

# CRISTALLOCHIMICA

**Relazioni fra  
composizione chimica  
e struttura dei minerali**

La cristallografia è una tipica scienza interdisciplinare che si occupa della relazione delle proprietà e della struttura di un cristallo con la sua composizione chimica, espressa dalla natura degli atomi e degli ioni in esso presenti, dal tipo di legami che vi si stabiliscono e dalle configurazioni strutturali che si realizzano.

Per determinate condizioni chimico-fisiche ambientali ( $\mu$ , P, T) la struttura più stabile di un certo insieme di atomi è quella a cui compete il valore minimo di **ENERGIA LIBERA G**

$$G = H(\text{entalpia}) - TS(\text{temperatura} \times \text{entropia})$$

Se variano le condizioni ambientali, possono invertirsi i rapporti di stabilità tra differenti configurazioni atomiche ed aversi **FENOMENI DI POLIMORFISMO**.

Dal momento in cui un minerale cristallizza (da un magma, da una soluzione idrotermale ecc.), esso è soggetto a cambiamenti sia chimici che fisici.

**Uno degli argomenti fondamentali della mineralogia riguarda il grado e il modo con cui i minerali rispondono a tali cambiamenti, adattando la loro struttura e/o la loro composizione al nuovo ambiente.**

Questi adattamenti possono essere piccoli cambiamenti nelle lunghezze o negli angoli di legame o maggiori trasformazioni strutturali; essi possono comportare piccoli cambiamenti chimici su scala atomica (difetti puntuali) o vere e proprie reazioni con formazione di nuove specie.

Tutti questi processi, comunque, hanno un obiettivo comune: **LA DIMINUIZIONE DELL'ENERGIA LIBERA DEL SISTEMA MINERALE SOTTO LE NUOVE CONDIZIONI AMBIENTALI.**

La termodinamica tratta degli stati iniziali e finali dei processi mineralogici, e non dei meccanismi di trasformazione tra uno stato e l'altro.

La termodinamica descrive il comportamento ideale ed assume che i minerali siano in equilibrio con l'intorno. Non vi è però nessuna garanzia che nella realtà tale equilibrio si realizzi.

Es. se si ha una velocità di raffreddamento superiore alla velocità intrinseca del processo; il minerale in tali condizioni non è in grado di adattare la propria struttura al cambiamento di T e quindi si hanno forti deviazioni dalle condizioni di equilibrio.



**Il comportamento REALE dei minerali in fase di trasformazione è fortemente determinato dalla velocità dei processi, cioè da **FATTORI CINETICI****

**POLIMORFISMO**

**Il polimorfismo è il fenomeno a seguito del quale una sostanza di composizione chimica costante può cristallizzare con strutture diverse.**

### ***Chimica costante — Strutture diverse***

**Cambiando le condizioni fisiche, un minerale tende a modificare la sua struttura, minimizzando la sua energia libera.**

**Ogni polimorfo ha un suo campo di stabilità termodinamico definito da **T, P**.**

**Le trasformazioni polimorfe sono esempi di TRASFORMAZIONI ISOCHIMICHE, cioè avvengono con conservazione della composizione chimica.**

## Diagramma di stato senza trasformazioni polimorfe

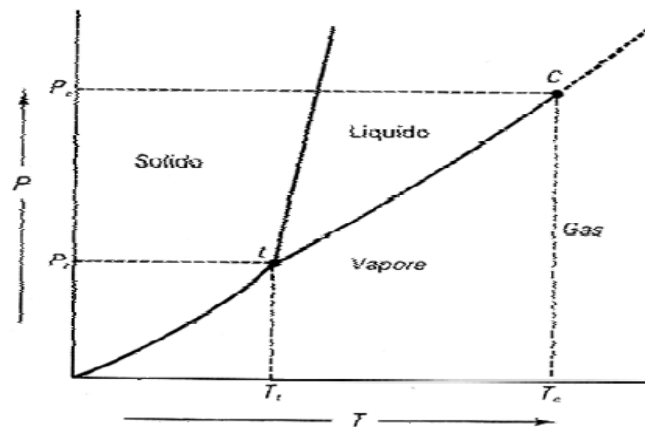


Fig. 2.1. Diagramma  $P/T$  di un composto chimico.  $C$  è il punto critico,  $t$  il punto triplo.

### Regola delle fasi:

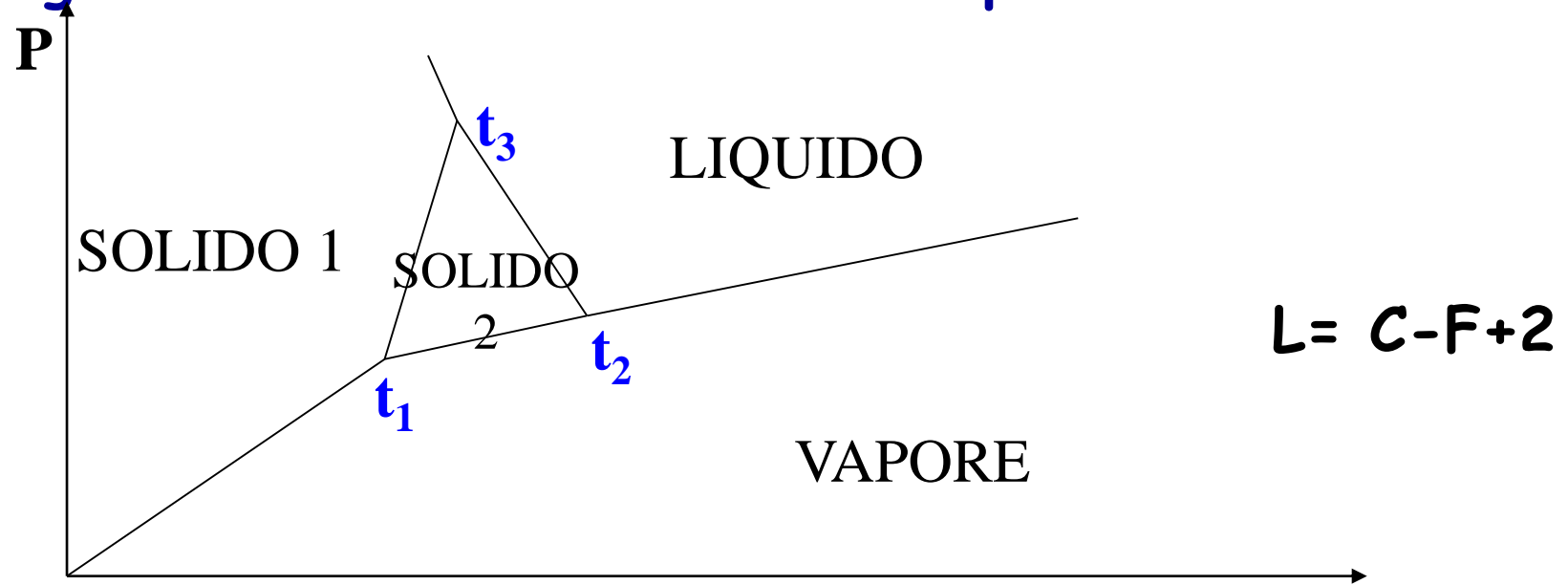
$$F + L = C + 2$$

F: fasi

L: gradi di libertà

C: n° componenti

# Diagramma di fase con transizioni polimorfe



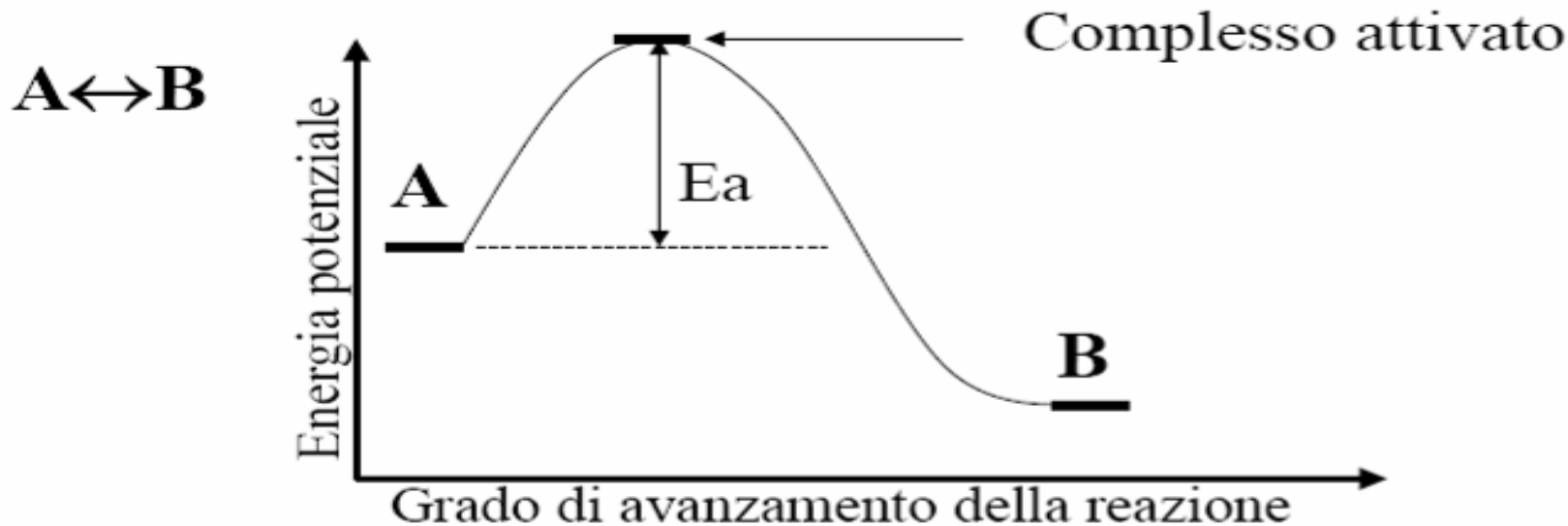
2 fasi solide, 1 fase liquida, 1 fase vapore, 3 punti tripli ( $t_1$ ,  $t_2$ ,  $t_3$ ). **T**

