

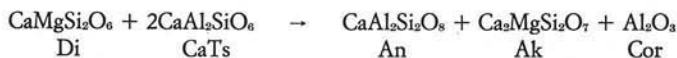
COMUNICAZIONI SCIENTIFICHE

A) MEMORIE ORIGINALI

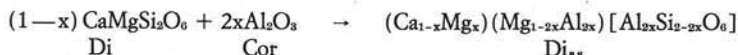
EMILIANO BRUNO *, AURELIO FACCHINELLI *

RICERCHE SPERIMENTALI SUL SISTEMA
 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6$ (Di-An-CaTs)
 RISULTATI PRELIMINARI SULLE SOLUZIONI SOLIDE DEL DIOPSIDE**

RIASSUNTO. — Sono stati studiati i limiti e gli aspetti cristallografici delle soluzioni solide osservate nel diopside a temperature comprese tra 1000° C e 1300° C a 1 atm (in aria), lungo le congiungenti Di-CaTs e Di-An. Lungo la congiungente Di-CaTs, indagata a 1180° C, fino al termine $\text{Di}_{100}\text{CaTs}_{10}$, si è osservata una modificazione continua dei parametri della cella del clinopirosseno in funzione della composizione di partenza. Nell'intervallo $\text{Di}_{100}\text{-Di}_{90}\text{-CaTs}_{10}$ si osserva un'unica fase pirossenica di ovvia composizione $(\text{CaMg}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_6]$ in cui $0 < x < 0,1$. Per composizioni di partenza comprese tra $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$ e $\text{Di}_{100}\text{CaTs}_{10}$ sono presenti, accanto alla fase pirossenica, un'anortite ed una melilite essenzialmente akermanitica: il pirosseno presenta chiaramente, anche in questo intervallo, una modificazione dei parametri della cella in funzione del tenore in CaTs dei materiali di partenza. Sulla base di queste osservazioni e di alcune considerazioni stechiometriche si suggerisce l'entrata in soluzione solida nel pirosseno $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$ di quantità crescenti di Al_2O_3 , ottenuto secondo la reazione:



Tale ipotesi è stata controllata attraverso lo studio a 1080° C del sistema Di-Cor, in cui si è osservata un'unica fase pirossenica fino al termine $\text{Di}_{70}\text{Cor}_{30}$. Le modificazioni di questa fase in funzione del tenore in Al_2O_3 confermano l'ipotesi proposta. La soluzione solida Di-Cor può essere formulata in questo modo:



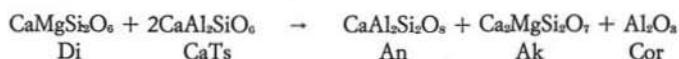
e può essere espressa in termini di Di, CaTs ed En.

Da composizioni comprese nell'intervallo $\text{Di}_{100}\text{-Di}_{70}\text{-An}_{30}$, lungo la congiungente Di-An, cristallizzano insieme, a 1080° C, un clinopirosseno ed un'anortite, entrambi con celle sensibilmente modificate rispetto ai termini puri. La cella del pirosseno indica una soluzione solida Di-CaTs limitata al termine $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$. Ne conseguirebbe un eccesso in silice secondo la reazione $9\text{Di} + 2\text{An} \rightarrow 10\text{Di}_0\text{CaTs}_{10} + \text{An} + \text{Qz}$. L'assenza di fasi cristalline della silice nei prodotti di sintesi ne fa supporre la presenza in soluzione solida o nell'anortite o nel clinopirosseno.

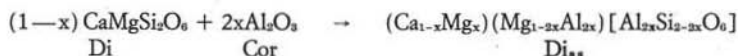
ABSTRACT. — The crystallochemical features and the limits of the solid solutions in diopside, at room pressure and between 1000° C and 1300° C, have been studied along the joins Di-CaTs and Di-An. Along the join Di-CaTs, investigated at 1180° C up to $\text{Di}_{100}\text{CaTs}_{10}$, the unit cell parameters of the clinopyroxene show a variation in function of the starting composition. The pyroxene is the only phase present up to $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$ and its obvious composition should be $(\text{CaMg}_{1-x}\text{Al}_x)[\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_6]$, where $0 < x < 0.1$. From starting compositions in the range $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}\text{-Di}_{100}\text{CaTs}_{10}$ we observe the assemblage of anorthite, an essentially akermanitic melilite and a clinopyroxene whose unit cell parameters definitively show, also in this range, a dependence on the CaTs percentage in the starting materials. These results, together with

* Istituto di Mineralogia, Cristallografia e Geochimica dell'Università di Torino, Via S. Massimo, 24. ** Lavoro svolto con il contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

considerations of stoichiometric character, allow to assume that increasing amounts of Al_2O_3 enter into solution with the $Di_{100}CaTs_{10}$ pyroxene. Al_2O_3 should be produced by the reaction:



The validity of the assumption was checked studying at 1080° C the Di-Cor system: up to the composition $Di_{70}Cor_{30}$ we noted only a pyroxene: the variation of the unit cell parameters in function of the starting composition warrants the assumption. The Di-Cor solid solution may be formulated as follows:



which may be defined in terms of Di, CaTs and En.

