

DINO AQUILANO, EMILIANO BRUNO e GIUSEPPE GAZZONI

ASSORBIMENTO NELL'INFRAROSSO TRA 1400 E 300  $\text{CM}^{-1}$   
DI FELDSPATI CALCICI  
NELL'INTERVALLO DI TEMPERATURA 30°-240°C

RIASSUNTO. — Sono stati eseguiti spettri di assorbimento nell'infrarosso su campioni di anortite primitiva e su campioni di anortite a « corpo centrato », da 30° a 240°C. Il confronto tra spettri eseguiti a temperatura ambiente ha permesso di stabilire la presenza, negli spettri dell'anortite primitiva, di bande caratteristiche (a 677, 600, 402, 377, 350  $\text{cm}^{-1}$ ) che non compaiono negli spettri dell'anortite a « corpo centrato ». L'esame degli spettri eseguiti a temperature variabili, nell'intervallo stabilito, su campioni di anortite primitiva, ha rivelato la scomparsa delle bande citate a temperature comprese tra i 135° ed i 210°C; si osservano inoltre variazioni apprezzabili nell'intensità di altre bande ed infine una analogia tra gli spettri di anortite primitiva eseguiti a 210°C e quelli di anortite a « corpo centrato » eseguiti a temperatura ambiente. La concordanza tra le temperature di trasformazione anortite primitiva-anortite a « corpo centrato », determinate roentgenograficamente sugli stessi campioni, e le temperature di scomparsa delle bande caratteristiche citate, unitamente alla analogia osservata, permette di stabilire che mediante la spettrofotometria I.R. è possibile ottenere informazioni sullo stato strutturale dell'anortite e che la trasformazione avviene effettivamente, per i campioni esaminati, nell'intervallo di temperatura stabilito roentgenograficamente.

ABSTRACT. — The authors studied I.R. absorption spectra of primitive and « body centered » anorthite from 30°C to 240°C. From a comparative study of spectra analyzed at room temperature, we could point out the presence of characteristic bands (at 677, 600, 402, 377, 350  $\text{cm}^{-1}$ ) in the spectra of primitive anorthite which do not appear in the « body-centered » anorthite spectra. We analyzed spectra at different temperatures in the fixed range and we found that the mentioned bands disappear in the range 135°C-210°C. Besides, some considerable variations in the intensity of other bands and lastly an analogy between primitive-anorthite spectra at 210°C and those of « body-centered » anorthite at room temperature were found. The temperatures of transformation from primitive to « body-centered » anorthite, observed by X-rays analysis on the same samples, agree with the temperatures at which the mentioned characteristic bands in I.R. spectra disappear. Therefore we think that I.R. spectrophotometric method can yield some information about the structural state of anorthite and that the transformation from primitive anorthite to « body-centered » anorthite takes actually place in the temperature-range which the X-ray analysis permitted to determine.

### Introduzione.

Lo studio dei feldspati mediante spettrofotometria di assorbimento nell'infrarosso, pur essendo stato iniziato da una decina d'anni, non si è sviluppato quanto lo studio mediante altre tecniche, essenzialmente ottiche e roentgenografiche.

Per quanto riguarda i feldspati sodico-calcici, ai primi spettri di assorbimento [5, 8] eseguiti a scopo diagnostico seguirono studi più organici [7, 9], dai quali fu possibile ottenere una correlazione tra il tenore in anortite dei campioni esaminati e la frequenza di alcune bande di assorbimento negli spettri relativi.

In seguito Hafner e Laves [3, 6], operando su campioni sottoposti a trattamento termico, misero in rilievo per la prima volta il diverso comportamento nell'assorbimento I. R., a temperatura ambiente, nel campo da 7 a 15  $\mu$ , di campioni con identica composizione ma stato termico differente.

Più recentemente Hoffmann, Laves, Nissen e Rey [4] <sup>(1)</sup>, ricollegandosi a quanto osservato roentgenograficamente da Brown, Hoffmann e Laves [1] a proposito della temperatura di trasformazione anortite primitiva - anortite a « corpo centrato », eseguirono spettri di assorbimento I. R. su campioni di anortite, a temperature variabili da 25° a 350°C. In particolare gli autori sottolinearono che, non essendosi osservato nè la scomparsa nè il rafforzamento di alcuna banda al passaggio dall'anortite primitiva all'anortite a « corpo centrato », l'aumento del grado di simmetria sarebbe solo apparente e « sovrastrutturale ».

Ultimamente Bruno e Gazzoni [2], eseguendo spettri di polveri continui da 15° a 1300°C su plagioclasti bytownitico-anortitici naturali e sintetici, osservarono che la trasformazione anortite primitiva - anortite a « corpo centrato » avviene a temperature variabili tra i 150° ed i 250°C per i vari campioni esaminati.

