

GIOVANNI ROSSI (\*), IVO URAS (\*\*), ROBERTO VALERA (\*\*)

MODALITA' E DIFETTI DI ACCRESCIMENTO  
DEI CRISTALLI DI FOSGENITE (\*\*\*)

RIASSUNTO. — Gli AA. hanno preso in considerazione una collezione di 50 esemplari di Fosgenite provenienti dal giacimento di Monteponi (Sardegna). Di essi sono state studiate le caratteristiche di accrescimento, i difetti rilevabili sia all'interno dei cristalli che sulle diverse facce cristalline, utilizzando i metodi della microscopia ottica ed elettronica.

Di ogni osservazione viene data la documentazione e l'interpretazione, almeno come ipotesi di lavoro.

ABSTRACT. — *Some Growth Patterns and Imperfections in Natural Phosgenite Crystals.*

The present report refers about investigations carried out on a collection of 50 well-grown phosgenite crystals originated from the Monteponi orebody in Sardinia.

Growth structures and imperfections detected both inside the crystals and on their outer surfaces were studied by means of optical and electron microscopy.

Every observation is documented and an interpretation of it is proposed, at least as a working hypothesis.

ZUSAMMENFASSUNG. — *Über Einige in Natürlich Entstandenen Phosgenitkristalle Beobachteten Wachstumsarten und Kristallbaufehler.*

Die Verfasser haben eine Sammlung von 50 aus der Monteponi Erzlagerstätte entstandenen bestausgebildeten Phosgenitkristalle untersucht.

Die im Kristallinnere sowie auf die Kristalloberflächen vorhandene Wachstumserscheinungen, Kristallbaufehler und Versetzungen wurden mittels Licht- und Elektronenmikroskopie beobachtet und aufgenommen.

Jeder Beobachtung wurde einen Beweis und eine Erklärung, zumindest als Arbeitshypothese, gegeben.

---

(\*) Istituto di Arte Mineraria e Preparazione dei Minerali. Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Cagliari.

(\*\*) Istituto di Giacimenti Minerali, Geofisica e Scienze Geologiche. Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Cagliari.

(\*\*\*) Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. nell'ambito del «Centro Studi Geominerari e Mineralurgici presso la Facoltà d'Ingegneria dell'Università di Cagliari».

### 1. - Introduzione.

Tra le varie specie minerali che ricorrono quali prodotto di alterazione dei solfuri primari nel giacimento piombo-zincifero di Monteponi (Sardegna Sud-occidentale), ve n'è una che si distingue in modo particolare: la fosgenite. La sua rilevanza trae origine dalla concomitanza di più caratteri peculiari: elenchiamo le dimensioni dei cristalli singoli e delle associazioni, che possono toccare più decimetri di sviluppo; la perfezione e la varietà delle cristallizzazioni; la sua frequenza (limitatamente ai livelli superiori del giacimento) che si può definire insolita, dato che la fosgenite è minerale piuttosto raro e ricorrente in pochi altri analoghi giacimenti, in tutto il mondo.

La sua genesi è attribuita all'azione congiunta delle acque meteoriche e delle acque marine mescolate nei circuiti freatici; ma, per quanto è a nostra conoscenza, nessuno è mai sceso nei dettagli del processo di formazione dei cristalli. Per quanto attiene alla possibilità della presenza di acque salmastre ricordiamo i gravi problemi legati all'eduzione delle medesime dalla miniera di Monteponi. Tali problemi si pongono in termini molto meno assillanti nei giacimenti limitrofi dove pur rimanendo praticamente identici i caratteri geogiacimentologici e le associazioni mineralogiche fondamentali, il ritrovamento di fosgenite è assolutamente eccezionale.

Sulla base di taluni caratteri macro- e microscopici sembra lecito dedurre che la formazione di fosgenite avviene in ambiente relativamente tranquillo, a temperatura piuttosto bassa (prossima alla temperatura superficiale). Tra l'altro, ricordiamo che basta il calore emanato da una lampada ad incandescenza posta a distanza di 10-15 cm dal campione per far decrepitare molte delle numerose inclusioni fluide contenute nei cristalli.

Alcuni esemplari di fosgenite recano tracce sensibili degli eventi che hanno interessato il settore di Monteponi. Taluni campioni (fig. 1), ad es., sono costituiti da associazioni di cristalli formatisi in epoche distintamente successive: lo dimostra l'accrescimento di individui limpidi su preesistenti individui più o meno profondamente trasformati in cerussite.

Questi esemplari sono la testimonianza palese della variazione ciclica delle caratteristiche ambientali, ricostituitesi sempre, tuttavia, secondo l'optimum per la ripresa dell'accrescimento della fosgenite.

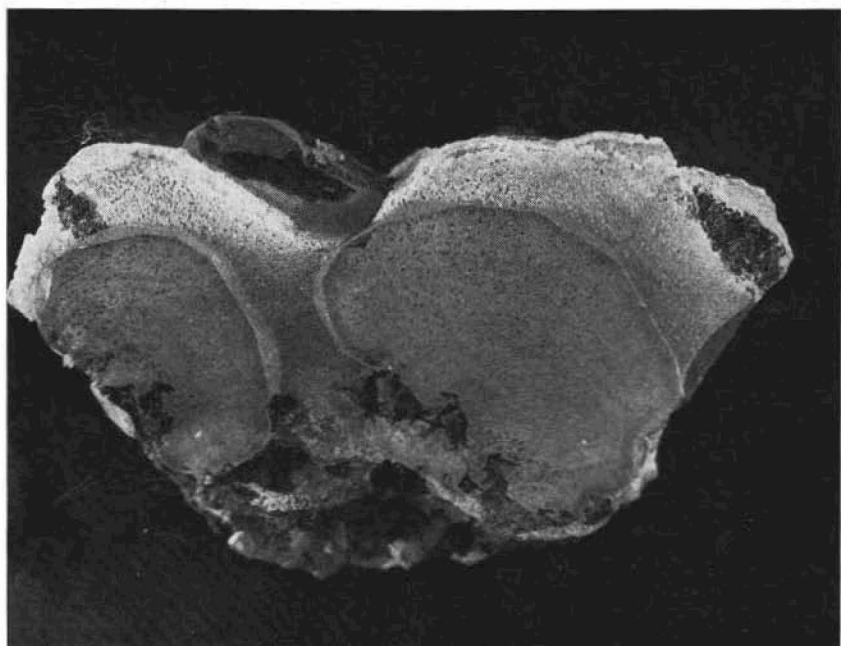


Fig. 1. — Cristalli di fosgenite limpida accresciuti su un cristallo di fosgenite superficialmente ricoperto da un feltro di cerussite. (Epitassia eterogenea). Ingrandimento 2 ×.

## 2. - Obiettivo della ricerca.

La disponibilità di una raccolta selezionata di oltre cinquanta esemplari <sup>(1)</sup> ha permesso di condurre un'analisi approfondita dei modi e dei difetti di accrescimento dei cristalli di fosgenite.

Tale essendo lo scopo principale di questo studio, abbiamo contemporaneamente tenuto in vista la possibilità di raccogliere nel corso di esso elementi o indizi suscettibili di applicazione negli studi più generali di argomento minerogenetico, dei quali i giacimenti iglesienti sono da tempo oggetto, ed in quelli della teoria della frattura applicata alla comminuzione dei materiali cristallini.

---

<sup>(1)</sup> Coll. Valera.

In questo quadro, abbiamo di proposito limitato al minimo le osservazioni e le considerazioni relative ai caratteri più propriamente cristallografici e morfologici degli esemplari studiati, dando per acquisiti i risultati ottenuti da precedenti AA. (7, 9, 11) che di essi hanno diffusamente trattato.