At 1080° C, along the Di-An join and within the range $Di_{100}-Di_{70}An_{30}$ we have the simultaneous crystallization of clinopyroxene and anorthite, both showing significant variations of the cell parameters with respect to the end members. The pyroxene cells suggest the presence of Di-CaTs solid solutions up to $Di_{100}CaTs_{10}$ with the consequent silica excess given by the reaction $9Di + 2An \rightarrow 10Di_0CaTs_1 + An + Qz$. The lack of crystalline SiO_2 modifications in the synthesis products, suggests that SiO_2 was taken into solid solution either by anorthite or by the clinopyroxene.

Introduzione

Oggetto del presente lavoro è lo studio delle congiungenti Di-CaTs e Di-An nel sistema Di-An-CaTs, per composizioni ricche in diopside ($Di_{100}-Di_{60}CaTs_{40}$ e $Di_{100}-Di_{70}An_{30}$). I problemi affrontati riguardano le associazioni di fasi osservabili al variare della composizione di partenza negli intervalli studiati, e la natura ed i limiti delle soluzioni solide della fase pirossenica a temperature inferiori alla $T_{solidus}$.

I lavori sperimentali esistenti in letteratura su questi argomenti hanno definito sufficientemente, ad alta pressione ed alta temperatura, le associazioni di fasi ed i limiti delle soluzioni solide nel diopside (CLARK et al., 1962; KUSHIRO, 1969; WOOD, 1976; WOOD, 1977). I dati sperimentali corrispondenti, ottenuti ad 1 atm. (ZVETKOV, 1945; SAKATA, 1957; HYTÖNEN e SCHAIRER, 1961; OSBORN, 1942; DE NEUFVILLE e SCHAIRER, 1962; BIGGAR, 1969; SCHAIRER e YODER, 1969), non possono essere considerati definitivi in quanto, almeno in parte, risultano contraddittori. Riassumendo, esiste un certo accordo su questi punti:

- a) lungo la congiungente Di-CaTs esiste, ad 1 atm, una soluzione solida parziale Di-CaTs; per tenori in CaTs superiori ai limiti della soluzione solida si osserva un'associazione anortite (An)+melilite (Mel)+clinopirosseno (Di_{ss}); il clinopirosseno Di_{ss} , nell'intervallo in cui si è osservata quest'ultima associazione, presenta una modificazione continua dei parametri delle celle al variare della composizione di partenza;
- b) lungo la congiungente Di-An i pochi dati sperimentali ad 1 atm esistenti, fanno supporre che, anche in questo caso, cristallizzino clinopirosseni alluminiferi.

I problemi ancora aperti sono:

- a) i limiti della soluzione solida Di-CaTs e la composizione delle soluzioni solide Di_{88} nei clinopiroseni presenti in associazione con An + Mel, per quanto riguarda la congiungente Di-CaTs;
- b) la presenza o meno di fasi cristalline della silice nei prodotti di sintesi, e la composizione delle soluzioni solide nei clinopiroseni, per quanto riguarda la congiungente Di-An.

Parte sperimentale

Come materiali di partenza sono stati usati, nella maggioranza dei casi, vetri ottenuti per fusione di miscele di carbonati e di ossidi, o, in alcuni casi, di gel preparati secondo il metodo proposto da BIGGAR e O'HARA (1969). Le cristallizzazioni sono state ottenute in un forno a resistenza di carburo di silicio ed il controllo della temperatura è stato effettuato con termocoppie Pt-PtRh 10 % calibrate; i campioni sono stati posti in capsule di Pt non saldate.

I prodotti di sintesi sono stati esaminati otticamente e con spettri di polveri a raggi X (camera Guinier-De Wolff, radiazione $CuK\alpha$). Le condizioni di sintesi, la composizione dei materiali di partenza e le fasi cristalline osservate nei prodotti di sintesi sono riportate nella tabella 1.