Ricollegandoci a quest'ultimo lavoro si è ritenuto opportuno eseguire, sugli stessi campioni esaminati roentgenograficamente, spettri di assorbimento nell'infrarosso da 30° a 240°C. E' stata usata questa tec-

---

<sup>(1)</sup> Si deve segnalare che di quest'ultimo lavoro si è avuto a disposizione solo il breve riassunto apparso sugli « Abstracts » del VI Congresso Internazionale di Cristallografia.

nica, sensibile alle variazioni della struttura di una sostanza, per i seguenti scopi:

— ottenere un criterio di distinzione tra campioni a diverso stato termico;

— determinare per altra via le temperature di transizione anortite primitiva - anortite a « corpo centrato »;

— approfondire la conoscenza dei fenomeni che intervengono nei campioni sottoposti al riscaldamento entro l'intervallo di temperatura dato, confrontando gli spettri alle varie temperature per ogni singolo campione e rilevandone le eventuali differenze;

— confrontare spettri di anortiti primitive, eseguiti in un intorno superiore della temperatura di modificazione, con spettri di anortiti a « corpo centrato », eseguiti a temperatura ambiente, per metterne in evidenza le eventuali analogie.

### Ricerche sperimentali.

Gli spettri di assorbimento e di emissione nell'infrarosso sono stati ottenuti mediante uno spettrofotometro Perkin-Elmer mod. 621 a doppio raggio, nell'intervallo di frequenze compreso tra 1400 e 300  $\text{cm}^{-1}$ .

Il campione, ridotto in polvere (dimensione massima dei granuli 3  $\mu$ ), è stato disperso in KBr mediante agitazione in mortaio d'agata a palline vibranti per 5'. La miscela meccanica così ottenuta, posta in uno stampo cilindrico del diametro di 13 mm e mantenuta sotto vuoto per 10', è stata compressa, sempre sotto vuoto, alla pressione di 6.000  $\text{Kg}/\text{cm}^2$ . Si sono così ottenuti dei dischetti dello spessore di circa 0.50 mm. Per tutti i dischetti il rapporto in peso tra campione e KBr era di 1/150.

I dischetti, inseriti in un apposito contenitore che verrà descritto in seguito, sono stati collocati sul cammino del raggio di analisi per effettuare le misure di assorbimento e di emissione alle varie temperature.

La « falsa energia » dell'apparecchiatura è stata calcolata a temperatura ambiente, collocando sul raggio di analisi un disco di  $\text{CaF}_2$ ; essa è risultata nulla in tutto l'intervallo di registrazione.

Le condizioni operative dell'apparecchiatura sono state fissate per tutti gli spettri nel seguente modo:

Tempo di scansione da 1400 a 300 $\text{cm}^{-1}$		15'
Attenuatore di velocità	posiz.	1100
Soppressore	»	6
Programma di fenditura	»	1X
Intensità di corrente della sorgente Nernst		0,8 A
Larghezza della fenditura	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a } 900 \text{ cm}^{-1} \\ \text{a } 600 \text{ cm}^{-1} \\ \text{a } 400 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$	480 $\mu$
		429 $\mu$
		1111 $\mu$

Il contenitore riscaldante è stato costruito presso questo Istituto; il riscaldamento viene ottenuto mediante due resistenze dissipanti una potenza massima di 50 W che consente di raggiungere una temperatura massima di 250°C. L'alimentazione è fornita da un variatore di tensione 0-12 V. Si è ottenuta facilmente una buona stabilità delle diverse temperature, per tutta la durata della scansione di uno spettro, mediante regolazione manuale del variatore di tensione. La temperatura è stata misurata con una termocoppia Chromel-Alumel alloggiata nel contenitore. A causa del gradiente termico che si stabilisce tra la periferia e il centro del disco, la temperatura media nella zona del campione attraversata dal fascio d'analisi risulta inferiore a quella misurata dalla termocoppia di circa il 10%.

In seguito si farà riferimento soltanto alle temperature corrette.

### Spettri di assorbimento.

Per gli spettri di assorbimento il valore del 100% di trasmissione è stato fissato inizialmente senza l'inserimento del contenitore riscaldante; dopo l'inserimento di quest'ultimo la conseguente perdita di energia sul raggio di analisi (15%) venne compensata inserendo una persiana ad area variabile sul raggio di riferimento. Inserito il campione nel contenitore, con queste condizioni operative, si è ottenuto che sia lo spettro a temperatura ambiente che quello a 240°C fossero compresi nell'intervallo di trasmissione 80-10%, onde rimanere entro un errore massimo del 5%.

Gli spettri di assorbimento sono stati registrati a temperature variabili da 30° a 240°C con intervalli di 30°C; la riproducibilità degli

spettri è stata controllata tanto registrando gli assorbimenti a temperature decrescenti, quanto dopo aver mantenuto per 4-5 ore il campione alla stessa temperatura. In entrambi i casi gli scarti nelle intensità delle bande di assorbimento risultavano compresi nei limiti di accuratezza dello strumento.