Per ogni coppia di valori P/T, una sola fase è più stabile di tutte le altre possibili: questa è la fase in cui un eventuale altro polimorfo tende a trasformarsi. Nei punti tripli dove sono stabili 3 fasi  $L=0$ , lungo le curve di separazione fra due campi dove sono stabili due fasi  $L=1$ , mentre nei campi dove è stabile una sola fase  $L=2$ .



# DINAMICA DEL POLIMORFISMO

Le trasformazioni polimorfe sono governate, oltre che da aspetti termodinamici, anche da aspetti **cinetici**: affinché una trasformazione avvenga è necessaria una certa ENERGIA DI ATTIVAZIONE, che è tanto maggiore quanto più sono diverse le due strutture.



La velocità di reazione dipende dall'altezza della barriera di attivazione  $E_a$ , quindi le reazioni tra fasi simili implicanti ad es, solo trasformazioni distorsive, avvengono ad alta velocità e relativamente basse T.

Le trasformazioni ricostruttive possono avvenire invece solo ad alte T e a volte con tempi geologici.

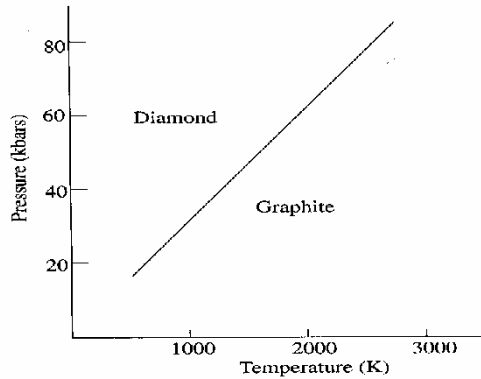


Figure 8.9. The stability fields of diamond and graphite as a function of temperature and pressure.

Dal punto di vista termodinamico, a  $P_{\text{amb}}$  il diamante dovrebbe trasformarsi in grafite, ma, per motivi cinetici, persiste come fase metastabile nel campo di stabilità termodinamica della grafite.

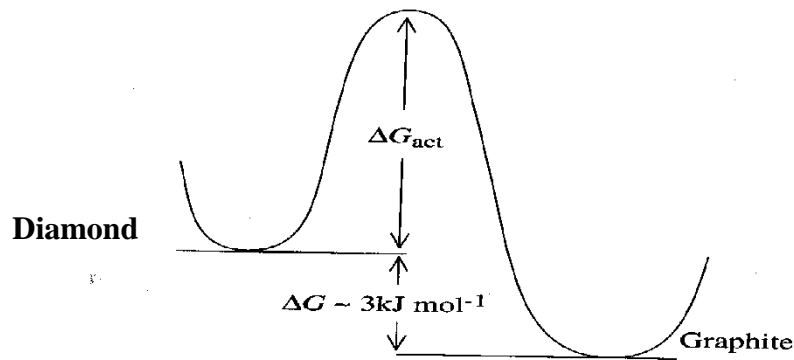


Figure 8.10. Diamonds do not transform to graphite at room temperature because although graphite is thermodynamically stable there is a large activation energy barrier  $\Delta G_{\text{act}}$  for the transformation.

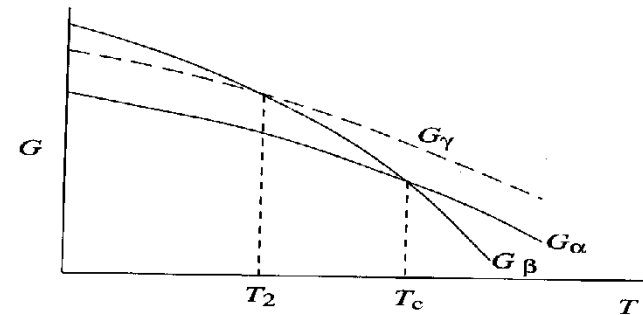
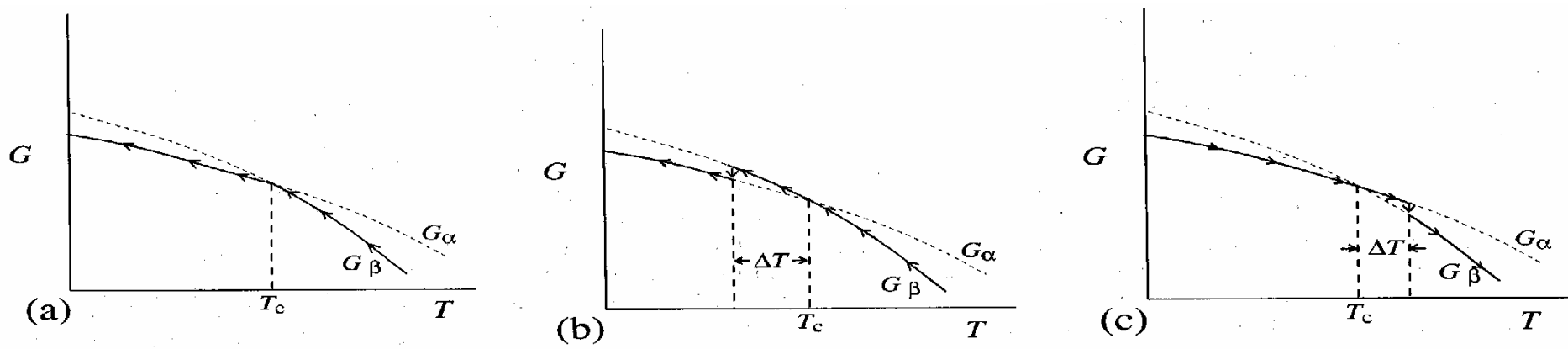


Figure 8.11. Free energy curves for three phases  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  as a function of temperature. Only  $\alpha$  and  $\beta$  have stability fields, below and above the equilibrium temperature  $T_c$ . Although  $\gamma$  does not have a stability field a transformation from  $\beta$  to  $\gamma$  at the metastable equilibrium temperature  $T_2$  is possible on cooling if the transformation to the stable  $\alpha$  phase is impeded.



- a) Le curve di energia libera delle fasi  $\alpha$  e  $\beta$  si incontrano alla temperatura di equilibrio  $T_c$ . La linea continua mostra il cammino di raffreddamento all'equilibrio con la trasformazione da  $\beta$  ad  $\alpha$  alla temperatura  $T_c$ . Lo stesso cammino dovrebbe venire seguito al contrario in fase di riscaldamento di  $\alpha$ .
- b) e c) Nella pratica la trasformazione inversa da  $\alpha$  a  $\beta$  non seguirà lo stesso cammino, ma avverrà ad una  $T$  superiore a  $T_c$  ( $\alpha$  persisterà come fase metastabile nel campo di  $\beta$ , per un certo intervallo di  $T$ ) (c). Anche in raffreddamento la  $T_c$  può essere superata (b) e la fase  $\beta$  restare come metastabile nel campo di  $\alpha$ , per un certo intervallo di  $T$ .

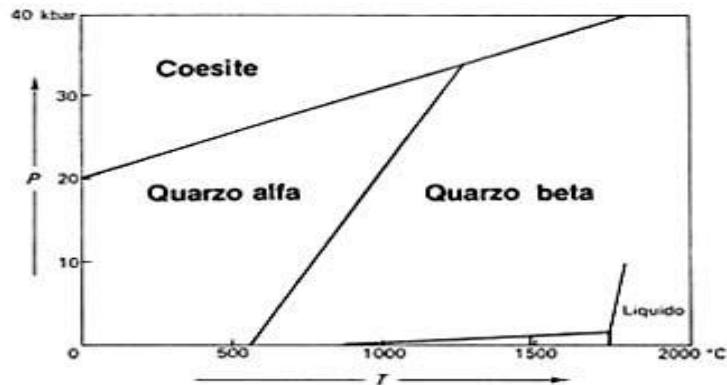
# CLASSIFICAZIONE DEL POLIMORFISMO IN BASE AL MECCANISMO DELLA TRASFORMAZIONE

- 1- POLIMORFISMO DISTORSIVO (O DISPLACIVO)
- 2- POLIMORFISMO RICOSTRUTTIVO
- 3- POLIMORFISMO ORDINE-DISORDINE
- 4- POLITIPIA
- 5- ALLOTROPIA

# POLIMORFISMO DISTORSIVO

La trasformazione da una modificazione all'altra avviene senza cambiamento del numero di atomi primi vicini e senza rottura di legami, ma solo con una distorsione degli angoli di legame.