Congiungente Di-CaTs

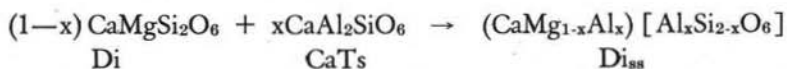
I risultati riportati in tabella 1 confermano, di massima, le associazioni di fasi osservate dagli autori precedenti. Nel subsolidus, a $1180^{\circ} C$, fino a composizioni $Di_{90}CaTs_{10}$, si osserva un'unica fase. Il limite della soluzione solida Di-CaTs va quindi posto in prossimità di questa composizione a $1180^{\circ} C$. Riscaldamenti prolungati alla stessa temperatura portano alla comparsa negli spettri di polveri di deboli linee attribuibili all'anortite; è quindi probabile che l'intervallo di solubilità Di-CaTs alla temperatura considerata sia, in condizioni di equilibrio, ancor più limitato. Ciò è in accordo con quanto riportato da BIGGAR (1969) per prove di cristallizzazione da gel. Per composizioni più ricche in CaTs, l'associazione osservata nel subsolidus è, in generale, $Di_{88} + An + Mel$; in alcuni casi di riscaldamento prolungato la presenza della melilite o è appena rilevabile o è dubbia. Dall'esame dello spettro di polveri risulta che la cella elementare dell'anortite, in tutte le prove di cristallizzazione, è regolare, indicando quindi una composizione stechiometrica e costante. La composizione della melilite è stata valutata mediante il diagramma proposto da CLARK et al. (1962) ed è risultata essere costante intorno al valore $Ak_{85}Geh_{15}$. Il clinopiroseno Di_{88} presenta una variazione dei parametri della cella elementare in tutto il campo di composizioni studiate. Per esaminare in dettaglio tali variazioni, si sono affinate le celle elementari dei diversi termini ottenuti a $1180^{\circ} C$. I parametri sono riportati nella tabella 2 e, in funzione della composizione dei materiali di partenza, nei grafici della fig. 1A.

TABELLA 1
Prove sperimentali

Numero prova	Composizione di partenza (mol%)	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Prodotti
1	Di ₁₀₀	62	1180	Di
2	Di ₉₅ CaTs ₅	62	1180	Di _{ss}
3	Di ₉₀ CaTs ₁₀	62	1180	Di _{ss}
4	Di ₈₅ CaTs ₁₅	62	1180	Di _{ss} + An + Mel
5	Di ₈₀ CaTs ₂₀	62	1180	Di _{ss} + An + Mel
6	Di ₇₀ CaTs ₃₀	62	1180	Di _{ss} + An + Mel
7	Di ₆₀ CaTs ₄₀	62	1180	Di _{ss} + An + Mel
8	Di ₉₀ CaTs ₁₀	90	1240	Di _{ss}
9	Di ₈₀ CaTs ₂₀	90	1240	Di _{ss} + An + Vetro
10	Di ₇₀ CaTs ₃₀	90	1240	Di _{ss} + An + Vetro
11	Di ₆₀ CaTs ₄₀	90	1240	Di _{ss} + An + Vetro
12	Di ₉₀ CaTs ₁₀	260	1200	D _{ss} + An
13	Di ₈₀ CaTs ₂₀	260	1200	Di _{ss} + An
14	Di ₇₀ CaTs ₃₀	260	1200	Di _{ss} + An + Mel
15	Di ₆₀ CaTs ₄₀	260	1200	Di _{ss} I + Di _{ss} II + + An + Mel
16*	Di ₉₀ CaTs ₁₀	312	1180	Di _{ss} + An
17*	Di ₈₀ CaTs ₂₀	312	1180	Di _{ss} I + Di _{ss} II + + An + (Mel?)
18*	Di ₇₀ CaTs ₃₀	312	1180	Di _{ss} I + Di _{ss} II + + An + (Mel?)
19	Di ₉₀ An ₁₀	52	1080	Di _{ss} + An _{ss}
20	Di ₈₀ An ₂₀	52	1080	Di _{ss} + An _{ss}
21	Di ₇₀ An ₃₀	52	1080	Di _{ss} + An _{ss}
22	Di ₉₀ Cor ₁₀	52	1080	Di _{ss}
23	Di ₈₀ Cor ₂₀	52	1080	Di _{ss}
24	Di ₇₀ Cor ₃₀	52	1080	Di _{ss} + (An?)

I materiali di partenza sono vetri ottenuti per fusione di ossidi o per fusione di gel (prove astericate). Le abbreviazioni, usate anche nel testo, sono: Di = diopside, Di_{ss} = soluzione solida nel diopside, An = anortite, An_{ss} = soluzione solida nell'anortite, Mel = melilite, CaTs = molecola di Tschermak, Cor = corindone, Ak = akermanite, Qz = quarzo o altra fase della silice, Geh = gehlenite.