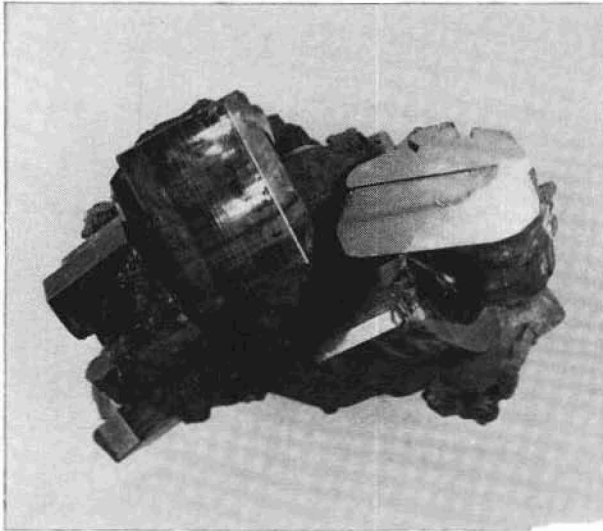


Fig. 2. — Associazione di cristalli prismatici di fosgenite. Evidente su una faccia di pinacoide una struttura costituita da una gradinata in depressione a contorno poligonale. Ingrandimento 1,2  $\times$ .

Lo studio ha preso l'avvio dall'osservazione di alcune particolari strutture visibili già ad occhio nudo su cristalli, peraltro perfetti. Tali strutture, in qualche caso, sono tanto sviluppate da far supporre, a prima vista, l'effetto di sollecitazioni meccaniche, che solo un'analisi più dettagliata consente di escludere (fig. 2).

Sulla base di queste prime sommarie considerazioni abbiamo elaborato un programma di ricerca inteso a studiare e documentare le strutture di accrescimento della fosgenite, giovandoci dei metodi della microscopia classica e di quelli della microscopia elettronica.

### 3. - Materiali e metodi.

#### 3.1. - *I campioni di minerale.*

I campioni studiati provengono tutti dalla miniera di Monteponi. Soltanto per alcuni di essi si ha l'esatta ubicazione e l'anno di prelievo: il più vecchio risale al 1899.

Le dimensioni sono variabili: l'asse più lungo essendo compreso tra mm 15 e mm 200. Si tratta sia di cristalli singoli, isolati o su matrice, sia di associazioni di più individui.

Non tutti gli esemplari presentano strutture degne di interesse; inoltre alcune strutture compaiono su più cristalli, cosicchè il materiale studiato è stato ridotto, dopo una prima cernita, a quindici pezzi. Undici di essi sono stati contrassegnati con numerazione progressiva da 1 a 11; quattro, sottoposti anche ad analisi ultramicroscopica, hanno numerazione progressiva a parte da 1 a 4 e sono contrassegnati dalla lettera R.

I caratteri più tipici, ed anche le migliori forme cristalline, compaiono negli esemplari di minori dimensioni: infatti i quindici campioni, oggetto di analisi approfondita, hanno dimensioni massime dell'asse maggiore che solo in un caso toccano i mm 100.

Quando è presente, la matrice è costituita prevalentemente da galena. In molti casi la fosgenite si impianta su di essa direttamente, più raramente la galena è parzialmente trasformata in una spugna di cerussite.

Il colore dei cristalli è variabile, tra il grigio cenere, il bruno affumicato, il nocciola, il giallo da bruno a miele; in pochi casi si osservano individui completamente limpidi ed incolori.

#### 3.2. - *L'indagine in visione diretta.*

La prima fase dello studio ha comportato un esame speditivo dei campioni presenti nella collezione, effettuato con l'ausilio di una semplice lente d'ingrandimento. La maggior parte delle superfici indagate, infatti, già ad occhio nudo rivelano la eventuale presenza di strutture peculiari. Ciò è dovuto alla particolare lucentezza del minerale, che le strutture presenti generalmente indeboliscono autodenunciandosi.

Questa fase di ricerca è stata essenziale nell'esame degli esem-

plari di maggiori dimensioni, difficilmente indagabili tramite i normali microscopi sia per problemi di spazio sia per la complicata posizione delle superfici esposte, che i diversi individui, variamente associati, presentano.

### 3.3. - *L'indagine in microscopia ottica.*

Sono stati utilizzati un microscopio binoculare stereoscopico ed un normale microscopio da ricerca per mineralogia, equipaggiato con dispositivo opaco-illuminatore e ultraopaco.

Per la sua maneggevolezza e per i vantaggi della visione tridimensionale, il binoculare ha costituito il mezzo d'osservazione preferito. Il suo impiego è stato agevolato dalle dimensioni delle strutture esaminate, sempre sufficientemente grandi e tali comunque da consentire l'uso di questo strumento.

Il microscopio da mineralogia è stato impiegato, oltre che per analisi supplementari a maggiori ingrandimenti e per l'indagine all'interno dei cristalli (tramite il dispositivo ultraopaco), anche per la documentazione fotografica delle microstrutture.

La documentazione macrofotografica, e quella microfotografica a piccoli ingrandimenti, sono state ottenute mediante l'impiego di un normale apparecchio fotografico dotato di obiettivo macro, e di un dispositivo Aristophot.

La migliore posizione delle superfici esaminate al microscopio è stata ottenuta adattando il campione ad una masserella di plastilina fissata ad un supporto di vetro. Date le caratteristiche dell'ottica strumentale, non sempre siamo riusciti ad ottenere una buona messa a fuoco di tutto il campo: nella maggior parte dei casi ci siamo dovuti accontentare della messa a fuoco di un solo particolare di interesse, in soddisfacenti condizioni di illuminazione.

Il dispositivo ultraopaco si è rivelato della massima utilità nello studio delle inclusioni fluide all'interno di cristalli dotati di particolare limpidezza. In qualche caso è stato possibile osservare il fondo di talune cavità comunicanti con l'esterno, fuocheggiando in profondità dalla parte opposta del cristallo (fig. 3).

L'uso del microscopio da mineralogia è stato limitato ai campioni le cui dimensioni lo consentivano. Limiti di natura diversa (calore emanato dalle sorgenti di illuminazione) hanno molto ridotto l'impiego del dispositivo Aristophot.

### 3.4. - *L'indagine in microscopia elettronica.*

L'indagine delle microstrutture delle superfici solide può venire condotta, come è noto, o per visione diretta, con il microscopio elettronico a scansione (M.E.S.) o per esame con il microscopio elettronico per trasmissione (M.E.T.) delle cosiddette « repliche » delle superfici stesse.

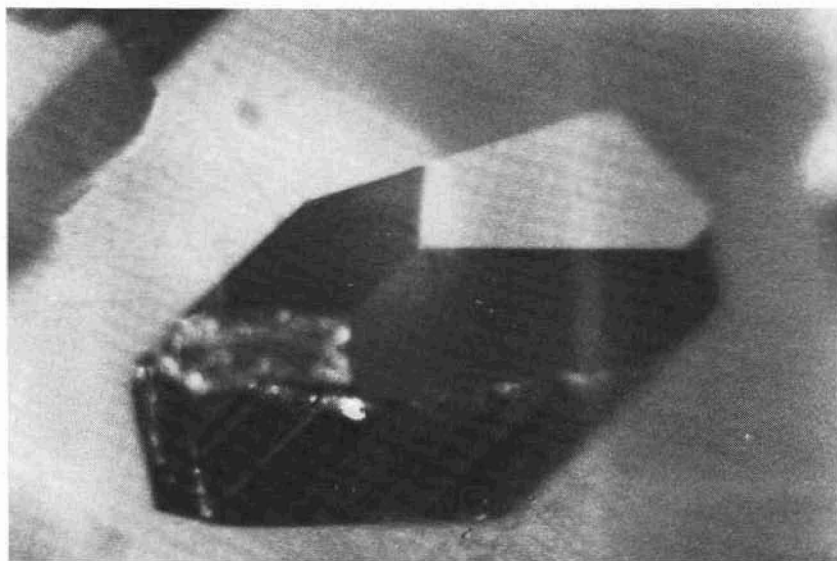


Fig. 3. — Cavità a contorno poligonale osservata tramite dispositivo ultravioletto nell'interno del cristallo. 150 ×.

Una limitazione della prima tecnica è costituita, nel caso attuale, dalla circostanza che nei portaoggetti dei M.E.S. attualmente operanti non possono venire alloggiati preparati di ingombro maggiore di quello di un cubetto di mm 10 di spigolo. Dato che i campioni della collezione studiata avevano tutti dimensioni maggiori di quelle indicate, sarebbe stato necessario staccarne frammenti, danneggiando così in modo irrimediabile i relativi cristalli <sup>(2)</sup>.