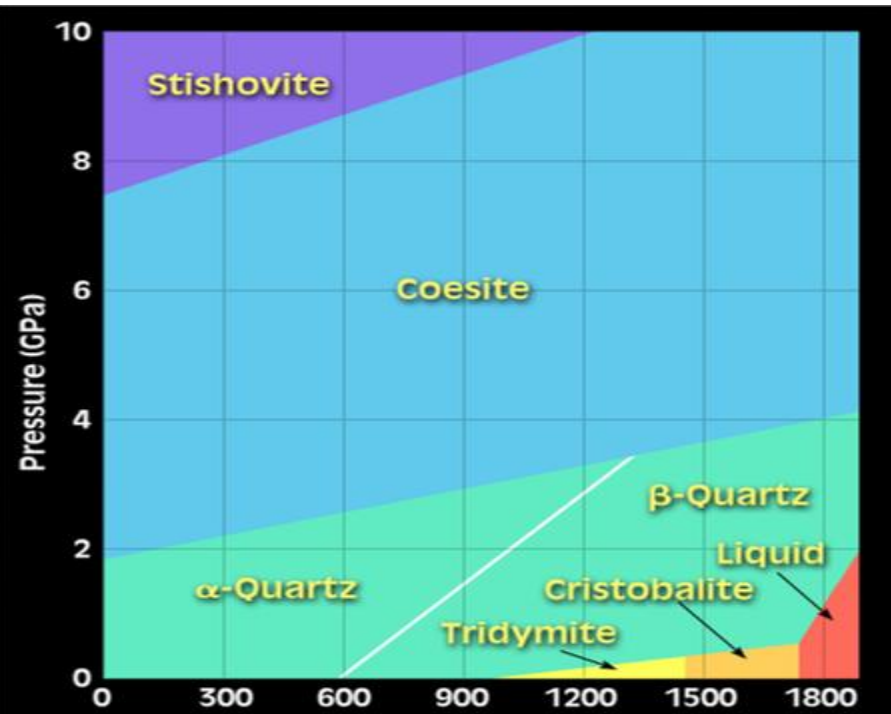
- Basso assorbimento di energia
- Alta velocità di reazione
- Stretto intervallo di temperatura



Es.                      Quarzo  $\alpha$                       573°C                      Quarzo  $\beta$

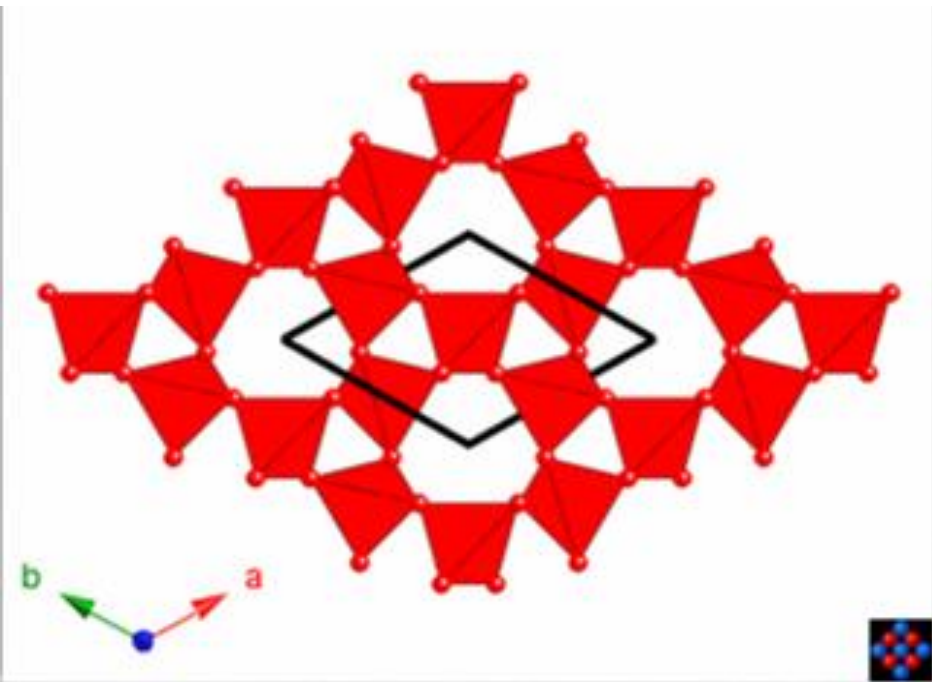
g.s P3<sub>1</sub>21 (trigonale)  $\longleftrightarrow$  g.s P6<sub>2</sub>22 (esagonale)

# Diagramma di fase P-T per i polimorfi di $\text{SiO}_2$



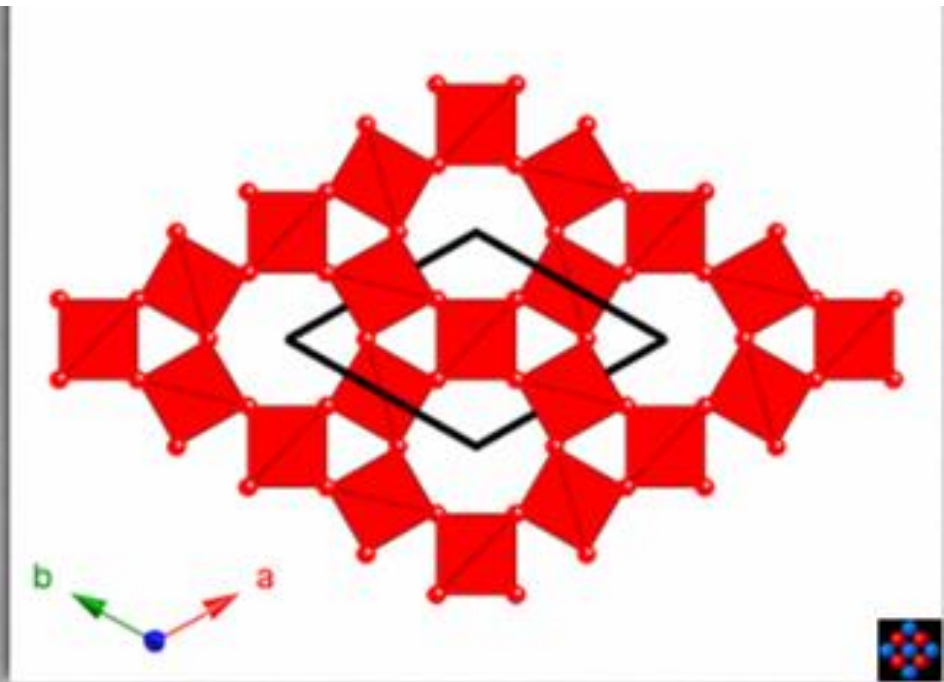
Il quarzo  $\alpha$  è la forma stabile della silice sulla crosta terrestre. All'aumentare della T, il quarzo  $\alpha$  si converte in quarzo  $\beta$ , che a sua volta si trasforma in tridimite, poi in cristobalite e infine fonde formando un liquido. All'aumentare della P, il quarzo  $\alpha$  si trasforma in coesite e poi in stishovite.

Nella stishovite il Si è coordinato 6 e non 4 come in tutte le altre fasi della silice.



$\alpha$ -quartz

g.s  $P3_121$



$\beta$ -quartz

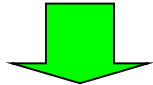
g.s  $P6_222$



# POLIMORFISMO RICOSTRUTTIVO

Il passaggio da un polimorfo ad un altro richiede almeno due stadi:

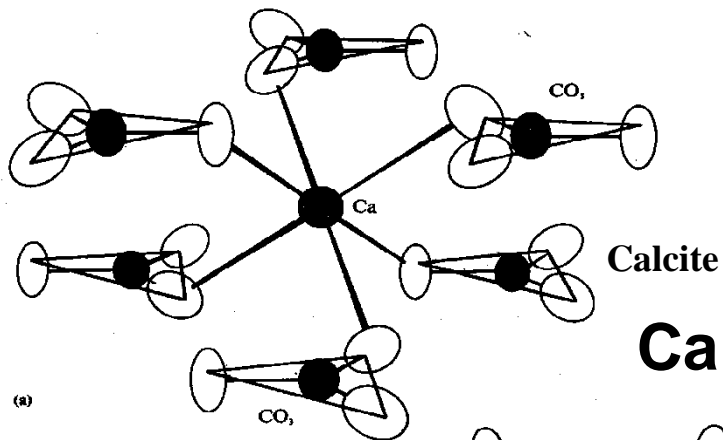
- a) Rottura di un certo numero di legami
- b) Diffusione allo stato solido degli atomi e loro riorganizzazione secondo un nuovo motivo strutturale (attorno ad un determinato ione può cambiare o solo la coordinazione secondaria o addirittura quella primaria)