### Spettri di emissione.

Il riscaldamento del campione induce necessariamente un'emissione di radiazione che presenta uno spettro di frequenze uguali a quelle di assorbimento: l'intensità delle bande relative è funzione crescente della temperatura e nel nostro caso essa si è rivelata non trascurabile. E' sorta quindi la necessità di eliminare l'emissione: questo problema ha presentato delle difficoltà in quanto, nello spettrofotometro a doppio raggio da noi impiegato il campione viene collocato tra sorgente e « chopper » e vengono di conseguenza modulati tanto il fascio trasmesso, quanto quello emesso. Abbiamo quindi ritenuto necessario valutare l'emissione alle diverse temperature per i singoli campioni e apportare le correzioni agli spettri di assorbimento ottenuti sperimentalmente.

Per poter valutare l'emissione delle sostanze esaminate ad una certa temperatura  $T$ , è stato registrato uno spettro alla stessa temperatura  $T$  con le stesse variabili strumentali relative allo spettro di assorbimento, ma con il raggio di analisi chiuso. In questa condizione il raggio di analisi veniva sostituito dalla radiazione emessa dal campione e dal KBr riscaldati; la curva di emissione così ottenuta assumeva l'aspetto di una curva di « falsa energia », variabile in funzione della temperatura di riscaldamento; questa curva oltre a modificare la linea di minima trasmissione dell'apparecchiatura (linea 0% ottenuta a raggio di analisi chiuso) modificava praticamente della stessa quantità la linea di massima trasmissione (linea di 100% ottenuta a raggio di analisi aperto) durante le misure di assorbimento. La linea di zero e la linea di 100% per ogni frequenza risultavano pertanto traslate della quantità registrata dall'apparecchiatura a fascio di analisi chiuso ed ovviamente risultava ugualmente traslata la curva di assorbimento. Gli spettri di assorbimento ottenuti sperimentalmente sono stati quindi corretti punto per punto assumendo come zero della scala in trasmittanza la curva di emissione (Fig. 1).

Le curve risultanti, essendo stato eliminato in questo modo il disturbo dovuto all'emissione del campione, ci hanno permesso di ottenere i valori corretti delle assorbanze.

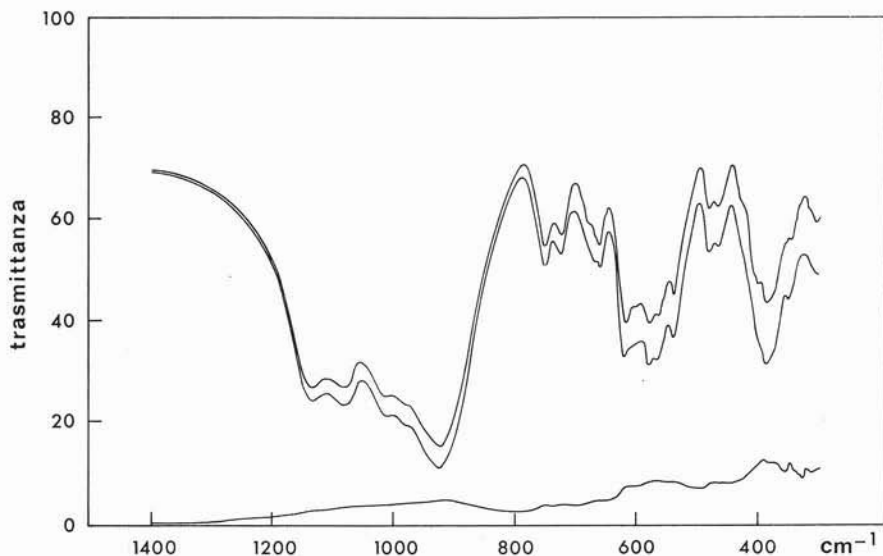


Fig. 1. — Spettri di emissione e di assorbimento a 150° C relativi al campione V [vedi tabella 1].

Delle due curve di assorbimento, la superiore è quella sperimentale, l'inferiore è quella corretta in base alla sottostante curva di emissione.