---

<sup>(2)</sup> La letteratura riporta anche studi diretti in M.E.T. di sezioni sottili a piccolissime dimensioni e dello spessore di frazioni di micron. Queste tecniche sono state da noi scartate per lo stesso motivo.

Si è pertanto optato per la tecnica della replica che, seppure più laboriosa, è del tutto idonea alle esigenze di una ricerca del tipo di quella da noi intrapresa.

Tale tecnica consiste sostanzialmente nella sequenza di operazioni descritta qui di seguito:

- preparazione di un calco (negativo) della superficie in esame;
- deposizione sotto vuoto sul negativo di uno strato metallico (« ombreggiatura »); il fornello dal quale provengono gli atomi del metallo deve essere disposto obliquamente rispetto al calco, in modo che il metallo stesso si accumuli sulle accidentalità della superficie in misura proporzionale alla loro importanza;
- deposizione sotto vuoto, sullo strato di metallo, di uno strato di carbonio che conferisca al tutto un'adeguata resistenza meccanica;
- distacco della riproduzione (« replica ») di metallo su sostegno di carbone (trasparente agli elettroni) dal calco per dissoluzione di quest'ultimo in adatto solvente e contemporanea sua deposizione su una griglia per l'osservazione al M.E.T.

La diversa dispersione che i differenti spessori di metallo dell'ombreggiatura determinano nei pennelli elettronici fornisce, sullo schermo del microscopio o sulla lastra fotografica, una immagine fedele e contrastata della superficie oggetto d'indagine.

Le repliche sono state ottenute facendo uso, per la preparazione dei calchi negativi, del « Biodensheets-Acetyl » <sup>(3)</sup> dello spessore di 34 micron.

Per l'esecuzione dell'ombreggiatura è stato utilizzato un evaporatore Speedvac Coating Unit Model 12 Eb/828, costruito dalla Edwards High Vacuum Limited (Manor Royal-Crawley, Sussex, Gran Bretagna).

Le osservazioni sono state effettuate con un microscopio elettronico Philips modello ME 300 <sup>(4)</sup>.

Il campo degli ingrandimenti a cui si è lavorato è rimasto compreso tra 6.000 e 250.000 diametri, tenuto conto anche dell'ingrandimento fotomeccanico.

---

<sup>(3)</sup> BIODÈN R. F. A., *Acetylcellulose Replicating Film for New Two-Step Replica Method*. Prodotto dalla Oken-Shooji Co., Ltd., Tokyo, Giappone.

<sup>(4)</sup> In dotazione presso il Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Cagliari, direttore Prof. Dr. Giovanni Montaldo, che desideriamo qui ringraziare vivamente.



#### 4. - I risultati.

La relativa abbondanza di strutture osservate sia in visione diretta sia per microscopia ottica non trova corrispondenza in quanto riscontrato sulle superfici esaminate con la M.E.T.

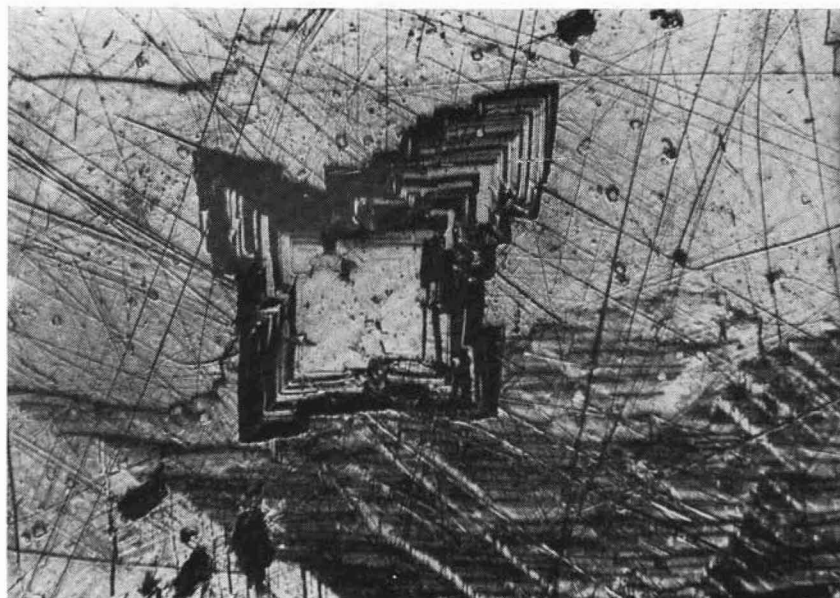


Fig. 4. — Cavità a contorno quadrato con pareti a gradinata multipla con fondo liscio. 210  $\times$ .

Così in primo luogo non è stato possibile riconoscere una correlazione a tale livello tra tipo di struttura e tipo di superficie: vale a dire, le stesse strutture sono state quasi sempre osservate sia per esempio sulle facce di pinacoide sia sulle facce di prisma.

Inoltre, le superfici si sono sempre rivelate molto lisce ed uniformi, in contrasto con i rilievi e le cavità a contorni geometrici ben pronunciati e caratteristici che si osservano ad occhio nudo o con il microscopio ottico.

#### 4.1. - *L'indagine in visione diretta.*

All'esame ad occhio nudo o con semplice lente d'ingrandimento i campioni sono apparsi sempre ben formati, con le facce di pinacoide, di prisma e di bipiramide generalmente ben sviluppate. Su queste facce sono state osservate alcune strutture — definite (KOCH 1929) « Akzessorien » — che vengono descritte qui di seguito.

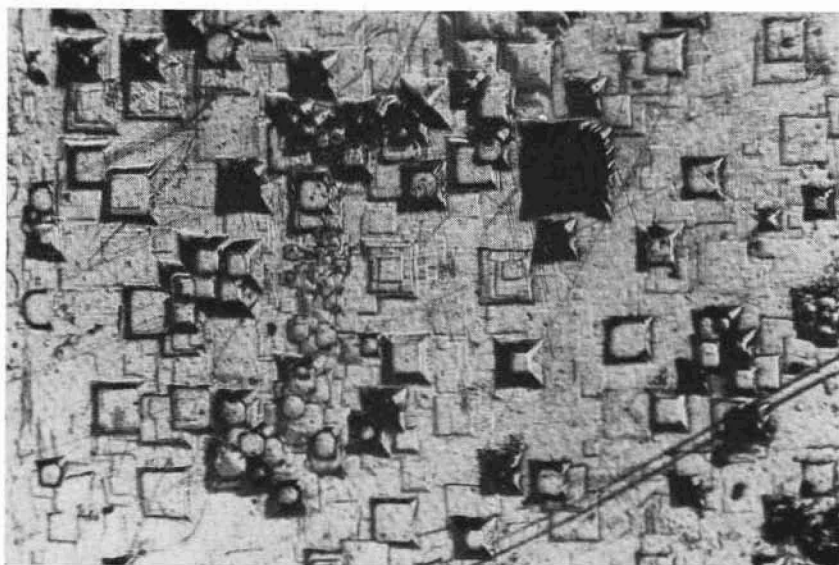


Fig. 5. — Insieme di piccole cavità a contorno quadrato irregolarmente distribuite. In alcune di esse è chiara la forma di tronco di piramide rovesciata. 210 ×.

Nelle facce di pinacoide dei campioni nn. 2 R e 9 si distinguono chiaramente cavità a contorno quadrato molto netto e pareti a gradinata per lo più multipla (simili a quelle descritte da RODOLICO (1928) che peraltro non diede interpretazione), con il fondo liscio e parallelo al piano della faccia di appartenenza; la distribuzione delle fosse è del tutto casuale e i loro spigoli sono paralleli agli spigoli tra le facce di prisma tetragonale e di pinacoide (figg. 4 e 5).

Sulla faccia di pinacoide del campione n. 4 è stata osservata invece una spirale multipla di accrescimento a contorno poligonale, di

cui, con l'aiuto di una semplice lente d'ingrandimento, è stato possibile riconoscere anche una struttura interpretabile come la zona di emersione della dislocazione di BURGERS da cui essa verosimilmente, in accordo con la teoria di FRANK, ha preso l'avvio (figg. 6-7).