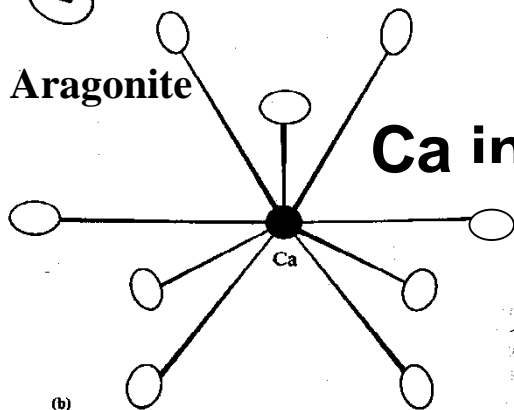
- **Notevole dispendio di energia**
- **Bassa velocità di reazione**
- **Vasto intervallo di temperatura**
- **Frequente irreversibilità**

# Esempi di polimorfismo ricostruttivo

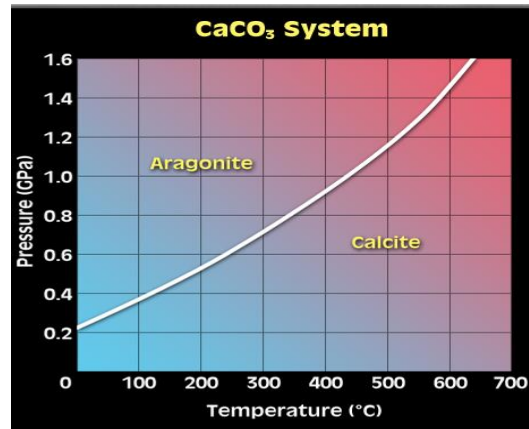
## Calcite-Aragonite ( $\text{CaCO}_3$ )



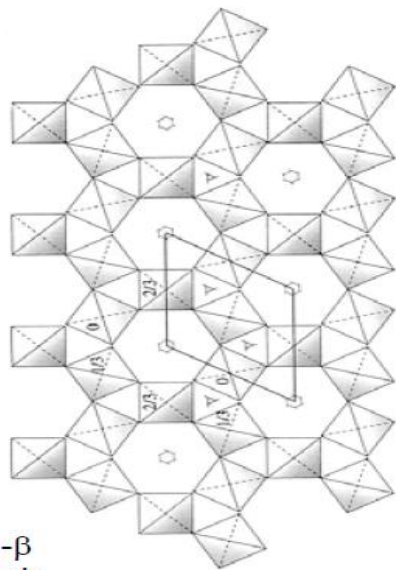
**Ca in coordinazione 6**



**Ca in coordinazione 9**



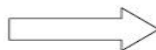
## Polimorfismo ricostruttivo



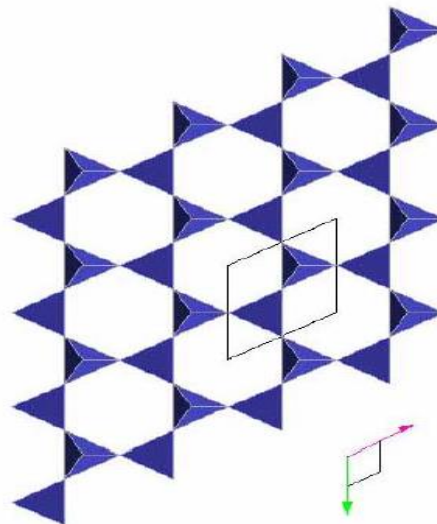
Quarzo- $\beta$   
esagonale  
P 6<sub>2</sub> 2 2

aumento di T

t. ricostruttiva

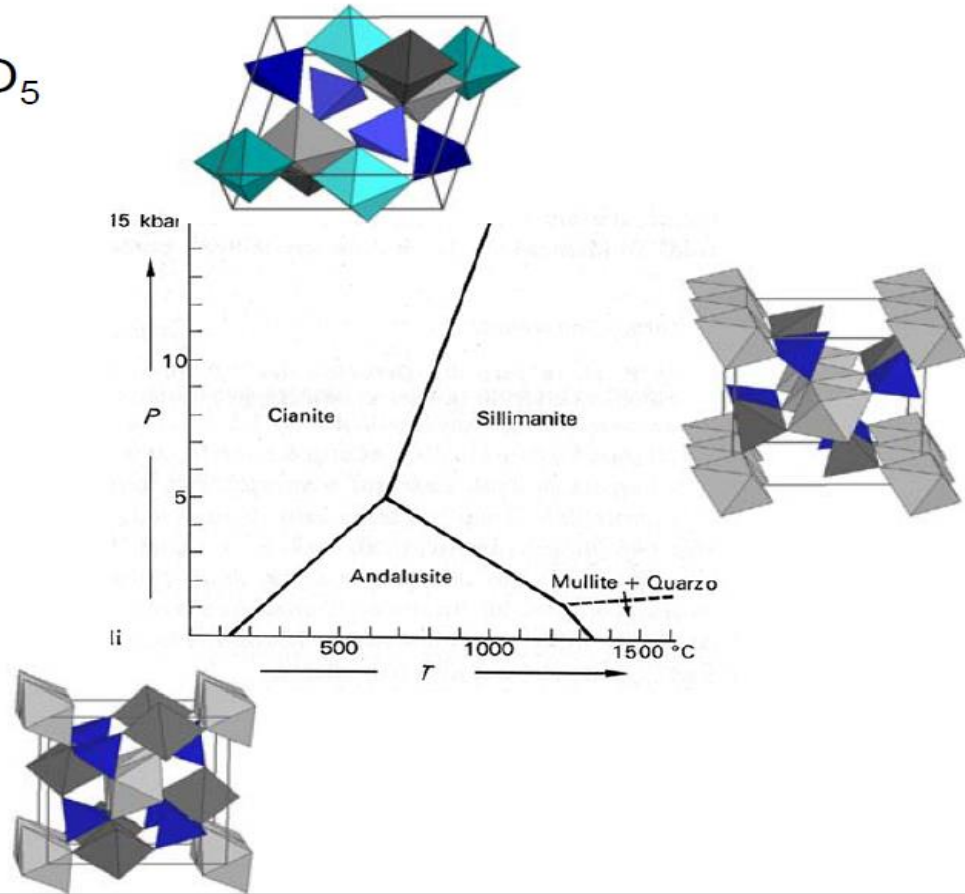
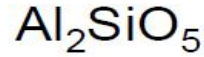


avverrà dopo  
un certo  $\Delta T$



Tridimite  $\beta$   
P 6<sub>3</sub>/m m c

Nei tre polimorfi il Si è sempre tetraedrico e uno dei due Al è ottaedrico. Il secondo Al ha coordinazione diversa a seconda del polimorfo: nella cianite è coordinato 6, nell'andalusite 5 e nella sillimanite 4.



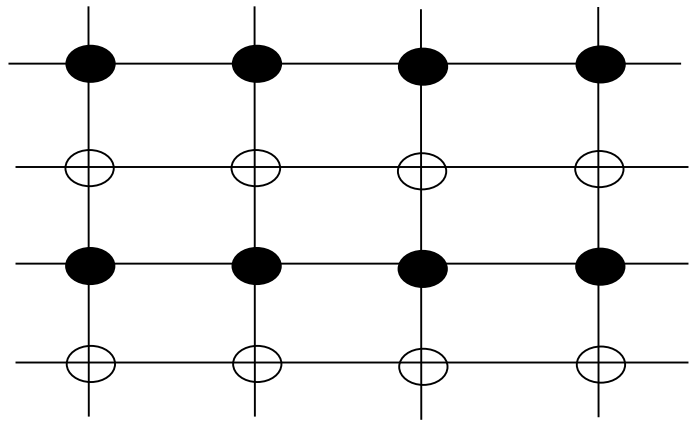
*Polimorfismo ricostruttivo*

# **POLIMORFISMO ORDINE – DISORDINE**

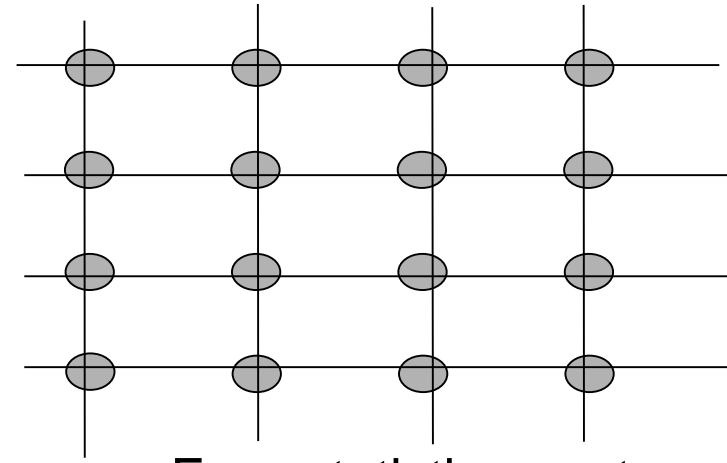
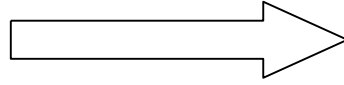
**Si verifica tra fasi con distribuzione ordinata o disordinata di cationi di raggio ionico e carica simili in una serie di posizioni cristallografiche.**

