRASER D. G. (ed.) - *Thermodynamics in Geology*, pp. 137-159.
- CHATTERJEE N. D., JOHANNES W. (1974) - *Thermal stability and standard thermodynamics of synthetic 2M₁ muscovite {KAl₂(OH)₂AlSi₃O₁₀}*. Contr. Miner. Petrol., 48, 89-114.
- DAY H. W. (1973) - *The temperature stability of muscovite plus quartz.* Am. Miner., 58, 255-262.
- EVANS B. W. (1965) - *Application of a reaction rate method to the breakdown equilibria of muscovite and muscovite plus quartz.* Amer. J. Sci., 263, 647-667.
- EVANS B. W., JOHANNES W., OTERDOOM H., TROMMSDORFF V. (1976) - *Stability of chrysotile and antigorite in the serpentinite multisystem.* Schw. Min. Petr. Mitt., 56, 79-93.
- FERMI E. (1972) - *Termodinamica.* Ed. Boringhieri, pp. vii+178.
- FISHER G. W. (1977) - *Non-equilibrium thermodynamics in metamorphism.* In: FRASER D. G. (ed.) - *Thermodynamics in geology*, pp. 381-403.
- FLOERKE O. W. (1967) - *Die Modifikationen von SiO₂.* Fortsch. Miner., 44, 181-230.
- FROESE E. (1976) - *Applications of the thermodynamics in metamorphic petrology.* Geol. Surv. Canada Pap., 75-43.
- FYFE W. S. (1960) - *Hydrothermal syntheses and determination of equilibrium between minerals in the subliquidus region.* J. Geol., 68, 553-566.
- GILBERT M. C. (1969) - *High pressure stability of acmite.* Amer. J. Sci. Schiärer vol., 267A, 145-169.
- GLASSER F. P. (1958) - *The system MnO-SiO₂.* Amer. J. Sci., 256, 398-412.
- GORDON T. M. (1973) - *Determination of internally consistent thermodynamic data from phase equilibrium experiments.* J. Geol., 81, 199-208.
- GREENWOOD H. P. (1976) - *Metamorphism at moderate temperature and pressure.* In: BAILEY D. K. e MACDONALD R. (ed) - *The evolution of the crystalline rocks.* Academic Press, pp. 187-259.
- HAAS H., HOLDAWAY M. J. (1973) - *Equilibria in the system Al₂O₃-SiO₂-H₂O involving the stability limits of pyrophyllite, and thermodynamic data of pyrophyllite.* Amer. J. Sci., 273, 449-464.
- HOLDAWAY M. J. (1971) - *Stability of andalusite and the aluminium silicate phase diagram.* Amer. J. Sci., 271, 97-131.
- HOWELLS S. (1976) - *Problems in the use of synthetic starting materials at high pressure and temperatures.* Progress in Exper. Petrology, 3, 146-148.
- ITO J. (1972) - *Rhodonite-pyroxmangite peritectic along the join MnSiO₃-MgSiO₃ in air.* Amer. Min., 57, 865-876.
- JOHANNES W. (1969) - *An experimental investigation of the system MgO-SiO₂-H₂O-CO₂.* Amer. J. Sci., 267, 1083-1104.
- KAWAI N., INOKUTI Y. (1970) - *High pressure melting of general compounds, and with some physical models.* Japan. J. Appl. Phys., 9, 31-48.
- KERRICK D. M. (1974) - *Review of metamorphic mixed-volatile (H₂O-CO₂) equilibria.* Amer. Min., 59, 729-762.
- KUSHIRO I. (1972) - *New method of determining liquidus boundaries with confirmation of incongruent melting of diopside and existence of iron-free pigeonite at 1 atm.* Carn. Inst. Wash. Y.B., 71, 603-607.

- LANGER K., ABS-WURMBACH I. (1975) - *Synthetic Mn³⁺-kyanite and viridine (Al_{2-x}Mn_x³⁺)SiO₃ in the system Al₂O₃-MnO-MnO₂-SiO₂*. Contr. Miner. Petrol., 49, 21-38.
- LIEBAU F. (1959) - *Ueber die Kristallstruktur des Pyroxmangits (Mn,Fe,Ca,Mg)SiO₃*. Acta Cryst., 12, 177-181.
- LIEBAU F., SPRUNG M., THILO E. (1958) - *Ueber das System CaMn(SiO₃)₂*. Z. anorg. allgem. Chemie, 297, 213-225.