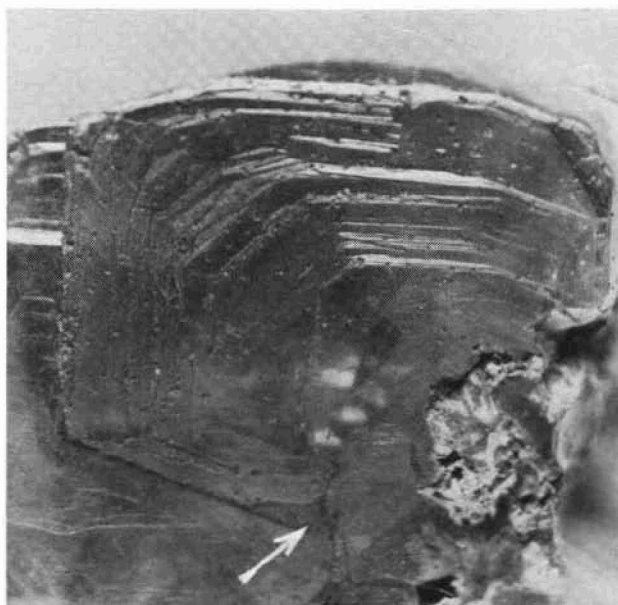


Fig. 6. — Spirale multipla di accrescimento a contorno poligonale. La freccia indica l'emersione della struttura interpretata come dislocazione di Burgers. 8  $\times$ .

Infine, cavità a contorno triangolare, analoghe a quelle già descritte (KOCH 1929), sono state riconosciute sulle facce di bipiramide del campione n. 5. Va osservato, a questo riguardo, che le cavità sono tutte isorientate, con un lato dei triangoli, che sono equilateri, rivolto verso lo spigolo tra la faccia di pinacoide e la faccia contenente le cavità stesse e sono irregolarmente distribuite sulla faccia e spesso parzialmente sovrapposte tra loro. La posizione e le dimensioni della faccia in esame non ci hanno consentito alcuna documentazione fotografica.

#### 4.2. - *L'indagine in microscopia ottica.*

I risultati più copiosi sono stati forniti da questo tipo di osservazione. Alcune fotografie sono state riprese sulle superfici che già rivelano strutture all'esame visuale, completando quest'ultimo ed arricchendolo; altre hanno fatto emergere particolari da superfici che all'esame visuale appaiono lisce.

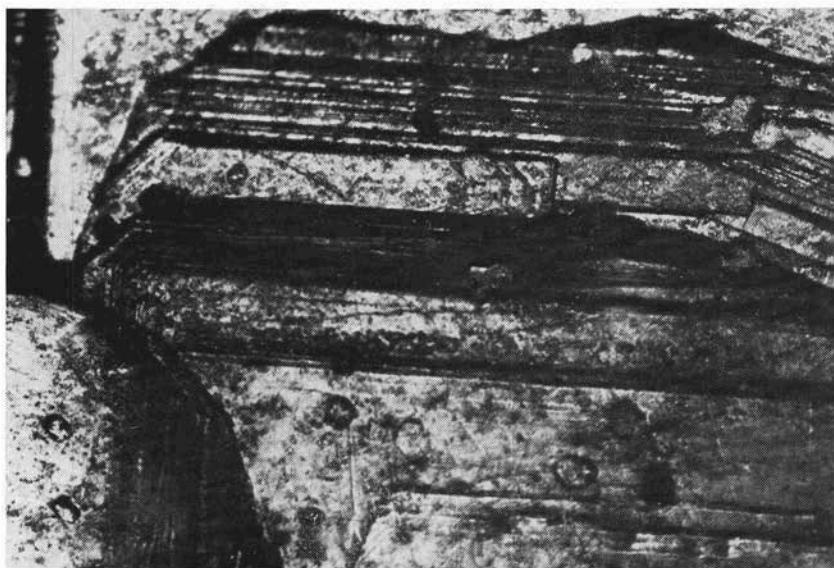


Fig. 7. — Particolare della foto precedente relativo all'avvio delle spirali.  
150 ×.

Così, la fig. 6 relativa alla spirale già citata del campione n. 4, ne mette in evidenza la poligonalizzazione mentre la fig. 7 costituisce una conferma dell'osservazione visuale, indicando la zona di emersione di quella che abbiamo interpretato come la dislocazione di BURGERS su cui si sarebbe impostata la spirale stessa.

Un'altra spirale, anch'essa poligonalizzata, con caratteristiche del tutto simili a quella testè citata, è stata reperita su una faccia di bipiramide del campione 1 R (fig. 8).

Una seconda serie di strutture è rappresentata da formazioni dendritiche.

La figura 9, relativa ad una faccia di pinacoide, costituisce un esempio di formazione dendritica bidimensionale in cui si riconoscono rami sia principali sia secondari. Il ramo del primo ordine della fig. 10 è risultato diretto normalmente allo spigolo tra pinacoide e bipiramide e si nota in esso un *impingement* con ulteriore accrescimento che — nelle cavità residue tra rami del 2° ordine — procede orientato, nell'unica direzione ormai libera, dando luogo ai cosiddetti « cristalli sopravvissuti » (STANTON 1972).



Fig. 8. — Altro esempio di spirale multipla poligenalizzata. 8 ×.

Un altro notevole esempio di formazioni dendritiche è quello riconoscibile sul fondo delle cavità osservate sulle facce di pinacoide del campione n. 8 (fig. 11).

Facciamo anzitutto notare che i rami delle dendriti sono diretti parallelamente alle tracce degli  $A''_2$ . In secondo luogo se si tracciano le superfici involuppo delle propaggini estreme di ogni formazione dendritica si ottengono superfici a gradinata che ripetono in grande la simmetria del cristallo sulla cui faccia si sono formate.



Fig. 9. — Formazione dendritica bidimensionale con rami principali e secondari. 120  $\times$ .



Fig. 10.— Formazione dendritica. E' visibile il ramo principale, con fenomeno di *impingement*. 210  $\times$ .



Fig. 11. — Dendriti in cavità a contorno quadrato. 210 X.

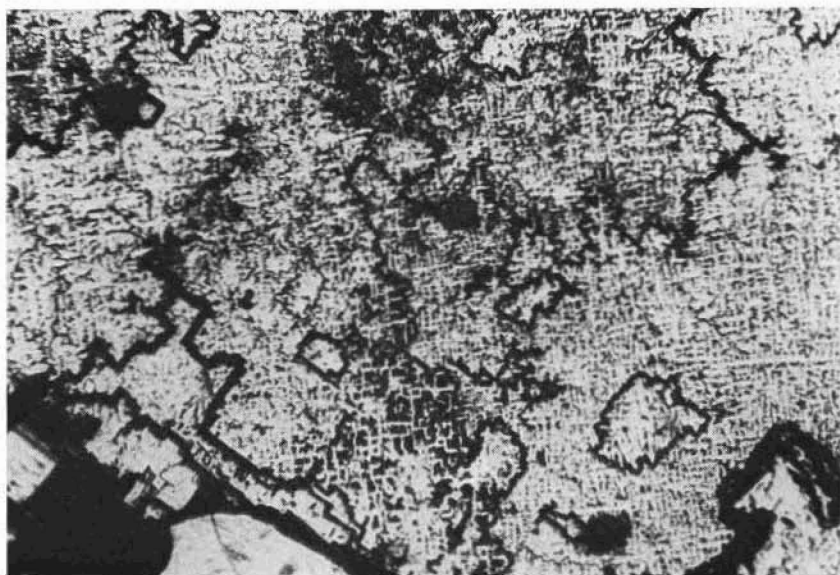


Fig. 12. — Fitta formazione dendritica su faccia di pinacoide. I rami delle dendriti ripetono il motivo di simmetria già osservabile nella fotografia precedente. 210 X.