**In quella disordinata esiste una serie di posizioni cristallograficamente equivalenti (equivalenti per simmetria) che sono occupate statisticamente da due ioni simili per raggio e carica.**

**Nella forma ordinata i due ioni sono distribuiti non più statisticamente, ma secondo una determinata regola e le due posizioni cristallografiche, di conseguenza, non sono più equivalenti per simmetria.**



Fase ordinata



Fase statisticamente  
disordinata


Esempio: distribuzione di Si e Al nei siti tetraedrici degli  
allumino-silicati

atomo “nero” = Si, atomo “bianco” = Al

**LA FASE ORDINATA HA SEMPRE  
SIMMETRIA INFERIORE A QUELLA  
DISORDINATA**

**LA FASE ORDINATA E' IN GENERE STABILE  
A BASSA TEMPERATURA**

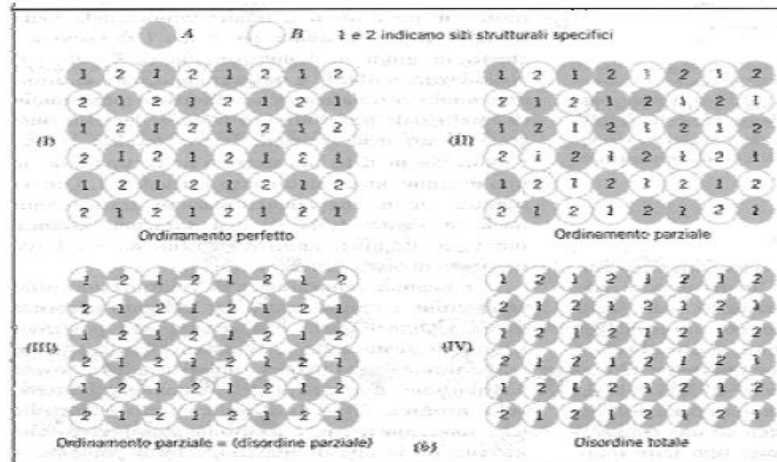
Esempio: Feldspato potassico  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$

Sanidino AT (g.s. C2/m)  Microclino BT (C-1)

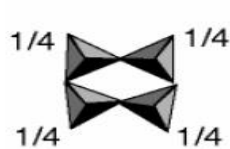
Polimorfo disordinato

Polimorfo ordinato

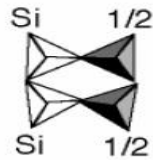
## Polimorfismo ordine-disordine (OD)



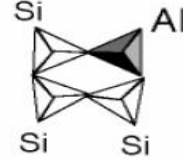
order-disorder



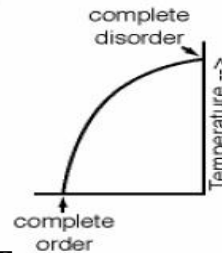
Sanidino M



Ortoclasio M



Microclino T





# Ordine - Disordine

## Applicazioni

Noto il tipo di ordine-disordine è possibile risalire alle condizioni di cristallizzazione  $\Longrightarrow$  **Cinetica di raffreddamento della roccia ospite**

- Fe/Mg in ortopirosseno
- Fe/Mg in augite
- Fe/Mg in spinello
- Al,Mg e Na,Ca in onfacite  $\rightarrow T$  di equilibrio (+ microstrutture, domini di antifase)

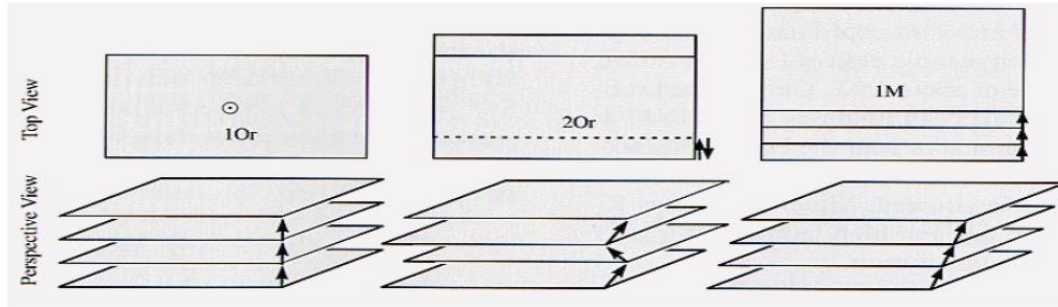
*Il grado di disordine è funzione della temperatura, in modo che ad una determinata temperatura corrisponda un determinato grado d'ordine*

# POLITIPIA

**Fenomeno per cui una sostanza può cristallizzare in un certo numero di modificazioni strutturali diverse, tutte costituite da strati atomici ISOSTRUTTURALI, PARALLELI ed EQUIDISTANTI, ma DIVERSAMENTE RUOTATI o TRASLATI l'uno rispetto all'altro.**

Le celle elementari dei politipi avranno due vettori uguali (paralleli agli strati) mentre il terzo vettore può essere variabile nei vari politipi in direzione e modulo → diversa cella e simmetria.

## Politipismo



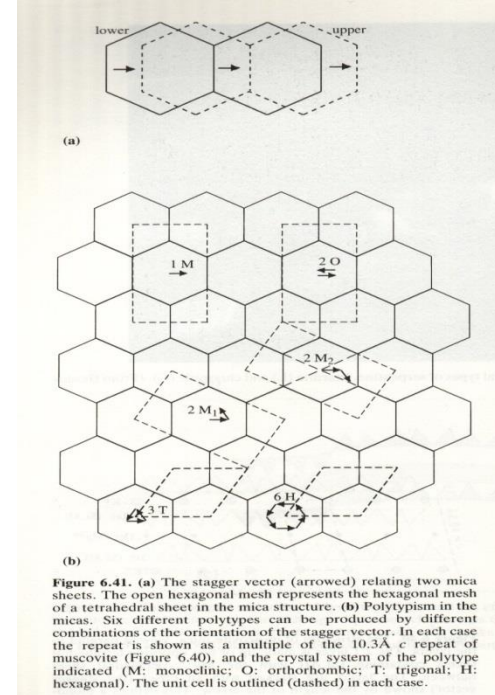
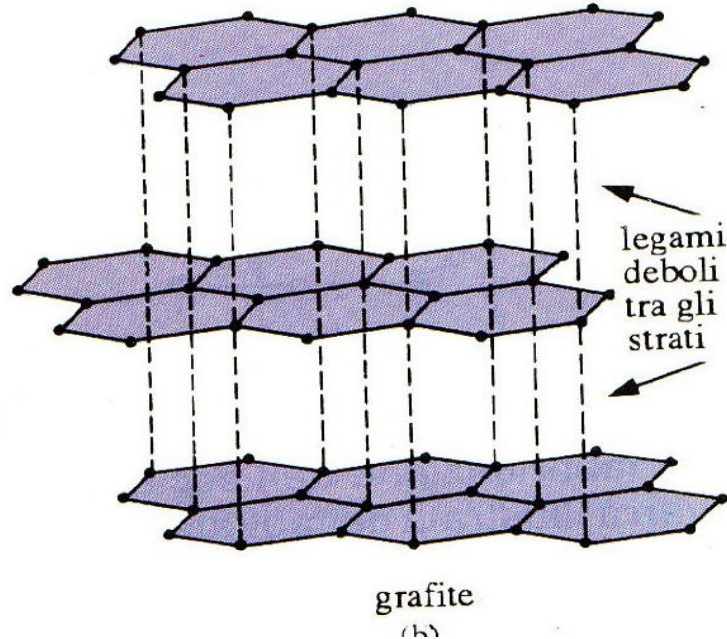
Or : ortorombico

M : monoclino

# ESEMPI di politipismo

## Fillosilicati

In questi minerali i legami interstrato (es. legami di Van der Waals) sono più deboli di quelli tra gli atomi all'interno dello strato



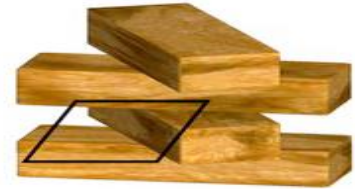
# POLITIPPI DELLE MICHE



Politipo 1M



Politipo 2O



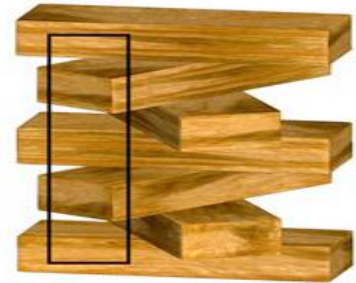
Politipo 2M<sub>1</sub>



Politipo 2M<sub>2</sub>



Politipo 3H



Politipo 6H

Nomenclatura dei politipi: numero = numero di strati diversi;  
Lettera = simmetria, iniziale del sistema cristallino.

# ALLOTROPIA

Se la sostanza che dà origine a cristalli diversi è un elemento allo stato non combinato, si parla più correttamente di **ALLOTROPIA**, cioè di polimorfismo per cambiamento di legame chimico.