Mentre nell'intervallo Di₁₀₀-Di₉₀CaTs₁₀ l'osservazione di un'unica fase piro-senica porta all'ovvia conclusione dell'esistenza di una soluzione solida del tipo



la comparsa di anortite e melilite in associazione a Di_{ss} per composizioni di partenza più ricche in CaTs, non consente una altrettanto immediata interpretazione delle soluzioni solide nel clinopirosseno nell'intervallo Di₉₀CaTs₁₀-Di₆₀CaTs₄₀. La composizione akermanitica della melilite permette di escludere che l'associazione

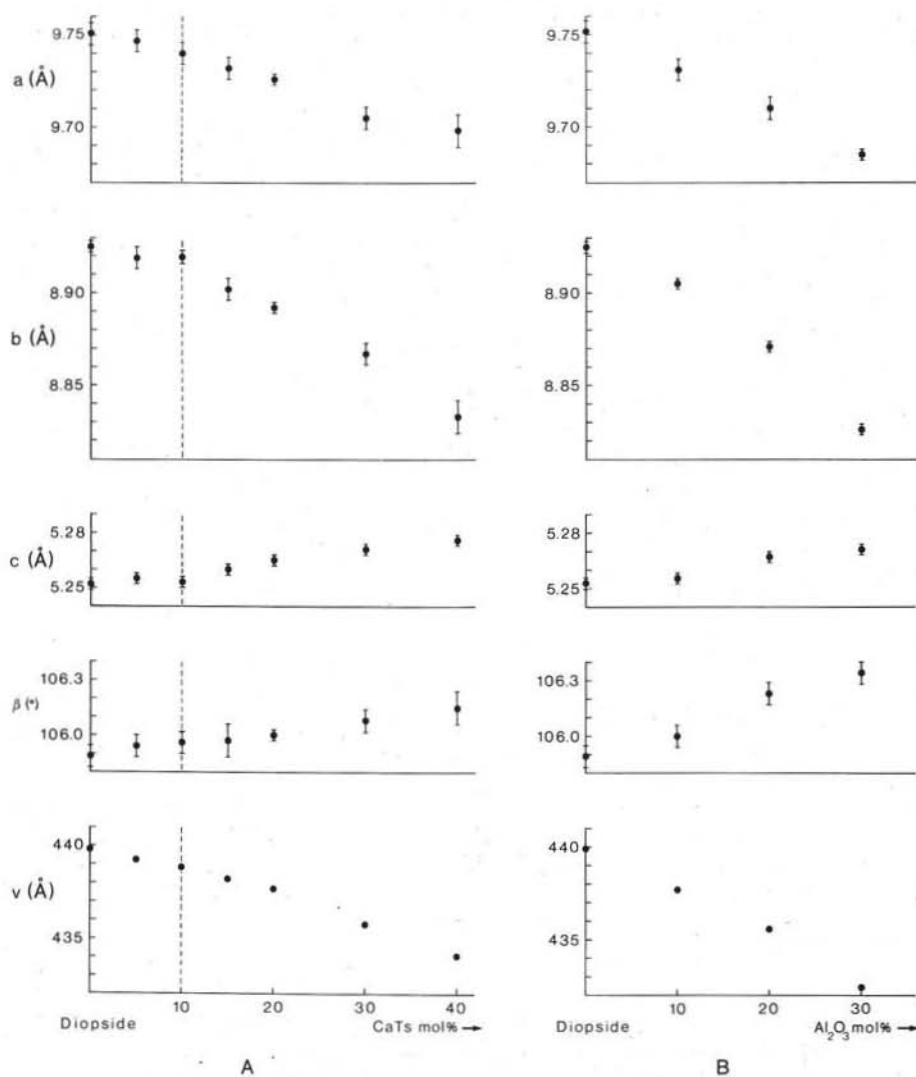
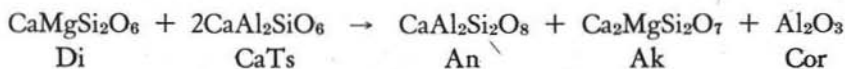
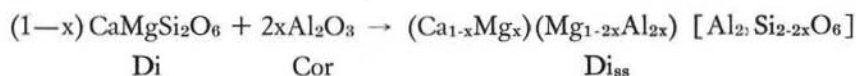


Fig. 1. — Variazioni dei parametri delle celle elementari dei clinopirosseni in funzione della composizione dei materiali di partenza nella congiungente Di-CaTs (A) e nella congiungente Di-Cor (B). I tratti verticali corrispondono a $\pm 3 \sigma$. La linea tratteggiata in A separa il campo di esistenza di un'unica fase da quello a più fasi.

anortite + melilite derivi semplicemente dal « breakdown » a bassa pressione della molecola di Tschermak (HAYS, 1966). Facendo l'assunzione semplificatrice che la melilite sia akermanite pura, uno schema di reazione possibile che giustifica i risultati osservati, è il seguente:



L'allumina entrerebbe in soluzione solida nel diopside e provocherebbe le modificazioni osservate nelle celle dei termini pirossenici al variare della composizione di partenza. Una soluzione solida Di-Al₂O₃ può essere espressa secondo lo schema seguente:



Tale soluzione solida, formulata in termini « pirossenici », diventa:

$$\text{Di}_{\text{ss}} = x\text{En} + 2x\text{CaTs} + (1-3x)\text{Di}$$

TABELLA 2

Parametri delle celle elementari dei clinopirosseni cristallizzati lungo le congiungenti Di-CaTs e Di-Cor

Composizione di partenza (mol%)	Numero prova		a(Å)	b(Å)	c(Å)	β(°)	V(Å ³)
Di ₁₀₀	1		9.751(2)	8.928(1)	5.253(1)	105.88(2)	439.8
Di ₉₅ CaTs ₅	2		9.747(1)	8.919(1)	5.256(1)	105.94(2)	439.3
Di ₉₀ CaTs ₁₀	3		9.743(2)	8.919(1)	5.252(1)	105.96(2)	438.8
Di ₈₅ CaTs ₁₅	4		9.732(2)	8.902(1)	5.260(1)	105.96(2)	438.1
Di ₈₀ CaTs ₂₀	5		9.726(1)	8.892(1)	5.265(1)	105.99(1)	437.7
Di ₇₀ CaTs ₃₀	6		9.705(2)	8.867(2)	5.271(1)	106.08(2)	435.8
Di ₆₀ CaTs ₄₀	7		9.698(3)	8.833(3)	5.276(1)	106.14(3)	434.1
Di ₈₀ CaTs ₂₀	17	Di _{ss} I	9.740(3)	8.912(2)	5.257(1)	105.91(3)	438.9
Di ₇₀ CaTs ₃₀	18	{ Di _{ss} I	9.740(5)	8.917(3)	5.250(7)	105.99(8)	438.3
		{ Di _{ss} II	9.701(2)	8.852(1)	5.264(3)	106.33(4)	433.8
Di ₉₀ Cor ₁₀	22		9.731(2)	8.905(1)	5.255(1)	105.99(2)	437.7
Di ₈₀ Cor ₂₀	23		9.710(2)	8.871(1)	5.267(1)	106.23(2)	435.6
Di ₇₀ Cor ₃₀	24		9.685(1)	8.826(1)	5.271(1)	106.34(2)	432.4

Indubbiamente tale soluzione solida risulta essere plausibile dal punto di vista cristallografico ed è in accordo con i risultati sperimentali. Le modificazioni cristallografiche osservate nelle fasi pirosseniche sarebbero quindi, secondo questa ipotesi, da imputare all'entrata di allumina in soluzione solida.

Per verificare questa ipotesi si sono sintetizzati clinopirosseni nel sistema Di-Cor. La composizione dei materiali di partenza, le condizioni di sintesi ed i prodotti osservati sono riportati nella tabella 1. Nel subsolidus (1080° C), per tutte le composizioni riportate in tabella, si osserva nei prodotti di sintesi un'unica fase pirossenica notevolmente modificata in funzione delle composizioni di partenza. Solo nel termine Di₇₀Cor₃₀ si osservano tracce di anortite. I parametri delle celle elementari sono riportati in tabella 2, e nei grafici della fig. 1B in funzione della composizione dei materiali di partenza. Le modificazioni delle celle nell'intervallo

$\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$ - $\text{Di}_{60}\text{CaTs}_{40}$ della congiungente Di-CaTs e quelle osservabili nell'intervallo Di_{100} - $\text{Di}_{70}\text{Cor}_{30}$ della congiungente Di-Cor dovrebbero essere dovute, in entrambi i casi, all'entrata di Al_2O_3 in un pirosseno iniziale che nel secondo caso (Di-Cor) è un diopside puro e nel primo caso (Di-CaTs) è un diopside con il 10 % mol di CaTs in soluzione solida. Supponendo una linearità nelle modificazioni delle celle negli intervalli studiati, si dovrebbe verificare un'uguale pendenza nelle curve che correlano parametri cristallografici e tenore in Al_2O_3 nelle due serie. Questo è verificabile, in prima approssimazione, da un esame dei grafici delle fig. 1A e 1B. Una verifica meno approssimativa è data dal diagramma della fig. 2, in cui sono riportati i valori del parametro b dei termini della serie $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$ - $\text{Di}_{60}\text{CaTs}_{40}$ e dei termini della serie Di_{100} - $\text{Di}_{70}\text{Cor}_{30}$ in funzione del tenore in allumina in solu-