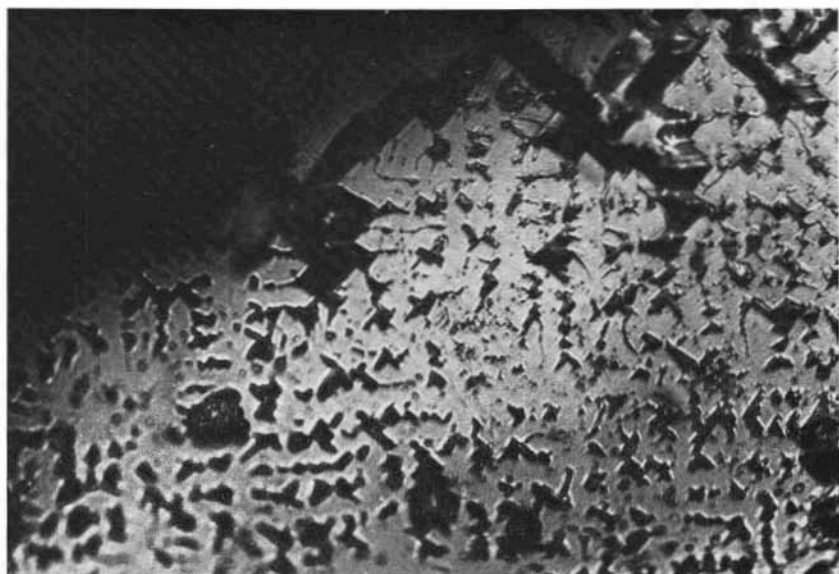


Fig. 13. — Particolare della fig. 12. In evidenza un tratto della superficie involuppo delle propaggini estreme di formazioni dendritiche. 1680  $\times$ .

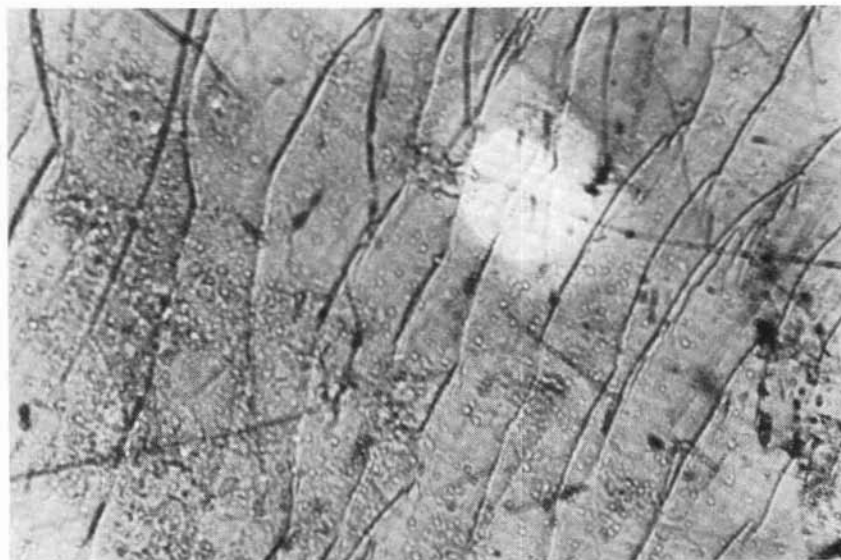


Fig. 14. — Successione di archi interpretabili come strati di accrescimento originati da correnti conseguenti a gradiente di concentrazione in seno alla soluzione madre. 210  $\times$ .



In secondo luogo, giova far notare che le fitte formazioni dendritiche rivelate dalle figg. 11, 12 e 13 sono state identificate su facce di pinacoide localmente ben formate e complete e che all'esame visuale erano apparse prive o quasi di siffatte strutture.

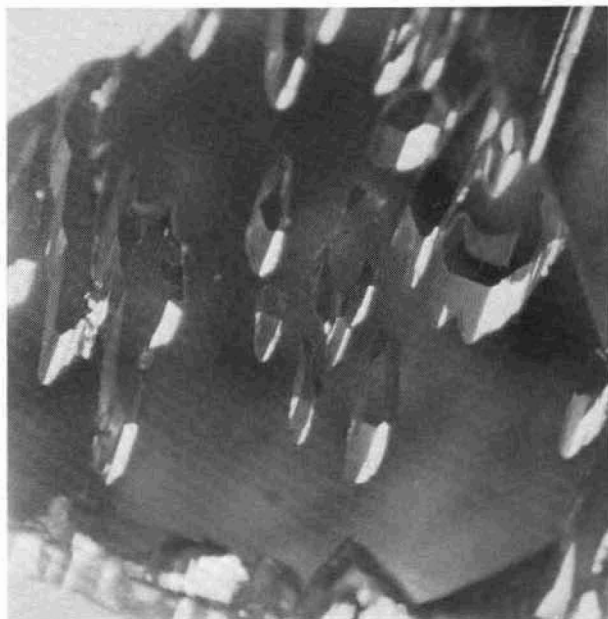


Fig. 15. — Cavità ad abito poliedrico emergenti su faccia di bpiramide. L'illuminazione mette in evidenza l'isorientazione di taluni elementi comuni a tutte le cavità. 8 X.

Oltre alle formazioni ora descritte, che rappresentano verosimilmente i caratteri più importanti dal punto di vista genetico, l'esame microscopico ha rivelato anche altre strutture; così, nella fotografia 14 sono chiaramente visibili gruppi di linee curve costituite da archi concentrici; in fig. 2 si riconosce una cavità oblunga a contorno regolare con le pareti a gradinata; infine è stata accertata la presenza di cavità oblunghe a contorno irregolare in superficie ma con abito poliedrico nella massa (figg. 15 e 3). In qualche caso siffatte cavità sono profonde diversi millimetri, non hanno pareti a gradinata ed hanno sezione poligonale (fig. 16).

Alcune di esse sono caratteristiche, in quanto (figg. 17 e 18) risultano parallele alle fronti delle spirali di accrescimento, mentre altre corrispondono, nei gradini delle stesse (fig. 19), a deviazioni dall'andamento rettilineo. Le prime sono caratterizzate da una notevole esten-

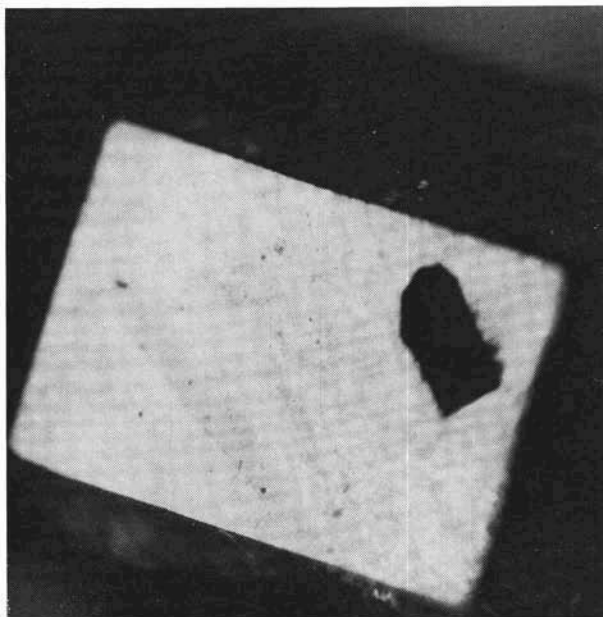


Fig. 16. — Faccia di pinacoide (bianco) con cavità a sezione poligonale (nero). 8  $\times$ .

sione longitudinale rispetto allo spessore e dalla circostanza di venire interrotte, ad intervalli irregolari, da setti di variabile estensione i quali presentano generalmente — per quanto ci è stato possibile osservare — uno spiccato parallelismo con elementi cristallografici. Le seconde sono di entità relativamente maggiore, anche se meno numerose, con contorni meno regolari pur restando orientate parallelamente alle gradinate delle spirali.

#### 4.3. - *L'indagine in microscopia elettronica.*

Le strutture osservate si riducono sostanzialmente ai tre seguenti tipi illustrati dalle fotografie delle figg. 20, 21, 22, 23 e 24.