## Esempi

**C diamante** (cubico a facce centrate) C ibridizzato  $sp^3$ , N.C. 4

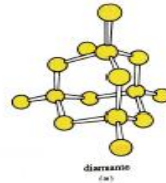
**C grafite** (struttura a strati) C ibridizzato  $sp^2$ , N.C. 3

**Stagno grigio** (covalente)

**Stagno bianco** (metallico)



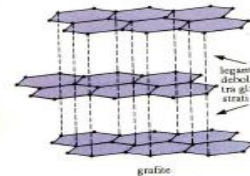
Diamante



diamante  
(c)



Grafite



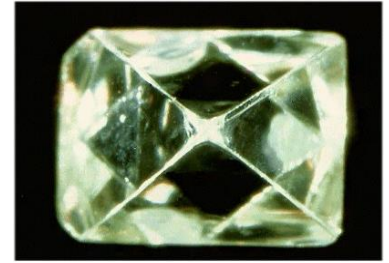
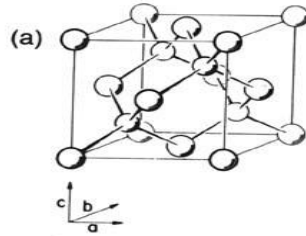
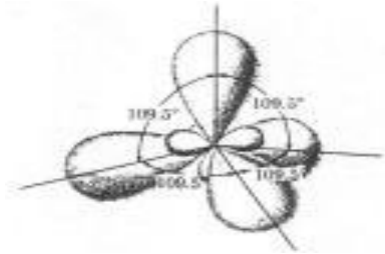
grafite  
(c)



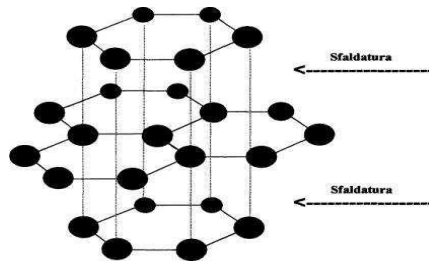
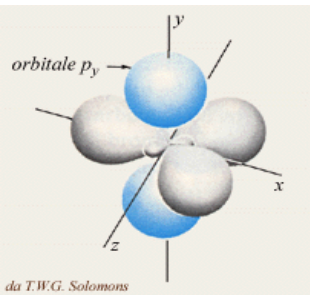
*Pressione e temperatura determinano le condizioni di stabilità di una fase o dell'altra.*

# Diamante e grafite

**Diamante** atomi di C ibridizzati  $sp^3$  legati fra loro a formare una impalcatura tridimensionale ➡ struttura cubica, elevatissima durezza.



**Grafite** atomi di C ibridizzati  $sp^2$  legati a formare strati ad anelli esagonali legati fra loro da deboli legami  $\pi$  ➡ struttura esagonale, facile sfaldabilità, conducibilità elettrica, colore nero.



# ISOMORFISMO



**Due composti isostrutturali possono presentare il fenomeno dell'ISOMORFISMO, cioè possono cristallizzare dando relazioni di miscibilità allo stato solido, così da formare **SERIE ISOMORFE**, o SOLUZIONI SOLIDE, di cui essi costituiscono gli end-members.**

***Struttura uguale — Chimismo diverso***

**La formazione di soluzioni solide deriva dall'estensione di un fenomeno molto comune nei minerali: la **vicarianza**.**

**VICARIANZA = possibilità di un atomo di sostituirne un altro di specie diversa, provocando un difetto puntuale sostituzionale che, ripetuto per simmetria, arriva a modificare la composizione chimica della struttura nel suo insieme.**

**VICARIANZA  $\Rightarrow$  DIFETTO CHIMICO**



**RIPETIZIONE REGOLARE DEL DIFETTO  $\Rightarrow$  ISOMORFISMO**

**La possibilità di vicarianza dipende dai seguenti fattori:**

- 1. natura della struttura in cui si realizza la soluzione solida**
- 2. corrispondenza dei raggi ionici**
- 3. mantenimento della elettro-neutralità**
- 4. temperatura di formazione della soluzione solida**

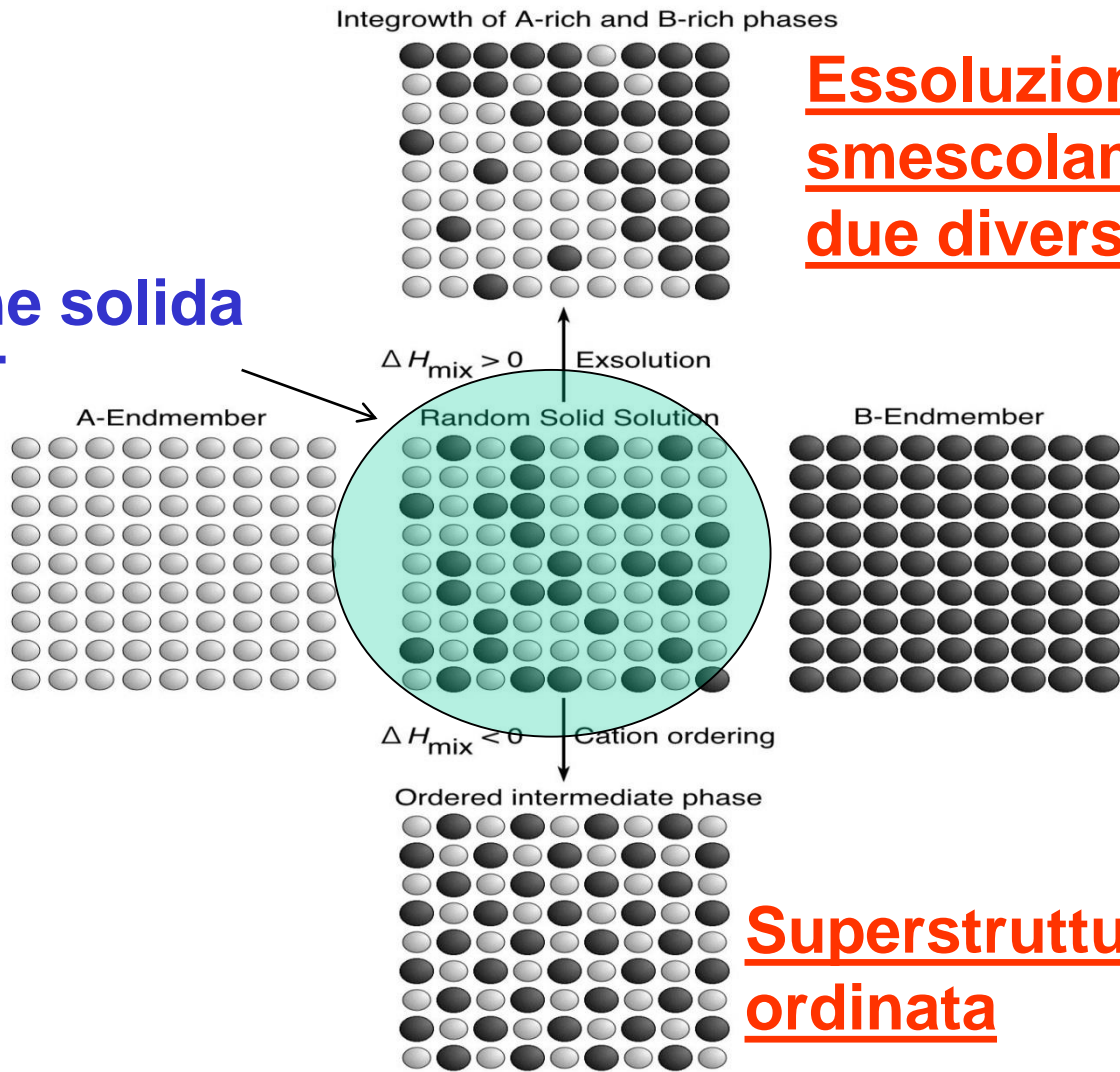
# **Effetto della temperatura sulle soluzioni solide**

**La temperatura e le vibrazioni termiche degli atomi favoriscono la vicarianza e la distribuzione statistica di cationi diversi nello stesso sito cristallografico.**

**Il disordine nella distribuzione cationica all'interno di una soluzione solida può diminuire con l'abbassarsi della  $T$  in due modi:**

- Gli atomi possono ordinarsi in “superstrutture”**
- Due fasi di diversa composizione possono “essolvere” separandosi e formando un sistema eterogeneo a più fasi.**