- LINDSLEY D. H. (1965) - *The join bedenbergite-ferrosilite at high pressures and temperatures*. Carn. Inst. Wash. Y.B., 65: 230-234.
- MAO H. K., BELL P. M. (1976) - *The ultrahigh-pressure diamond cell: design applications for electrical measurements of mineral samples at 1.2 Mbar*. Carn. Inst. Wash. Y.B., 75, 824-827.
- MARESCH W. V., MOTTANA A. (1976) - *The pyroxmangite-rhodonite transformation for the MnSiO₃ composition*. Contr. Miner. Petrol., 55, 69-79.
- MCCALLISTER R. H., FINGER L. W., OHASHI Y. (1976) - *Intracrystalline Fe²⁺-Mg equilibria in three natural Ca-rich clinopyroxenes*. Amer. Miner., 61, 671-676.
- MOMOI H. (1974) - *Hydrothermal crystallisation of MnSiO₃ polymorphs*. Miner. J., 7, 359-373.
- MOTTANA A. (1974) - *Melting of spessartine at high pressure*. N. Jb. Miner. Mh., 256-271.
- NEWTON R. C. (1969) - *Some high-pressure hydrothermal experiments on severely ground kyanite and sillimanite*. Amer. J. Sci., 267, 278-284.
- ORVILLE P. M. (1972) - *Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution at 700° C and 2000 bars in the presence of quartz*. Amer. J. Sci., 272, 234-272.
- PETERS Tj. (1971) - *Pyroxmangite: stability in H₂O-CO₂ mixtures at a total pressure of 2000 bars*. Contr. Miner. Petrol., 32, 267-273.
- PETERS Tj., VALARELLI J. V., CANDIA M. A. F. (1974) - *Petrogenetic grids from experimental data in the system Mn-Si-C-O-H*. Rev. Bras. Geosc., 4, 15-26.
- RICHARDSON S. W., BELL P. M., GILBERT C. M. (1968) - *Kyanite-sillimanite equilibrium between 700° and 1500° C*. Amer. J. Sci., 266, 513-541.
- RICHARDSON S. W., GILBERT M. C., BELL P. M. (1969) - *Experimental determination of the kyanite-andalusite and andalusite-sillimanite equilibria; the aluminium silicate triple point*. Amer. J. Sci., 267, 259-272.
- RINGWOOD A. E., MAJOR A. (1967) - *Some high-pressure transformations of geophysical significance*. Earth Plan. Sci. Letts., 2, 106-110.
- ROBERTSON E. C., BIRCH F., MACDONALD G. J. F. (1957) - *Experimental determination of jadeite stability relations to 25,000 bars*. Amer. J. Sci., 255, 115-137.
- SAXENA S. K. (1972) - *Retrieval of thermodynamic data from a study of inter-crystalline and intra-crystalline ion-exchange equilibrium*. Amer. Min., 57, 1782-1800.
- SAXENA S. K., GHOSE S. (1971) - *Mg²⁺-Fe²⁺ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solution*. Amer. Min., 56, 532-559.
- SAXENA S. K., RIBBE P. H. (1972) - *Activity-composition relations in feldspars*. Contr. Miner. Petrol., 37, 131-138.
- SCHREYER W. (1968) - *A reconnaissance study of the system MgO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O at pressures between 10 and 25 kbars*. Carn. Inst. Wash. Y.B., 66, 380-392.
- SEIFERT F. A., VIRGO D. (1975) - *Kinetics of the Fe²⁺, Mg order-disorder reaction in anthophyllites: quantitative cooling rates*. Science, 188, 1107-1109.
- SKIPPER G. B. (1974) - *An experimental model for low pressure metamorphism of siliceous dolomite marble*. Amer. J. Sci., 274, 487-509.
- SMITH J. V. (1969) - *Crystal structure and stability of the MgSiO₃ polymorphs; physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes*. Miner. Soc. Amer. Sp. Pap., 2, 3-29.
- TROLL G., GILBERT M. C. (1972) - *Fluorine-hydroxyl substitution in tremolite*. Amer. Min., 57, 1386-1403.
- VIRGO D., HAFNER S. S. (1969) - *Fe²⁺, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes*. Miner. Soc. Amer. Sp. Pap., 2, 67-81.
- WINKLER H. G. F., LINDEMANN W. (1972) - *The system Qz-Or-An-H₂O within the granitic system Qz-Or-An-H₂O*. N. Jb. Miner. Mh., 49-61.