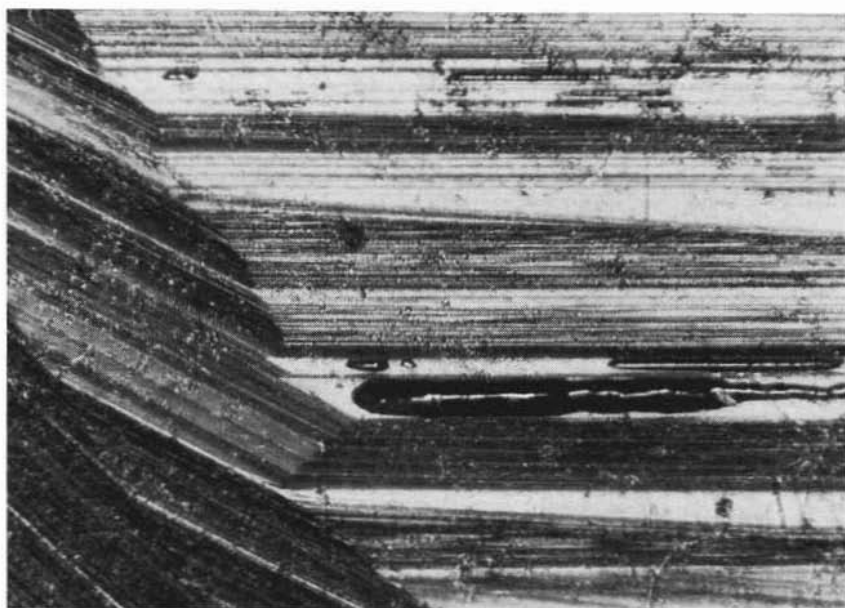


Fig. 17. — Gradini di spirale d'accrescimento con cavità allineate con essi. 210  $\times$ .



Fig. 18. — Cavità come in fig. 17. Si notino al bordo superiore i residui di una cavità preesistente separati da setti isorientati. Setti analoghi, in fase di più o meno avanzata formazione, si notano anche nelle altre cavità. 210  $\times$ .

Il primo tipo è la spirale di accrescimento riportata in fig. 20, osservata sul bordo della faccia di pinacoide del campione n. 2 R. Trattasi di una struttura molto piccola, essendo il suo diametro di  $1.5 \mu\text{m}$  e la larghezza delle spire inferiore a  $3.000 \text{ \AA}$ , mentre l'altezza — stimata — dei gradini non dovrebbe superare i  $200 \text{ \AA}$ .

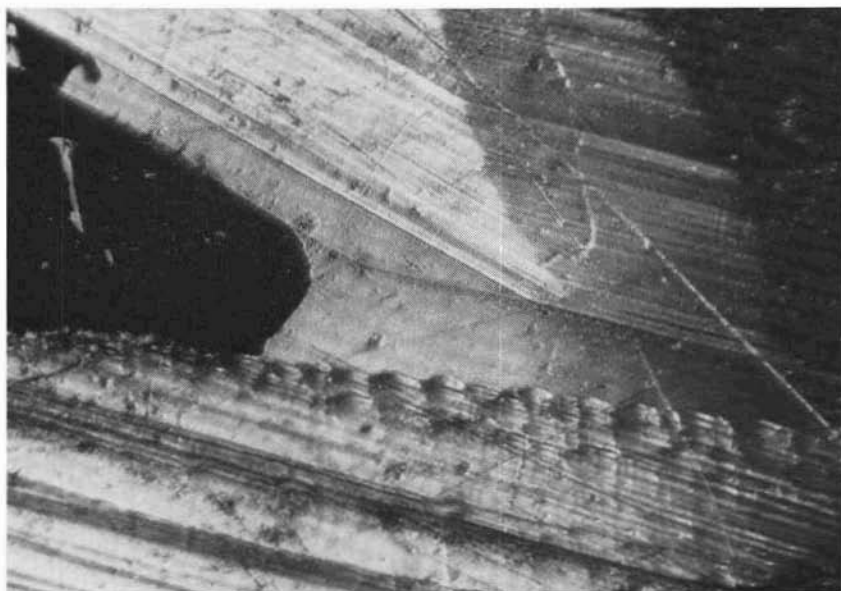


Fig. 19. — Estremo di una cavità lineare coincidente con una deviazione dei gradini della spirale di accrescimento.  $210 \times$ .

Nella fig. 21 si osserva il secondo tipo, costituito da un reticolato di linee aventi andamento rettilineo, molto frequenti su tutte le facce osservate. Le figg. 22 e 23, che costituiscono ingrandimenti a scala via via crescente di un'area di essi, rivelano l'esistenza di zone che si risolvono in placche a struttura reticolare in cui è possibile distinguere elementi di  $200 \text{ \AA}$  di spessore.

Le superficie delimitate dalle citate figure rettilinee sono estremamente lisce.

Infine, in fig. 24 sono chiaramente distinguibili fosse a contorno poligonale, irregolarmente distribuite su una faccia di pinacoide: esse rappresentano il terzo tipo e costituiscono l'analogo in M.E.T. di



Fig. 20. — Micro-spirale di accrescimento di tipo tendente alla forma matematica. 64.350  $\times$ .

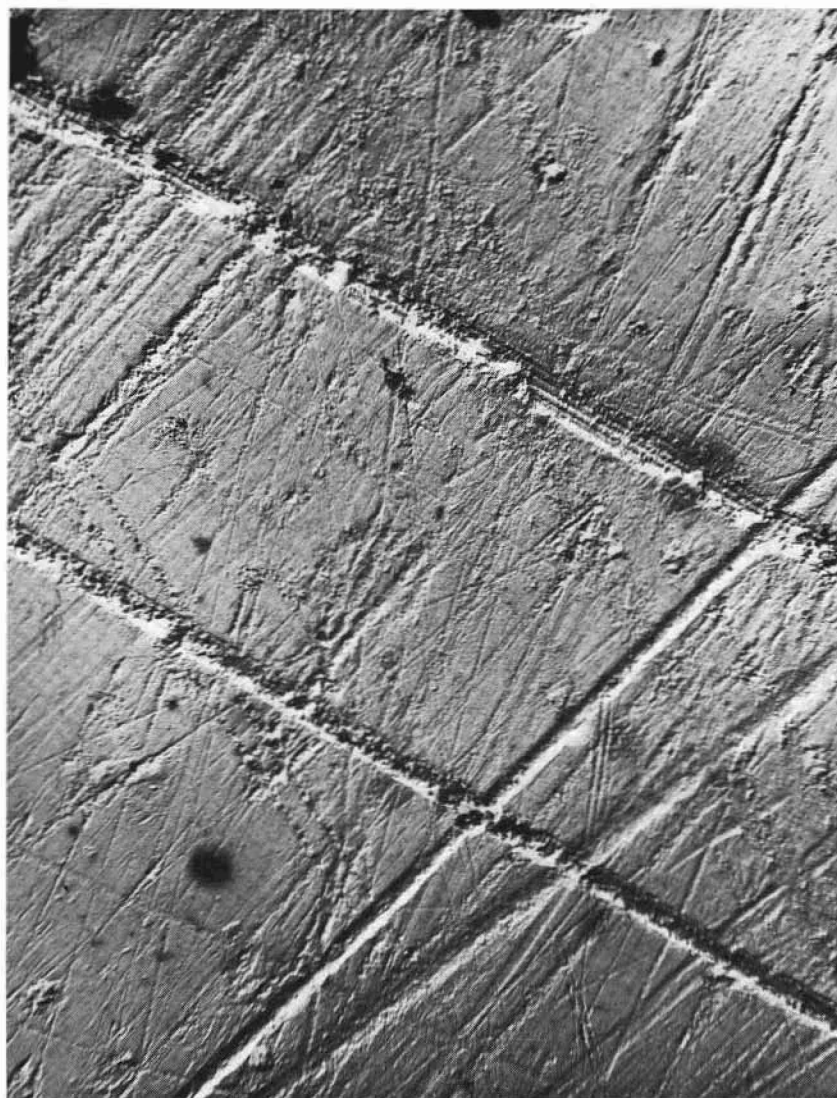


Fig. 21. — Reticolato di fasci di linee variamente orientati. 4.000  $\times$ .