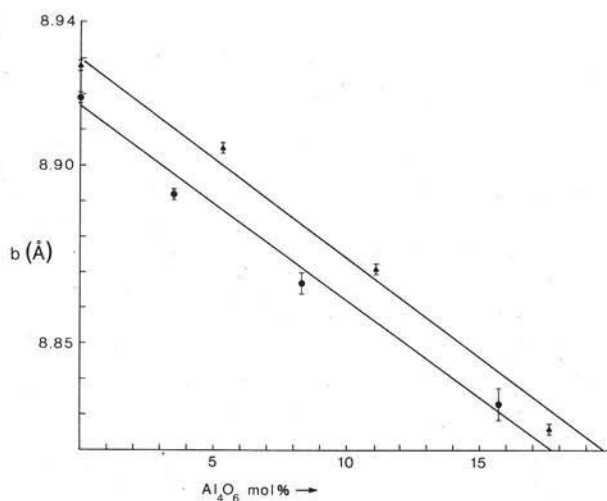


Fig. 2. — Variazione del parametro b in funzione dell'allumina presente in soluzione solida nei clinopirosseni cristallizzati lungo la congiungente Di-CaTs (●) e Di-Cor (▲); le rette sono le approssimazioni lineari per le due serie.

zione solida, calcolato secondo le reazioni proposte. Il parallelismo tra le due curve riportate in fig. 2 può considerarsi un risultato in accordo con l'ipotesi fatta; non costituisce tuttavia un argomento conclusivo sul problema delle soluzioni solide nel diopside lungo la congiungente Di-CaTs ad 1 atm.

Coesistenza di fasi pirosseniche

Negli spettri di polveri dei prodotti di sintesi delle composizioni $\text{Di}_{80}\text{CaTs}_{20}$ e $\text{Di}_{70}\text{CaTs}_{30}$ diverse linee della fase pirossenica presentano, di regola, un certo grado di diffusione che è particolarmente accentuato in quelle linee ($\bar{2}21$, 310, $\bar{1}31$, 221, 311, 330, $\bar{4}21$, 041, 150) che sono più « mobili » al variare della composizione. Da questa diffusione si può arguire una non omogeneità chimica della soluzione solida Di_{ss} . Nei prodotti di alcune prove di riscaldamento prolungato (N. 17, 18

della tab. 1) del termine $\text{Di}_{70}\text{CaTs}_{30}$, i riflessi diffusi sono sostituiti da coppie di riflessi netti e distinti; ciò conferma la disomogeneità della soluzione solida e prova l'esistenza di due fasi pirosseniche a composizione distinta. Usando separatamente 9 riflessi sdoppiati si sono affinate le celle delle due fasi: i risultati sono riportati nella tabella 2. Il confronto di questi parametri con quelli precedenti consente di stabilire la presenza di una fase I con cella *e*, verosimilmente, composizione molto vicina a quelle del termine $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$, e di una fase II con parametri *a*, *b*, *c* prossimi al pirosseno che cristallizza da composizioni $\text{Di}_{60}\text{CaTs}_{40}$; l'alto valore di β della fase II fa però supporre un arricchimento in enstatite in quest'ultima (WARNER e LUTH, 1974). Da una stima visiva dell'intensità dei riflessi di ogni coppia si può dedurre che nel termine $\text{Di}_{70}\text{CaTs}_{30}$ le due fasi sono presenti in quantità

TABELLA 3
*Parametri delle celle elementari dei clinopirosseni e dell'anortite
cristallizzati lungo la congiungente Di-An*

Composizione di partenza (mol%)	Numero prova	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\alpha(^{\circ})$	$\beta(^{\circ})$	$\gamma(^{\circ})$	$V(\text{Å}^3)$
Clinopirosseni								
Di_{100}	1	9.751(2)	8.928(1)	5.253(1)		105.88(2)		439.8
$\text{Di}_{90}\text{An}_{10}$	19	9.739(2)	8.914(2)	5.255(1)		105.89(1)		438.8
$\text{Di}_{80}\text{An}_{20}$	20	9.739(2)	8.905(1)	5.258(1)		105.92(2)		438.5
$\text{Di}_{70}\text{An}_{30}$	21	9.740(2)	8.903(1)	5.258(1)		105.93(2)		438.4
Anortiti								
$\text{Di}_{70}\text{An}_{30}$	21	8.182(3)	12.872(5)	14.185(5)	93.27(5)	115.93(5)	90.90(3)	1339.8
An_{100}		8.172(2)	12.872(3)	14.170(3)	93.13(2)	115.87(2)	91.26(1)	1337.4

circa uguali. Anche per composizioni di partenza $\text{Di}_{80}\text{CaTs}_{20}$ si può osservare, con una certa difficoltà, la coesistenza di due fasi pirosseniche; l'affinamento della cella elementare è stato possibile solo per la fase meno modificata, che è risultata sostanzialmente uguale alla fase I dei prodotti della prova $\text{Di}_{70}\text{CaTs}_{30}$ e che presenta una nettissima prevalenza quantitativa sulla seconda fase, di cui si può verosimilmente ipotizzare l'analogia con la fase II sopra descritta. Si osserva inoltre nei prodotti di queste prove un forte indebolimento delle righe della melilite. L'insieme di queste osservazioni porta alla conclusione che un fenomeno più complesso di un semplice smistamento di una soluzione solida omogenea iniziale debba aver luogo.