A giustificazione della validità di questo metodo di calcolo, è stata simulata una prova di emissione da parte di una sorgente emettente nel vicino infrarosso ( $4000-2000\text{ cm}^{-1}$ ), esterna all'apparecchiatura. Uno specchio argentato è stato collocato sul cammino del raggio di analisi, tra il campione e la sorgente, in modo da schermare una metà dell'immagine di quest'ultima, e quindi una metà della sua energia; contemporaneamente la sorgente esterna poteva inviare la sua radiazione sulla fenditura d'ingresso per riflessione a  $45^\circ$  sullo specchio. Con la persiana ad area variabile inserita sul raggio di riferimento la perdita di energia dovuta allo specchio schermante è stata compensata al 100%, nel punto di massima emissione della sorgente esterna. Si sono così registrate le curve di 100% e di zero senza emissione da parte della sor-

gente esterna; registrate poi le stesse curve con l'emissione della sorgente, gli spettri ottenuti hanno confermato che, sotto l'effetto di una emissione sul raggio di analisi, la linea di zero e quella di 100% subiscono, punto per punto, una traslazione praticamente uguale verso valori di assorbanza minori; identica traslazione subisce lo spettro di un campione.

Nel caso dei campioni esaminati, le curve di emissione alle diverse temperature non presentano delle vere e proprie bande, se non nella zona tra 450 e 350  $\text{cm}^{-1}$ . Nonostante ciò è stato necessario prendere in considerazione le modificazioni apportate dall'emissione ai valori sperimentali di assorbimento, in quanto l'intensità di quest'ultima, già non trascurabile a 90°C, raggiungeva a 240°C un massimo dell'ordine del 25% in trasmittanza.

### Risultati sperimentali.

Nella tabella 1 è riportato l'elenco dei campioni esaminati [2], con il relativo tenore in anortite ed il trattamento termico subito da ogni singolo campione prima dell'esame spettrofotometrico.

La tabella 2 riporta le frequenze dei massimi di assorbimento relativi ad alcuni dei campioni esaminati alle varie temperature.

L'assegnazione delle frequenze osservate, ai relativi modi di vibrazione, sarebbe indubbiamente uno strumento validissimo per la com-

TABELLA 1.

	Campione	Tenore An	Trattamento termico	Stato strutturale
V	Vesuvio	An <sub>95</sub>	Campione originario	primitivo
V <sub>1</sub>	»	»	V fuso e raffreddato in 30' circa	« corpo centrato »
T	Tunaberg	An <sub>95</sub>	Campione originario	primitivo
T <sub>1</sub>	»	»	T fuso e raffreddato in 30' circa	« corpo centrato »
S	Sintetica	An <sub>100</sub>	Sintetizzata in forno « Verneuil » e raffreddato in 2 h	« corpo centrato » (*)
S <sub>1</sub>	»	»	S riscaldato a 1000°C per 100 h e raffreddato in 12 h	primitivo

(\*) Per il campione S si è osservato roentgenograficamente uno stato strutturale prossimo a quello primitivo.

TABELLA 2.

T(°C)	A	B	C	D	E	F	G	H	I	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
V	30	1135	1080	1015	925	757	677	661	620	600	575	—	538	480	466	402	390	377	350
	90	1133	1080	1015	925	753	n.d.	661	620	600	577	n.d.	538	480	466	n.d.	390	377	350
	150	1130	1080	1015	923	752	n.d.	661	617	n.d.	579	565	538	480	466	—	385	—	350
	210	n.d.	1080	n.d.	920	750	—	661	615	—	586	560	538	480	466	—	385	—	350
V <sub>1</sub>	30	1138	1085	1018	930	755	—	670	619	—	578	—	537	480	463	—	385	—	—
	90	n.d.	1085	n.d.	930	753	—	670	617	—	578	—	537	n.d.	463	—	385	—	—
	150	n.d.	1085	n.d.	930	752	—	670	616	—	578	—	537	n.d.	463	—	385	—	—
	210	n.d.	1085	n.d.	930	750	—	670	615	—	578	—	537	n.d.	463	—	385	—	—
S	30	1135	1080	1015	925	753	—	668	618	600	560	—	535	480	466	—	385	—	—
	90	1132	1080	n.d.	924	752	—	668	616	—	580	—	535	480	n.d.	—	385	—	—
	150	1128	1080	n.d.	922	751	—	668	614	—	580	—	537	480	n.d.	—	385	—	—
	210	n.d.	1080	n.d.	920	750	—	668	612	—	580	—	537	480	n.d.	—	385	—	—
S <sub>1</sub>	30	1138	1078	1015	925	755	675	662	620	600	575	—	538	480	466	402	390	378	350
	90	1135	1075	1015	923	754	n.d.	664	620	600	575	n.d.	538	480	466	n.d.	n.d.	n.d.	350
	150	1132	1075	1015	921	752	n.d.	664	618	600	578	565	538	480	n.d.	—	385	—	n.d.
	210	n.d.	1075	n.d.	919	749	—	665	615	—	580	560	538	n.d.	n.d.	—	385	—	n.d.