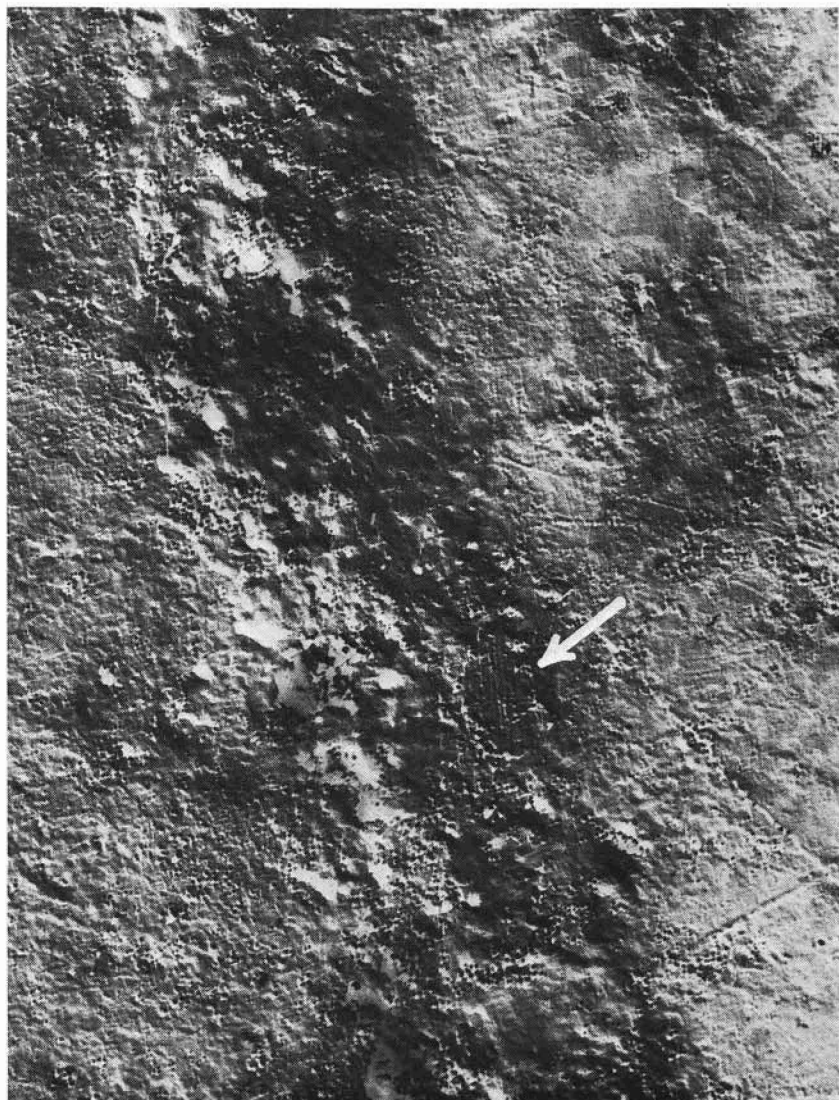


Fig. 22. — Ingrandimento di una delle linee della figura precedente. La freccia indica una placca a struttura reticolare di cui la fig. 23 fornisce l'ingrandimento. 12.800  $\times$ .



Fig. 23. — Particolare della placca indicata con freccia in fig. 22. 147.300  $\times$ .





Fig. 24. — Fosse a contorno poligonale osservate in M.E.T. 29.250  $\times$ .

quanto è visibile con modesti ingrandimenti anche al microscopio ottico e persino ad occhio nudo o con una semplice lente, con la sola differenza che le prime sono prevalentemente prismatiche mentre le altre hanno frequentemente l'aspetto di tronchi di piramide rovesciata.

### 5. - Commenti e conclusioni.

La maggioranza delle superfici cristalline osservate ha rivelato la presenza di strutture di accrescimento, come del resto era logico attendersi dato che i campioni studiati sono tutti ben cristallizzati, e di altre strutture, le une e le altre connesse con l'ambiente in cui i cristalli si sono venuti a trovare nel corso della loro storia.

Secondo KOEHLIN (1922), la fosgenite di Monteponi si sarebbe formata per ossidazione delle lenticole di galena, racchiuse nel calcare cambrico, per effetto dell'acqua di mare proveniente, per infiltrazione, dalla vicina costa mediterranea. Le osservazioni effettuate sui campioni descritti nel presente lavoro, inducono a considerare — alla luce delle teorie proposte per spiegare certe strutture di accrescimento — la possibilità che i cristalli di fosgenite si siano formati direttamente da soluzioni.

Un primo argomento di notevole forza a favore di questa tesi è costituito dall'accertamento della presenza di formazioni dendritiche. Il secondo argomento è costituito dalla presenza di spirali di accrescimento. Ultimo, ma non meno importante, la libera formazione di cristalli di fosgenite su una precedente formazione di cristalli dello stesso minerale (fig. 1).

Le dendriti sono state osservate a livello di microscopia ottica e le spirali con tutte le tecniche usate, da quella di visione diretta a quella ultramicroscopica.

BUCKLEY (1951) ha, come è noto, proposto per l'accrescimento dendritico un'interpretazione che ha ormai ricevuto numerosissime conferme sperimentali: secondo tale Autore, se le superfici cristalline sono del tipo definito in seguito « diffuso » (STANTON 1972) non è necessario — affinché su di esse avvenga deposizione di materia con conseguente accrescimento — che vi esistano « sorgenti » di nucleazione (*kinks*), in quanto sono già abbondantemente presenti i gradini. Poiché quindi non occorre alcuna speciale nucleazione, l'accumulo delle particelle non viene ritardato dalla necessità di attendere che si for-

mino isole di nucleazione o dislocazioni. Conseguentemente può verificarsi un accrescimento estremamente rapido normalmente alla superficie od alle superfici interessate, conducente alla formazione di una struttura ramificata aperta.

Siffatto accrescimento dendritico sarebbe (BUCKLEY 1951, STANTON 1972) favorito tra l'altro dall'esistenza:

a) di un campo di diffusione in seno alla soluzione madre che favorisce il rifornimento di materia alle superfici in corso di accrescimento;

b) elevata sovrassaturazione <sup>(5)</sup> ed elevata concentrazione di equilibrio, le quali danno luogo entrambe ad un elevato tasso di accrescimento e consentono alla superficie in corso di accrescimento di progredire parallelamente a se stessa e di catturare da sè le particelle piuttosto che attendere la loro diffusione verso di essa.

Va ricordato a questo riguardo che BUCKLEY (1953) ritiene che l'accrescimento dendritico costituisca addirittura una delle modalità prevalenti in natura nella formazione dei cristalli, come sarebbe testimoniato dalle cavità, sia superficiali sia interne — osservate peraltro con una certa frequenza anche nel corso del presente studio — che altro non sarebbero se non le lacune residue nel fitto intreccio dei rami dendritici (« dendritic infilling ». BUCKLEY 1951). Le fosse delle figg. 4, 5 e 15 come pure le fosse a contorno poligonale della micrografia elettronica di fig. 24 possono venire ragionevolmente interpretate in questo senso, in accordo anche con la definizione, data dalla KOCH (1929) per forme simili da lei osservate, di strutture di accrescimento, che la suddetta Autrice chiamò « Akzessorien » senza peraltro darne l'interpretazione.

L'esistenza di spirali di accrescimento presuppone, alla luce della teoria di FRANK e delle integrazioni ad opera di CABRERA e BURTON (1951) il concorso di almeno due fattori determinanti:

a) l'esistenza di dislocazioni elicoidali che costituiscono la zona singolare ad alto contenuto energetico su cui si imposta la nucleazione;

---

<sup>(5)</sup> La nucleazione bidimensionale potrebbe avvenire soltanto in condizioni di sovrassaturazione molto elevata, anche più del 25% (BURTON, CABRERA e FRANK 1951).

*b)* condizioni di sovrassaturazione modeste, specialmente — come è naturale — durante la fase finale del processo di deposizione.

Una struttura a spirale nel caso considerato non può aver avuto origine che da una soluzione comunque non necessariamente molto concentrata.