Congiungente Di-An

I risultati riportati nella tabella 1 indicano costantemente, nell'intervallo studiato, a 1080° C nel subsolidus, l'associazione di due fasi $\text{Di}_{ss} + \text{An}_{ss}$. La fase pirossenica è, allo spettro di polveri, un diopside leggermente modificato. I parametri delle celle, riportati nella tabella 3 sono prossimi a quelli del termine $\text{Di}_{90}\text{CaTs}_{10}$ della tabella 2. L'anortite presenta non trascurabili spostamenti dei riflessi rispetto

allo spettro di polveri del feldspato di calcio. I parametri della cella sono riportati nella tabella 3.

Il confronto con la cella di un'anortite pura mette in luce le sensibili modificazioni del feldspato che cristallizza da composizioni di partenza comprese nell'intervallo $Di_{100}-Di_{70}An_{30}$. Si deve inoltre osservare che nelle nostre condizioni operative non si sono mai osservate fasi cristalline della silice nei prodotti di sintesi e che la temperatura alla quale si è operato consente di escludere la permanenza di liquido in equilibrio con le fasi cristalline rilevate. L'insieme di queste osservazioni permette alcune considerazioni.

Assumendo per il clinopirosseno una composizione $Di_{90}CaTs_{10}$ e per l'anortite una composizione $CaAl_2Si_2O_8$, rimarrebbe un eccesso in silice pari (in moli) alla quantità di CaTs entrata in soluzione solida nel clinopirosseno, secondo lo schema seguente:

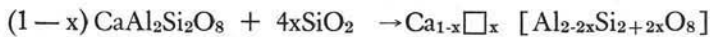


L'eccesso in SiO_2 potrebbe entrare in soluzione solida nella molecola di Tschermak in questo modo:



in accordo con quanto osservato da MAO (1970) e da WOOD (1976, 1977) più recentemente. In questo caso la modificazione dell'anortite potrebbe essere provocata da una parziale sostituzione dell'Al con Mg e Si, e cioè l'anortite potrebbe contenere in soluzione solida una certa quantità di $CaMgSi_3O_8$ (SMITH, 1974; BRUNO e FACCHINELLI, 1975).

Un'ipotesi alternativa è data dalla possibilità che l'eccesso in SiO_2 entri nell'anortite. Quest'ultima ipotesi troverebbe una conferma sperimentale nei risultati dello studio della congiungente An- SiO_2 (BRUNO e FACCHINELLI, 1974) che hanno provato l'esistenza di una soluzione solida del tipo



Conclusioni

Da un esame e da un confronto dell'insieme dei risultati sopra riportati possono scaturire alcune osservazioni generali circa il problema delle soluzioni solide alluminifere nel diopside. La solubilità della molecola di Tschermak nel diopside ad 1 atm. è limitata a tenori inferiori al 10 % mol. Tale solubilità è notevolmente ampliata dalla presenza di enstatite nella soluzione solida; le composizioni delle fasi pirosseniche cristallizzate lungo la congiungente Di-CaTs, sulla base dell'ipotesi cristallografica fatta, sono infatti riportate in tabella 4 espresse in termini di Di, CaTs ed En.

È evidente dalla tabella 4 una stretta correlazione tra tenore in CaTs e tenore

TABELLA 4

Composizione dei clinopiroseni cristallizzati lungo le congiungenti Di-CaTs e Di-Cor

Composizione di partenza (mol%)	Composizione del clinopiroseno (mol%)		
	Di	CaTs	En
	CaMgSi ₂ O ₆	CaAl ₂ SiO ₆	Mg ₂ Si ₂ O ₆
Di ₁₀₀	100		
Di ₉₀ CaTs ₁₀	90	10	
Di ₈₀ CaTs ₂₀	80	16.5	3.5
Di ₇₀ CaTs ₃₀	66	26	8
Di ₆₀ CaTs ₄₀	44	40	16
Di ₉₀ Cor ₁₀	84	11	5
Di ₈₀ Cor ₂₀	67	22	11
Di ₇₀ Cor ₃₀	47	35.5	17.5

in En. Un analogo risultato è stato ottenuto da HERZBERG e CHAPMAN (1976) dallo studio delle associazioni tipiche delle lherzoliti a spinello. Dai nostri risultati in particolare si può dedurre un controllo da parte dell'enstatite dei limiti di solubilità della molecola di Tschermak nel diopside.