Nota: n.d. = non definita le frequenze sono espresse in cm<sup>-1</sup>.



preensione dei fenomeni che intervengono durante il riscaldamento del campione, ma il grande numero di atomi presenti nella cella elementare dell'anortite non ci consente una trattazione teorica del problema per la complessità del calcolo matematico relativo. Rimane comunque possibile suddividere lo spettro in due zone alle quali appartengono modi di vibrazione di tipo diverso; la zona da 1200 a 850  $\text{cm}^{-1}$  caratteristica delle vibrazioni di « stretching » dei legami Si-O, Al-O; la seconda da 650 a 350  $\text{cm}^{-1}$  caratteristica delle vibrazioni di « bending » degli stessi legami e di eventuali bande di combinazione. Per poter ottenere un'assegnazione delle frequenze di assorbimento ai modi di vibrazione relativi sono in corso ricerche su anortiti sintetiche con sostituzioni Ga-Al e Ge-Si.

Considerando poi che la trasformazione anortite primitiva-anortite a « corpo centrato » è stata sempre messa in relazione con una diversa disposizione degli atomi di calcio, dovrebbe essere di grande utilità lo studio a frequenze inferiori a 300  $\text{cm}^{-1}$ , essendo possibile mettere in evidenza l'influenza della diversa disposizione dei cationi  $\text{Ca}^{++}$  sulle bande presenti in questa zona dello spettro.

Un confronto tra gli spettri di assorbimento eseguiti alle diverse temperature sul campione V ci permette di osservare che all'aumento di temperatura fino a 150°C corrisponde, in generale, una diminuzione continua nei valori di estinzione delle bande.

In particolare si deve notare che:

— la banda A, che a temperatura ambiente ha un valore di estinzione maggiore della banda B ( $\Delta_{A-B} = +0,075$ ) a 150°C presenta un valore di estinzione minore ( $\Delta_{A-B} = -0,01$ );

— la banda B aumenta debolmente il proprio valore in estinzione ed in larghezza, e quindi si avrebbe per questa banda un aumento di intensità assoluta con l'aumentare della temperatura;

— la banda G a 150°C non è più rilevabile;

— la banda L diminuisce progressivamente fino a 150°C e dopo tale temperatura non è più rilevabile;

— la banda M inizia a sdoppiarsi a 90°C in due bande (M e N) di frequenza 579 e 565  $\text{cm}^{-1}$ ;

— le bande R, S e T, centrate intorno alla frequenza fondamentale di « bending » Si-O, danno origine ad un'unica banda a 385  $\text{cm}^{-1}$ .

Come si può notare dalle curve 2 e 3 della Fig. 2 il passaggio da 150° a 210°C lascia praticamente inalterate le curve di assorbimento.

Il campione precedente è stato portato a fusione e poi raffreddato rapidamente; gli spettri relativi a quest'ultimo ( $V_1$ ) sono riportati in Fig. 3.

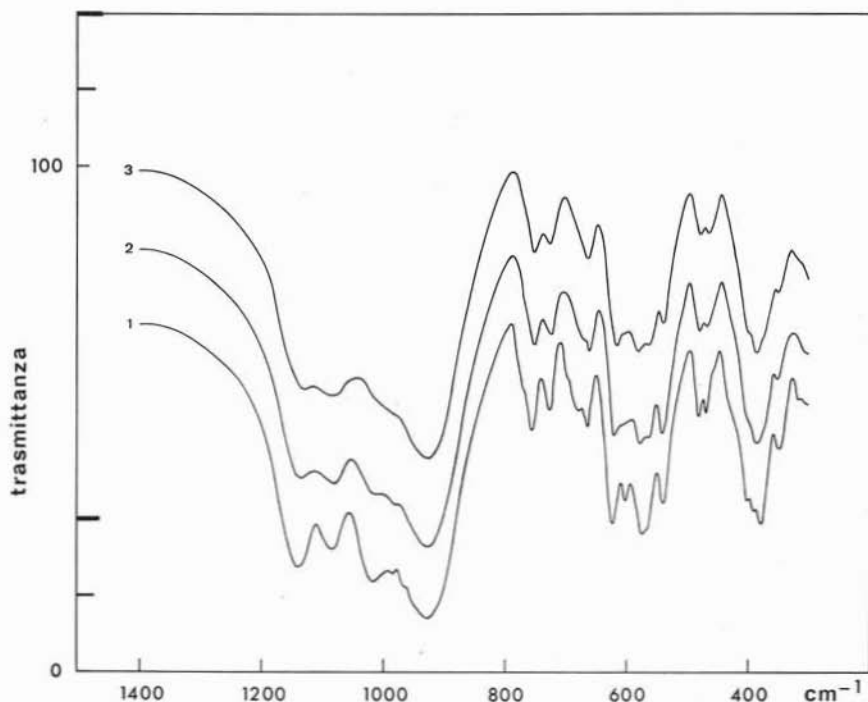


Fig. 2. — Spettri relativi al campione V

- 1 - spettro eseguito a 30° C
- 2 - spettro eseguito a 150° C
- 3 - spettro eseguito a 210° C.