**soluzione solida  
ad alta T**

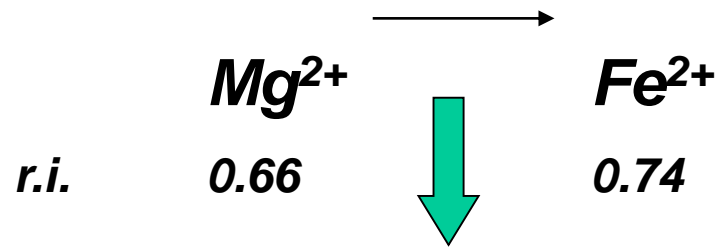


**Essoluzione o  
smescolamento di  
due diverse fasi**

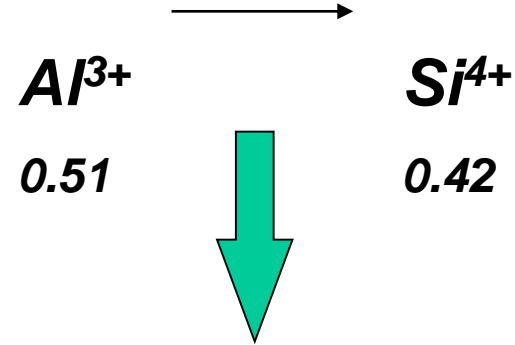
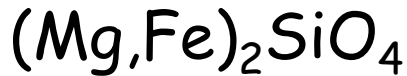
**bassa T**

**Superstruttura  
ordinata**

Esempi molto comuni di sostituzioni isomorfe nei minerali sono i seguenti:



OLIVINE



In questo caso è necessaria un'altra sostituzione accoppiata (es.  $Ca^{2+}$   $Na^+$ ) per mantenere l'elettroneutralità, come accade nei PLAGIOCLASI (endmembers:  $NaAlSi_3O_8$ ,  $CaAl_2Si_2O_8$ )

# Solubilità allo stato solido in diverse soluzioni solide minerali



Molto limitata



Limitata



Molto estesa

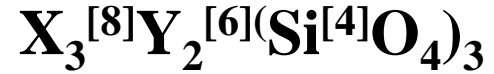
Grandi differenze di raggio ionico ( $\text{Ca} \sim 1 \text{ \AA}$ ,  $\text{Mg} \sim 0.66 \text{ \AA}$ ) possono essere meglio tollerate da una struttura complessa, la cui geometria non sia troppo rigida e che possa assorbire gli stiramenti strutturali generati dalle dimensioni molto diverse dei cationi vicarianti.

Tali sistemi sono caratterizzati dal fatto che gli ioni vicarianti occupano una frazione piccola del volume totale della struttura.

# Isomorfismo - Soluzioni Solide

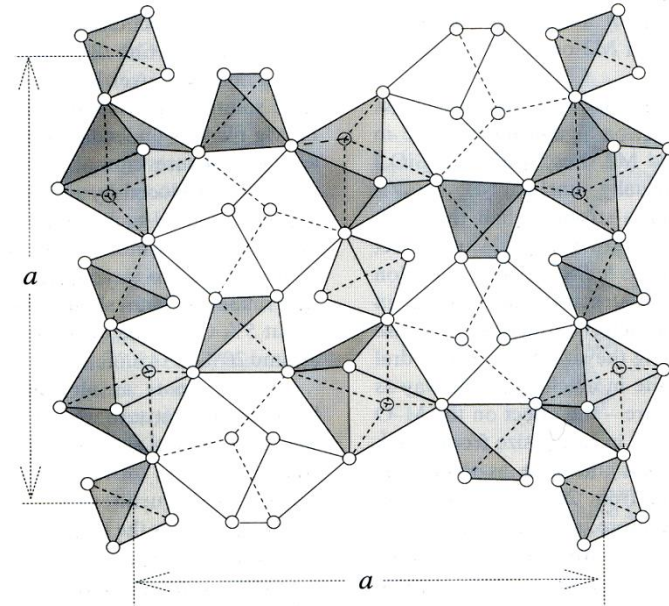
## esempio: GRANATI

Vicarianza solo all'interno delle due serie dette piralspiti e ugranditi



<b>piralspiti:</b>	piropo	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	$a_0 = 11.46 \text{ \AA}$
	almandino	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	11.53
	spessartina	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	11.62

<b>ugranditi:</b>	uvarovite	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	11.99
	grossularia	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	11.85
	andradite	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$	12.06



Al centro dei tetraedri sta il silicio, al centro degli ottaedri possono stare  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , al centro dei cubi  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ . Tuttavia lo ione  $Ca^{2+}$  ha un raggio decisamente maggiore di  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  e perciò non è vicariante con loro in questo sito.



Su questa linea possiamo rappresentare qualunque minerale o miscela meccanica derivata dai due componenti estremi (end-members) periclasio e quarzo.

Le regioni A, B, C corrispondono a zone composizionali per le quali non esistono minerali omogenei stabili, cioè a **LACUNE DI MISCIBILITA'**. Infatti queste 4 fasi hanno strutture diverse quindi **NO ISOMORFISMO**.



Le lacune di miscibilità si formano quando non esiste nessun arrangiamento ordinato e simmetrico di atomi che sia termodinamicamente più stabile della **miscela meccanica** dei due end-members separati.

Supponiamo di miscelare ossido di Mg e Si con una composizione interna alla regione C e di portarla in condizioni di reazione: il prodotto non sarà un solo minerale omogeneo, ma un miscuglio di enstatite e quarzo in opportune proporzioni.

# **Classificazione dei vari tipi di isomorfismo con formazione di miscele binarie (soluzioni solide)**

**I° specie:** componenti miscibili con formula chimica simile, ugual numero di atomi, valenza uguale e raggi ionici simili fra i cationi che si sostituiscono.

Es:  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ -  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (stabile a tutte le T) - Olivina  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$   
 $\text{NaCl-KCl}$  (stabile ad alta T)

**II° specie:** ioni vicarianti con raggio ionico vicino, ma cariche diverse (di 1 o eccezionalmente di 2 unità); l'elettroneutralità è mantenuta con una seconda sostituzione accoppiata.

Es:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$   
(feldspato sodico - feldspato calcico = plagioclasì)

**III° specie:** l'aumento o la diminuzione di carica che si ha in una posizione reticolare viene compensata dalla contemporanea sostituzione di uno ione di carica opposta.

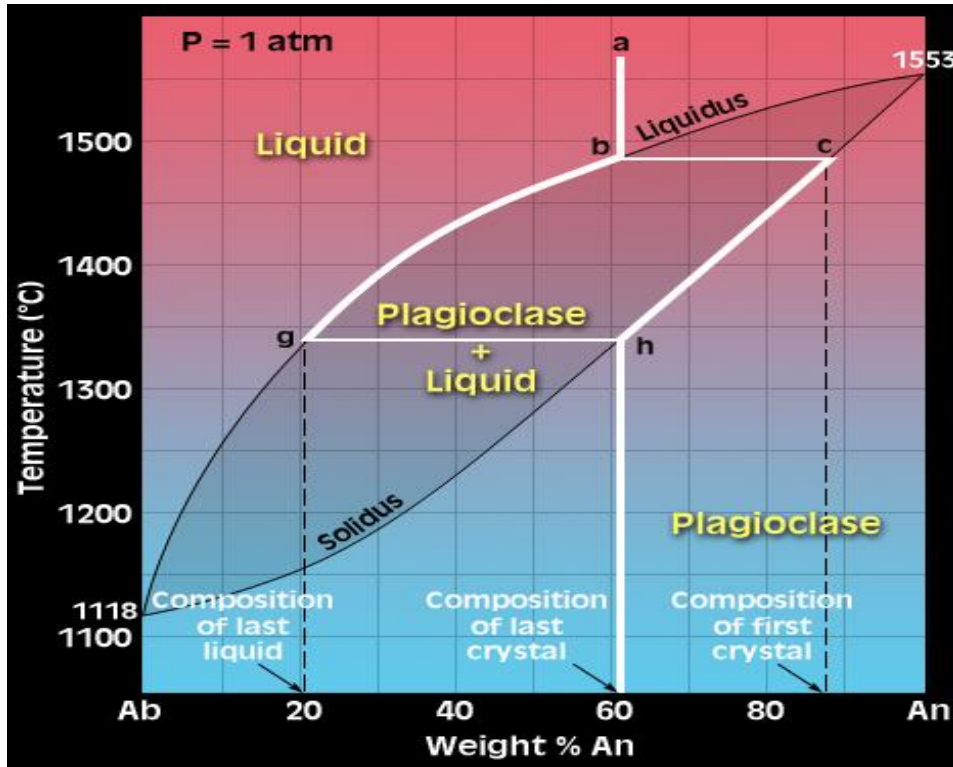
Es:  $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{''})_5(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2$  orneblenda  
 $\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe}^{''})_4\text{Fe}^{'''}(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2\text{O}(\text{OH})$  ossiorneblenda

**Interstiziale:** una posizione reticolare può essere occupata da un certo catione o rimanere vuota, con formazione di una lacuna reticolare.