Sono state già descritte, ai paragrafi 4.2 e 4.3 sia le spirali visibili direttamente sia quelle osservate all'ultramicroscopio.

In particolare, le prime presentano il fenomeno della poligonizzazione, con le fronti rettilinee che sono parallele a spigoli sviluppati del cristallo (fig. 6) in accordo con la teoria di HARTMAN-PERDOK (1955), relativa alla corrispondenza esistente tra morfologia del cristallo e legami reticolari individuati dai vettori P.B.C. (Periodic Bond Chain vector) e con le sue implicazioni.

La spirale osservata al M.E.T. ha invece l'andamento pronunciatamente circolare tipico delle spirali matematiche che secondo DEKEYSER e AMELINCKX (1955) sarebbero molto rare.

Se ora si tiene presente, d'accordo con questi Autori che:

*a)* gli ambienti in cui si sarebbero formate le spirali poligonizzate sarebbero stati caratterizzati da temperature inferiori a quelle regnanti negli ambienti in cui si sarebbero formate quelle di tipo matematico;

*b)* conseguentemente, la tendenza ad assumere la forma circolare è tanto più pronunciata quanto minore è il grado di sovrassaturazione;

si può subito concludere che la spirale di fig. 20 si è probabilmente formata da una soluzione relativamente meno concentrata — quindi più prossima alla fase finale del processo — di quelle di figg. 6, 7, 8, 17, 18 e 19 che per converso, sono verosimilmente relative ad una condizione caratterizzata da una sovrassaturazione della soluzione madre molto più elevata e/o da una temperatura notevolmente inferiore.

Alcune considerazioni d'ordine metrico consentono infine di confermare l'ipotesi che i cristalli esaminati abbiano origine da una soluzione madre: l'altezza dei gradini è, per entrambi i tipi di spirale osservati, notevolmente maggiore dell'altezza della maglia del reticolo cristallino (nei casi studiati al M.E.T. essa si può stimare a non meno di 200 Å, mentre (DANA 1960) l'altezza della maglia è di 8 Å circa e

questo è quanto è stato constatato sperimentalmente nella generalità dei casi dei cristalli a reticolo ionico che si sviluppano da una soluzione satura (DEKEYSER e AMELINCKX, 1955).

I due tipi di spirale si differenziano anche per le diverse caratteristiche dei gradini: mentre la spirale documentata in fig. 20 ed osservata al M.E.T. è costituita da un gradino unico, la cui altezza è dunque certamente eguale al vettore di Burgers della dislocazione di origine, le altre sono spirali multiple costituite da gradini multipli e quindi la dislocazione, o meglio il « tubo » di dislocazioni che le ha originate corrisponde a vettori di Burgers di grandezza almeno eguale alla somma delle altezze dei gradini.

Un ulteriore argomento a conferma dell'ipotesi genetica prospettata è costituito dalla fig. 14: essa indica chiaramente l'esistenza, in seno alla soluzione madre, di gradienti di concentrazione e pertanto di correnti da cui si sarebbero originati gli strati di accrescimento i cui contorni sono costituiti da archi approssimativamente concentrici (GALLITELLI, 1970; STANTON, 1972): la direzione del flusso di materia prodotto da tali correnti potrebbe essere testimoniato dai rispettivi raggi.

Del tutto diversa è invece l'interpretazione proponibile per le altre strutture descritte al paragrafo 4. Così, le linee caratterizzanti la struttura di fig. 21 possono venire interpretate come allineamenti di dislocazioni.

Non si può escludere del tutto l'interpretazione di siffatte linee come la manifestazione di scorrimenti nell'ambito del reticolo (slip lines, BARRETT 1950). La regione a struttura reticolare delle figg. 22 e 23 potrebbe venire interpretata come una formazione microdendritica impostata su tali linee oppure come una struttura di accrescimento controllato da particolari isoorientazioni, per nucleazione diretta, in modo analogo a quanto esemplificato da SCHNEIDER (1969) per strutture non molto dissimili.

La cavità risaltante in campo chiaro su un pinacoide di fig. 2 rappresenta probabilmente un esempio di spirale in depressione, anch'essa impostata su una dislocazione. Subordinatamente, potrebbe venire considerata come una lacuna compresa tra impilaggi di strati spessi di accrescimento, analoga, salvo naturalmente che per la forma geometrica del contorno, alle cavità osservate da SUNAGAWA (1962) nell'ematite.

Per quanto riguarda le cavità di figg. 15 e 16 si può soltanto affermare, sia per la regolarità dei loro contorni sia per la loro profon-

dità, che trattasi di lacune di accrescimento: infatti, anche le cavità della fig. 15 a prima vista irregolari, in effetti si sviluppano in modo regolare con una superficie a contorno poliedrico (fig. 3).

Un discorso a parte meritano, infine, le lacune illustrate dalle figg. 17, 18 e 19: esse potrebbero venire attribuite o a momentanee variazioni nel regime della soluzione madre oppure alla presenza di accidenti od ostacoli. Questo problema è, comunque, particolarmente aperto e le nostre interpretazioni sono portate a puro titolo di ipotesi di lavoro.

In conclusione, la presente indagine ha consentito di interpretare — alla luce delle teorie sull'accrescimento dei solidi cristallini — le strutture superficiali dei cristalli di fosgenite esaminati e di formulare l'ipotesi che la genesi di questi ultimi non sia in linea di massima attribuibile alla trasformazione in situ di masse preesistenti di galena ma che almeno nel caso di Monteponi essi abbiano avuto una vicenda propria, più complessa, formandosi da una soluzione madre contenente gli elementi costitutivi. Essa ha inoltre consentito di confermare, anche nel caso dei cristalli di fosgenite, la frequente ricorrenza di dislocazioni già osservata in molte varietà di cristalli naturali.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) AMELINCKX S. et DEKEYSER W. (1955) - *Les Dislocations et la Croissance des Cristaux*. Masson & C.ie, Paris, 184 p.
- (2) ANDERS W. (1920) - *Studien über chemische Wirkungen am Kristallen*. Berichte über die Verhandlungen Math.-Phys. Klasse, 72.
- (3) BARRETT C. S. (1952) - *Structure of Metals*. McGraw-Hill, New York, 661 p.
- (4) BUCKLEY H. E. (1951) - *Crystal Growth*. John Wiley & Sons, New York, 571 p.
- (5) BUCKLEY H. E. (1955) - *Some Remarks on Facts and Theories of Crystal Growth*. In «Structure and Properties of Solid Surfaces». Edited by R. Gomer and C. S. Smith, University of Chicago Press, 271-317.
- (6) BURTON W. K., CABRERA N. and FRANK F. C. (1951) - *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surface*. Phil. Trans. Roy. Soc., 243, 299.
- (7) DANA J. D. & DANA E. S. (1960) - *The System of Mineralogy*. Vol. II. 7th Edition. John Wiley & Sons, New York, 1124 p.
- (8) GALLITELLI P. (1970) - *Elementi di Mineralogia*. Nistri-Lischi Editori. Pisa, 746 p.

- (9) GOLDSCHMIDT V. (1893) - *Phosgenit von Monteponi*. Zeitschr. Krist. Min., 21, 321-328.
- (10) HARTMAN P. and PERDOK W. G. (1955) - *On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals*. Acta Cryst. 8, 49.
- (11) KOCH G. (1929) - *Phosgenit von Monteponi (Sardinien)*. Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Beilage Band, 59, 97-136.
- (12) KOEHLIN (1922) - *Tschermak's Min.-petr. Mitt.*, 35, Anhang p. 33. (Citato da (11)).
- (13) RODOLICO F. (1928) - *Appunti sulla fosgenite di Monteponi*. Atti R. Acc. Naz. Lincei, 325, sez. VI, v. VIII, 171-174.
- (14) SCHNEIDER H. G. (1969) - *Epitaxie, Endotaxie*. Veb Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig, 225 p.
- (15) STANTON R. L. (1972) - *Ore Petrology*. McGraw-Hill, New York, 713 p.
- (16) SUNAGAWA I. (1962) - *Mechanism of Growth of Hematite*. The American Mineralogist, 47, 1139-1155.