Dall'esame degli spettri ottenuti da 30° a 150°C risulta evidente che l'aumento di temperatura non comporta modificazioni rilevanti: le curve assumono un andamento praticamente parallelo e si differenziano per deboli diminuzioni di estinzione in tutto l'intervallo di frequenze. Dal confronto dello spettro di quest'ultimo campione a temperatura ambiente con quello del campione precedente a 150°C si può consta-

tare come l'andamento generale delle curve sia praticamente analogo, ad eccezione della banda M che in questo caso non è sdoppiata.

Parallelamente ai campioni ora visti sono stati esaminati i campioni T e T<sub>1</sub> (<sup>2</sup>). A temperatura ambiente il campione T dà uno spettro simile a quello del campione V; analogo è il comportamento du-

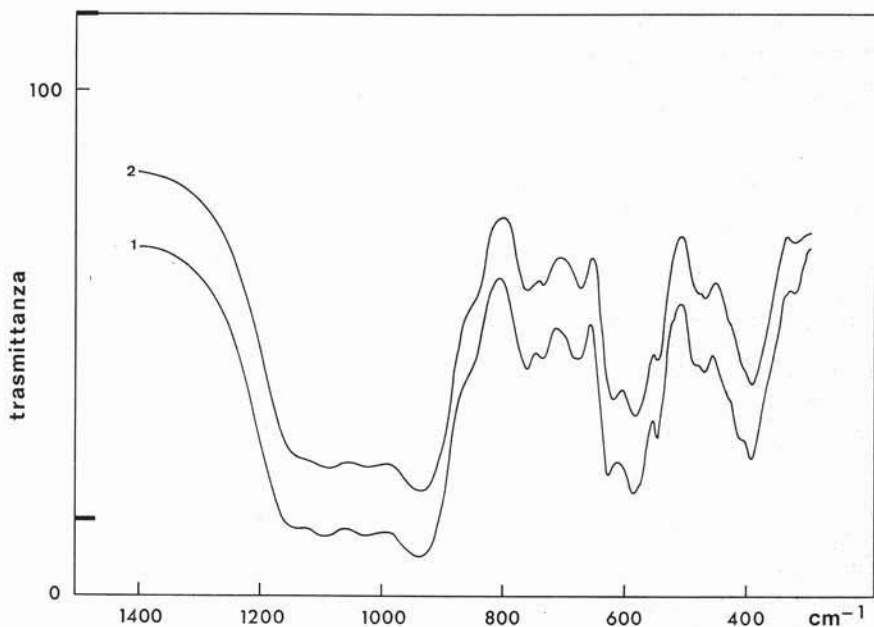


Fig. 3. — Spettri relativi al campione V<sub>1</sub>  
 1 - spettro eseguito a 30° C  
 2 - spettro eseguito a 150° C.

rante il riscaldamento. Si deve però osservare che lo spettro relativo a T assume solo a 210°C una configurazione analoga a quella che lo spettro di V assume già a 150°C.

Il campione T<sub>1</sub> presenta uno spettro praticamente costante al va-

(<sup>2</sup>) Il campione T presentava una lieve alterazione sericitica; purtroppo le bande di assorbimento del fillosilicato diottaedrico interferiscono, sommandosi con quelle dell'anortite, intorno ai 1000, 920 cm<sup>-1</sup> e più debolmente tra i 560 e i 400 cm<sup>-1</sup>. Le caratteristiche essenziali dello spettro sono risultate invariate ma non è più stato possibile eseguire un controllo quantitativo su tutte le bande.

riare della temperatura, analogamente a  $V_1$ ; la sua configurazione è inoltre simile a quella dello spettro di T a 210°C.

Gli spettri relativi al campione S sono riportati nella Fig. 4.

Come si può notare S presenta a temperatura ambiente un comportamento assai prossimo a quello del campione  $V_1$ ; si differenzia da quest'ultimo per la presenza (anche se debole) della banda L e per lo