Es:  $\square\text{CaCa}(\text{Mg,Fe}^{''})_5[(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2]$  orneblenda  
 $\text{NaNaCa}(\text{Mg,Fe}^{''})_5[(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2(\text{OH})_2]$  orneblenda sodica

# **DISCUTIAMO ALCUNI ESEMPI DI DIAGRAMMI DI CRISTALLIZZAZIONE DI MISCELE BINARIE**

**Cristallizzazione di una **soluzione solida completa** di plagioclasì (Ab=  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ; An=  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), senza lacune di miscibilità, al variare della T e a P costante. (Ca e Na, e Si e Al hanno r.i. molto simili).**



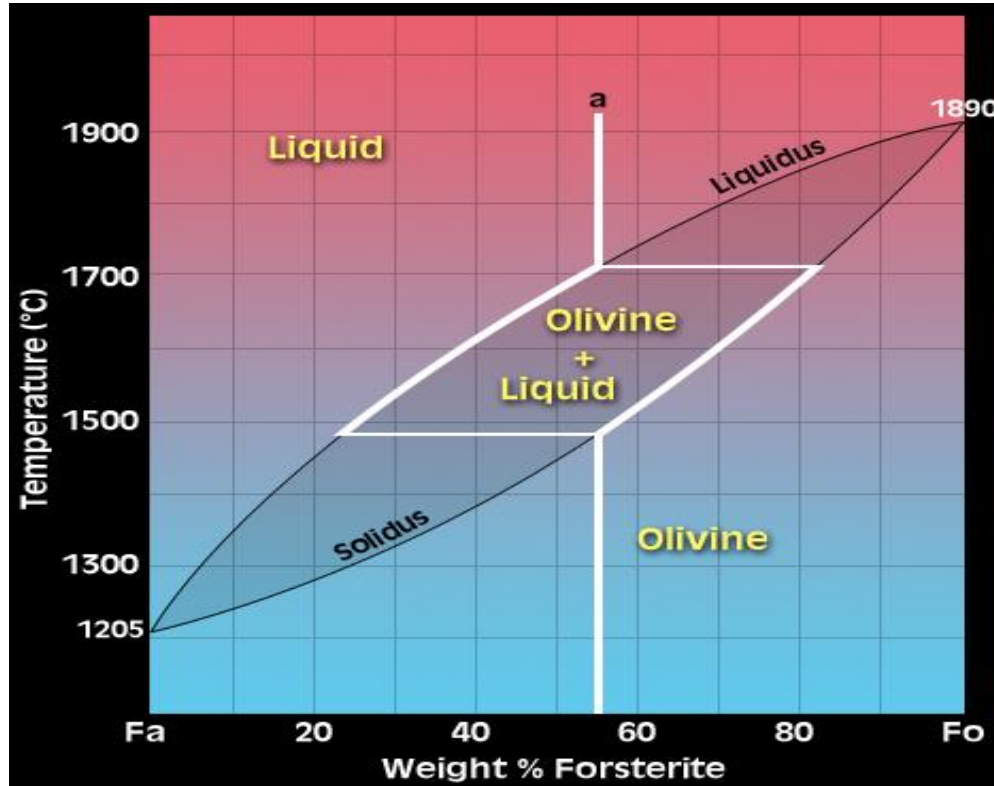
Un magma di composizione **a** si raffredda fino ad un liquidus **b** di composizione  $\text{An}_{61}$ , dove cominciano a formarsi cristalli di composizione **c**,  $\text{An}_{87}$ . Questi cristalli hanno un più alto rapporto Ca/Na di quello del liquido con cui coesistono (ovvero sono più ricchi del componente altopondente).

Così, la precipitazione di plagioclasio ricco in Ca, fa sì che, all'abbassarsi della T, sia il liquido rimanente che il plagioclasio si arricchiscano sempre più in Na. Riassorbimento del plagioclasio iniziale che cambia composizione, oppure formazione di cristalli zonati.

La quantità dei cristalli aumenta mentre quella del liquido diminuisce.

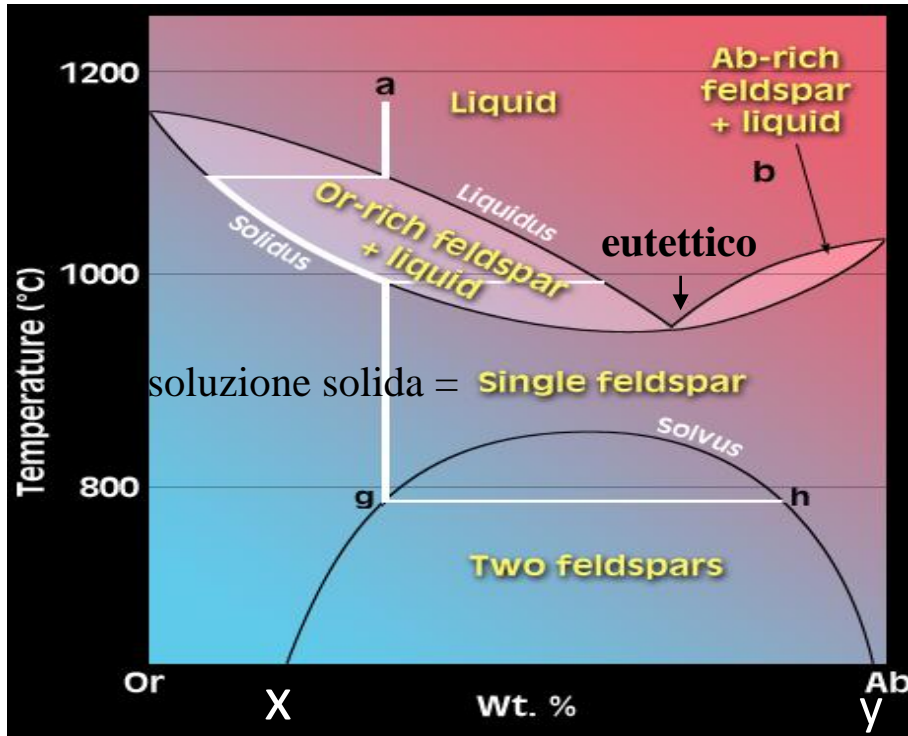
Infine, ad una T intorno a 1340°C, tutto il liquido è cristallizzato e un plagioclasio di composizione  $\text{An}_{61} = \mathbf{a}$  si raffredderà senza ulteriori cambiamenti di composizione.

**Soluzione solida completa di forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) e fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), senza lacune di miscibilità. (Mg e Fe r.i. molto simili).**



Un magma di composizione **a** si raffredda fino alla composizione Fo55, dove si formano cristalli di composizione Fo82. L'ulteriore precipitazione farà sì che, sia il liquido sia i cristalli, si arricchiscano in Fe: la proporzione di cristalli aumenterà mentre quella di liquido diminuirà. Infine, a 1500°C, tutto il liquido sarà cristallizzato e cristalli di composizione Fo55 si raffredderanno senza cambiare di composizione.

Formazione di una soluzione solida di feldspato sodico (Ab  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) e potassico (Or  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) ad alta T e di una successiva lacuna di miscibilità e **SMESCOLAMENTO in due fasi** a bassa T. **Diagramma a P ambiente.** (K e Na r.i. diversi → isomorfismo solo ad alta T).



Un liquido **a** si raffredda da alta T fino ad incontrare la curva di liquidus attorno a 1100°C.

A questo punto comincia a cristallizzare un feldspato ricco in ortose (Or). Quando questo si raffredda lungo la linea del solidus, arriva a formare un feldspato con la stessa composizione del liquido **a** di partenza (a circa 1000°C).

Tuttavia, per ulteriore raffreddamento, il feldspato **a** omogeneo raggiunge la linea del solvus, sotto cui la singola fase cristallina non è più stabile. Allora, la soluzione solida **essolve** (**smescola**) in un feldspato **g** più ricco in Or ed uno **h** più ricco in albite (Ab). All'abbassarsi della T i cristalli **g** e **h** cambiano composizione seguendo la campana di smescolamento. A T ambiente sono stabili le due fasi di composizione **x** e **y** in quantità che dipendono dalla composizione originale del fuso.

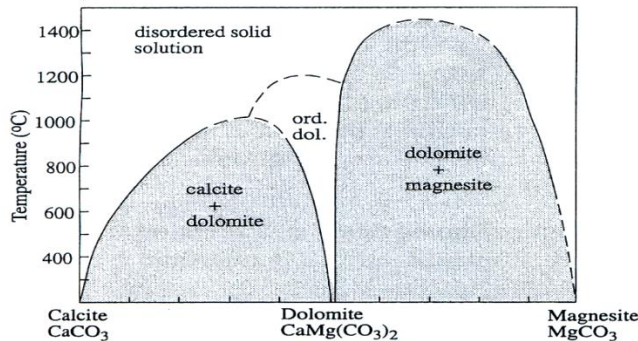
# Essoluzione

## Il sistema CALCITE ( $\text{CaCO}_3$ ) / MAGNESITE ( $\text{MgCO}_3$ )

Ca e Mg sono scarsamente vicarianti per la notevole differenza di raggio ionico ( $\text{Ca}^{2+}$ : 0.99 Å;  $\text{Mg}^{2+}$ : 0.66 Å) → scarsa miscibilità fra  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$  → due vaste lacune di miscibilità che a temperature non elevate si estendono quasi fino ai termini puri.

50 % calcite / 50 % magnesite: a basse temperature non è proibita perché diventa stabile una terza fase cristallina → **dolomite**

Ca e Mg vengono accolti nella stessa proporzione ma non si dispongono in modo random fra i siti strutturali, come succederebbe in una soluzione solida: si “ordinano” invece su posizioni differenti, alternandosi in strati contigui normali all’asse  $c$ .



**dolomite:**  
posizioni Ca e Mg  
“cristallograficamente”  
differenti, non equivalenti  
per simmetria