Dai risultati ottenuti lungo la congiungente Di-An si può invece dedurre una drastica riduzione di tale solubilità in presenza di eccessi in SiO₂ nei materiali di partenza.

Si deve infine tener presente che in esperimenti che comportano reazioni nel subsolidus è sempre critico il problema della stabilità o metastabilità delle associazioni di fasi osservate e delle composizioni delle singole fasi; in particolare, dalle prove sperimentali riportate in questo lavoro preliminare non possono essere tratte indicazioni conclusive sull'ampiezza, in condizioni d'equilibrio, delle soluzioni solide studiate. Questa considerazione invita alla cautela nell'applicazione dei nostri risultati, così come di risultati sperimentali in genere, alle associazioni osservabili in natura; non ne diminuisce invece l'interesse cristallografico.

BIBLIOGRAFIA

- BIGGAR G.M. (1969) - *The isothermal, isobaric, subsolidus diopside solid solution volume in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂*. N.E.R.C. Progress in experimental petrology. First report 1969. T. and A. Constable Ltd. Edinburgh, 97-104.
- BIGGAR G.M., O'HARA M.J. (1969 a) - *A comparison of gel and glass starting materials for phase equilibrium studies*. Min. Mag., 37, 198-205.
- BRUNO E., FACCHINELLI A. (1974) - *Experimental studies on anorthite crystallization along the join CaAl₂Si₂O₈-SiO₂*. Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 97, 422-432.
- BRUNO E., FACCHINELLI A. (1975) - *Crystal-chemical interpretation of crystallographic anomalies in lunar plagioclases*. Bull. Soc. Franç. Min. Crist., 98, 113-117.

- CLARK P. S. Jr., SCHAIRER J. F., DE NEUFVILLE J. (1962) - *Phase relations in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{SiO}_6\text{-SiO}_2$ at low and high pressure.* Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 59-68.
- DE NEUFVILLE J., SCHAIRER J. F. (1962) - *The join diopside - Ca Tschermak's molecule at atmospheric pressure.* Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 56-59.
- HAYS J. F. (1966) - *Stability and properties of the synthetic pyroxene $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$.* Am. Mineral., 51, 1524-1529.
- HERZBERG C. T., CHAPMAN N. A. (1976) - *Clinopyroxene geothermometry of spinel-lherzolites.* Am. Mineral., 61, 626-637.
- HYTÖNEN K., SCHAIRER J. F. (1961) - *The plane enstatite-anorthite-diopside and its relation to basalts.* Carnegie Inst. Washington Year Book, 60, 125-141.
- KUSHIRO I. (1969) - *Clinopyroxene solid solutions formed by reactions between diopside and plagioclase at high pressure and high temperature.* Mineral. Soc. Am. Spec. Pap., 2, 179-191.
- MAO H. K. (1970) - *The system Jadeite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_6$)-Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) at high pressure.* Carnegie Inst. Washington Year Book, 69, 163-168.
- O'HARA M. J., BIGGAR G. M. (1969) - *Diopside + spinel equilibria, anorthite and forsterite reaction relationships in silica-poor liquids in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at atmospheric pressure and their bearing on the genesis of melilitites and nephelinites.* Am. J. Science, 267-A, 364-390.
- OSBORN E. F. (1942) - *The system CaSiO_3 -diopside-anorthite.* Am. J. Science, 240, 751-788.
- SAKATA Y. (1957) - *Unit cell dimensions of synthetic aluminian diopside.* Japan Journ. Geolog. Geogr., 28, 161-168.
- SCHAIRER J. F., YODER H. S. Jr. (1969) - *Critical planes and flow sheet for a portion of the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ having petrological applications.* Carnegie Inst. Washington Year Book, 68, 202-221.
- SMITH J. V. (1974) - *Lunar mineralogy: a heavenly detective story. Presidential address, part. I.* Am. Mineral., 59, 231-243.
- WARNER R. D., LUTH W. C. (1974) - *The diopside-orthoenstatite two phase region in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$.* Am. Mineral., 59, 98-109.
- WOOD B. J. (1976) - *Mixing properties of tschermakitite clinopyroxenes.* Am. Mineral., 61, 599-602.
- WOOD B. J. (1977) - *On the stoichiometry of clinopyroxenes in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.* Carnegie Inst. Washington Year Book, 76, 741-742.
- ZVETKOV A. I. (1945) - *Synthesis of alumina pyroxenes and dependence of their optics on composition.* Mém. Soc. Russe Min., 74, 215-222.