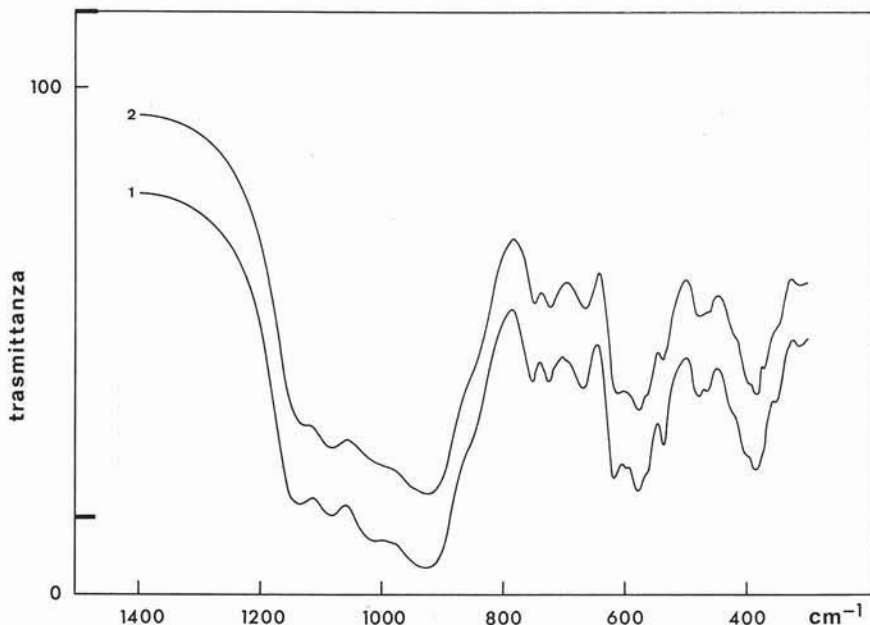


Fig. 4. — Spettri relativi al campione S

1 - spettro eseguito a 30° C

2 - spettro eseguito a 90° C.

sdoppiamento della banda M (entrambe caratteristiche di V nell'intervallo da 90° a 150°C). In questo caso nel successivo riscaldamento la banda B si comporta come per V, aumentando la sua intensità, e già a 90°C, la banda L scompare. Un ulteriore riscaldamento fino a 210°C lascia inalterato l'aspetto della curva d'assorbimento.

Lo stesso campione, riscaldato per 100 h a 1000°C e raffreddato lentamente, ha dato origine ad un'anortite ( $S_1$ ) di tipo primitivo.

Dagli spettri eseguiti su tale campione (Fig. 5) consegue che V e  $S_1$  hanno sostanzialmente lo stesso comportamento, come è rilevabile in

modo particolare dalla differenza tra i valori di estinzione delle bande A e B al variare della temperatura, dalla presenza a temperatura ambiente della banda L e delle bande R, S e T. Si osserva tuttavia che la temperatura di scomparsa della banda L in  $S_1$  è leggermente superiore a quella osservata in V.

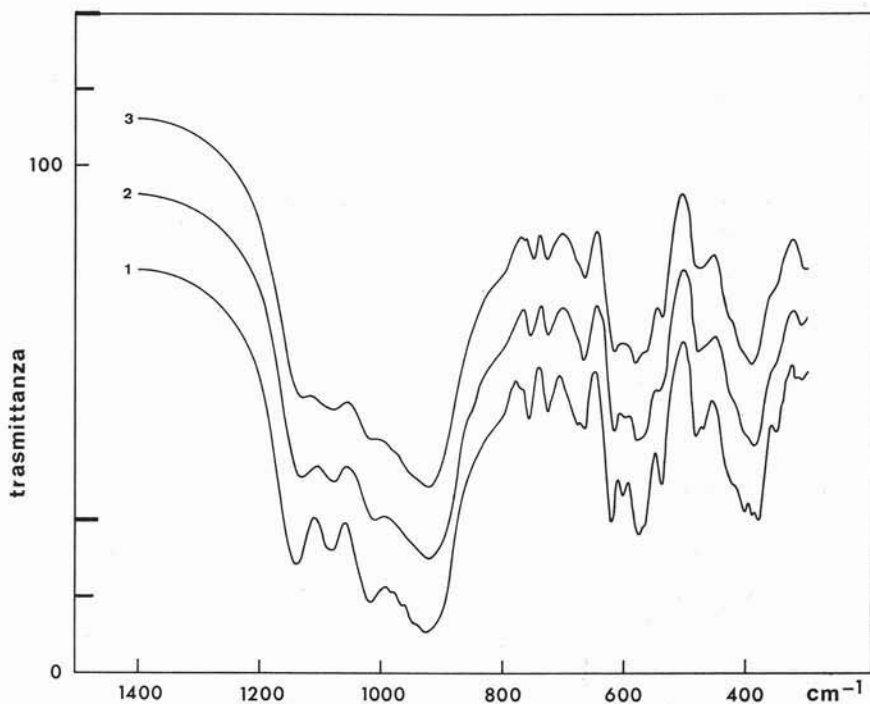


Fig. 5. — Spettri relativi al campione  $S_1$ ,

- 1 - spettro eseguito a 30° C
- 2 - spettro eseguito a 150° C
- 3 - spettro eseguito a 210° C.

### Conclusioni.

Il confronto tra gli spettri dei campioni esaminati conduce alle conclusioni seguenti.

Gli spettri eseguiti a temperatura ambiente ci permettono di dare un criterio di distinzione tra campioni di anortite primitiva e campioni

di anortite a « corpo centrato »; infatti i campioni V, T, S<sub>1</sub> (primitivi) presentano le seguenti caratteristiche comuni:

— la differenza tra i valori di estinzione delle bande A e B ( $\Delta_{A-B}$ ) è sempre positiva;

— la banda G è sempre presente, anche se non molto ben definita;

— la banda L è sempre presente e ben risolta;

— le bande R, S, T, U sono sempre presenti anche se con rapporti, tra i rispettivi valori di estinzione, variabili per i singoli campioni.

Per i campioni V<sub>1</sub>, T<sub>1</sub> (a « corpo centrato ») oltre ad una minor risoluzione di tutte le bande, si può osservare che la differenza  $\Delta_{(A-B)}$  è sempre negativa, che le bande G, L, U scompaiono e che le bande R, S, T danno origine ad un'unica banda a 385 cm<sup>-1</sup>.

Il campione S a temperatura ambiente assume un comportamento intermedio rispetto alle due serie di campioni citate, in quanto, pur avendo le bande L, U (molto deboli) e una buona risoluzione nell'intervallo 1200-850 cm<sup>-1</sup>, presenta una differenza  $\Delta_{(A-B)} < 0$  ed una unica banda a 385 cm<sup>-1</sup>. Questo andamento intermedio è imputabile probabilmente alla velocità di raffreddamento piuttosto elevata dal punto di fusione a temperatura ambiente (durante la sintesi del campione); infatti il campione all'esame roentgenografico è risultato strutturalmente intermedio tra l'anortite primitiva e quella a « corpo centrato » [2].

Il riscaldamento produce sui campioni di anortite primitiva una diminuzione generale nei valori di estinzione, ma in particolare causa l'aumento di intensità della banda B, il passaggio della differenza  $\Delta_{(A-B)}$  da valori positivi a valori negativi, e la scomparsa delle bande L, R, S, T a temperature diverse per i singoli campioni.

In base alle temperature di scomparsa di queste bande si può affermare che le temperature di transizione anortite primitiva - anortite a « corpo centrato » già osservate roentgenograficamente [2], sono comprese nei seguenti intervalli: 135°-165°C per V, 150°-180°C per S<sub>1</sub>, 180°-210°C per T.

Sui campioni di anortite a « corpo centrato » il riscaldamento non induce variazioni apprezzabili con la tecnica usata.

Dal confronto degli spettri risulta evidente che l'anortite primitiva, poco oltre la temperatura di transizione, raggiunge lo stesso stato strutturale dell'anortite a « corpo centrato » a temperatura ambiente.

Avendo così osservato che il riscaldamento dei campioni di anortite primitiva produce, negli spettri eseguiti alle temperature di transizione, la scomparsa delle bande citate ed il rafforzamento della banda B e che, a temperature superiori a quella di transizione, gli spettri relativi sono caratterizzati da una certa invariabilità, siamo indotti a pensare che la trasformazione anortite primitiva - anortite a « corpo centrato » avvenga in modo continuo e che il maggior grado di simmetria così raggiunto non sia soltanto apparente.

Torino, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università  
e III Sezione del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R. - Dicembre 1967.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] BROWN W. L., HOFFMANN W. e LAVES F. - *Über kontinuierliche und reversible Transformationen des Anorthits ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) zwischen 25 und 350° C.* « Die Naturwissenschaften », 50, 221 (1963).
- [2] BRUNO E. e GAZZONI G. - *Ricerche roentgenografiche su plagioclasti bytownitico-anortitici tra 15° C e 1300° C.* « Periodico mineral. », XXXVI, 683 (1967).
- [3] HAFNER St. e LAVES F. - *Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption - II. Variation der Lage und Intensität einiger Absorptionen von Feldspäten. Zur Struktur von Orthoklas und Adular.* « Z. Krist. », 109, 204 (1957).
- [4] HOFFMANN W., LAVES F., NISSEN H.-U. e REY T. - *Infrared absorption in crystals with varying degrees of conformational and configurational disorder.* A supplement to « Acta Cryst. », 16, A 183 (1963).
- [5] LAUNER P. J. - *Regularities in the infrared absorption spectra of silicate minerals.* « Am. Mineralogist », 37, 764 (1952).
- [6] LAVES F. e HAFNER St. - *Ordnung/Unordnung und Ultrarotabsorption - I. (Al-Si)-Verteilung in Feldspäten.* « Z. Krist. », 108, 52 (1956).
- [7] MILKEY R. G., *Infrared spectra of some tectosilicates.* « Am. Mineralogist », 45, 990 (1960).
- [8] SAKSENA B. D. - *Infra-red absorption studies of some silicate structures.* « Trans. Faraday Soc. », 57, 242 (1961).
- [9] THOMPSON C. S. e WADSWORTH M. E., *Determination of the composition of plagioclase feldspars by means of infrared spectroscopy.* « Am. Mineralogist », 42, 334 (1957).