



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI GEOSCIENZE**

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA  
XIX CICLO**

**STUDIO CRISTALLOCHIMICO E STRUTTURALE DI  
CHEVKINITI-(Ce) NON METAMITTICHE**

**Coordinatore:** Ch.mo Prof. Bernardo Cesare

**Supervisore:** Ch.ma Prof.ssa Susanna Carbonin

**Cotutore:** Ch.ma Prof.ssa Elena Belluso

**Dottoranda:** Federica Liziero

31 gennaio 2008



## **RINGRAZIAMENTI**

Ringrazio di cuore il mio supervisore, Prof.ssa S. Carbonin, per avermi sostenuto e incoraggiato, con la sua preziosa esperienza, per tutta la durata della tesi.

Ringrazio il Prof. G. Menegazzo per il supporto informatico, il Prof. U. Russo e il Dott. L. Nodari per le indagini Mössbauer, il Prof. A. Renzulli e il Dott. F. Ridolfi per aver fornito i campioni delle Azzorre e per tutte le informazioni a riguardo.

Si ringraziano, inoltre, per la collaborazione:

- Direttore e personale tecnico dell'ex Dipartimento di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Padova,
- Direttore e personale tecnico del Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università di Torino,
- Direttore e personale tecnico del C.N.R. (I.G.G. sez. di Padova),
- Cotutore Prof.ssa E. Belluso,
- Prof. A. Dal Negro
- Sig. R. Carampin ( C.N.R. -I.G.G.)



# INDICE

**Riassunto**

**Abstract**

<b>Introduzione</b>	1
<b>Capitolo 1 - Chevkinite</b>	3
<b>Capitolo 2 - Campioni studiati e relativo contesto geologico</b>	7
2.1 Campioni delle Azzorre	7
2.2 Campioni del Pakistan	9
<b>Capitolo 3 - Analisi diffrattometriche su cristallo singolo</b>	11
3.1 Introduzione	11
3.2 Raccolta dati	11
3.3 Raffinamento strutturale	12
3.4 Risultati	14
<b>Capitolo 4 - Indagini chimiche</b>	19
4.1 Strategie di analisi	19
4.2 Discussione dei dati	21
<b>Capitolo 5 - Studio con spettroscopia Mössbauer</b>	27
5.1 Introduzione	27
5.2 Dati Mössbauer	29
<b>Capitolo 6 - Ripartizione cationica</b>	31
<b>Capitolo 7 - Studio con microscopio elettronico in trasmissione</b>	37
7.1 Generalità	37
7.2 Discussione dei dati	40
<b>Capitolo 8 - Conclusioni</b>	43
<b>Bibliografia</b>	45
<b>Tabelle</b>	
<b>Appendice I – Immagini TEM</b>	
<b>Appendice II – Minerali metamittici e studio preliminare di un campione di chevkinite-(Ce) metamittico</b>	



## RIASSUNTO

La chevkinite-(Ce), uno dei membri del gruppo della chevkinite, è un silicato ricco di Ti e di Terre Rare (REE) con formula generale  $A_4BC_4O_8(Si_2O_7)_2$ , dove  $A = REE, Ca, Th, Sr$ ;  $B = Fe, Mn, Mg$ ;  $C = Ti, Fe, Nb, Mg, Al$ . La struttura è costituita da due tipi di fogli, uno fatto dai gruppi  $Si_2O_7$  e dagli ottaedri B, e l'altro dagli ottaedri C, entrambi paralleli al piano  $ab$  e alternanti lungo l'asse  $c$ . Le Terre Rare giacciono tra un foglio e l'altro.

La chevkinite si rinviene spesso allo stato metamittico: le particelle alpha derivanti dal decadimento radioattivo del torio, costantemente presente, causano danneggiamenti alla struttura che sono i responsabili della parziale o completa amorfizzazione del minerale.

Sono stati svolti accurati studi strutturali su chevkiniti non metamittiche del Pakistan e delle Azzorre. Il campione proveniente dal Pakistan è stato rinvenuto in una vena pneumatolitica di alta temperatura nella valle del Tangir, mentre dall'isola di São Miguel, nell'arcipelago delle Azzorre, provengono altri due campioni (AZ1 e AZ4) rinvenuti in clasti sienitici saturi/sovrassaturi in silice. Per la caratterizzazione delle chevkiniti sono state utilizzate diverse metodologie: diffrazione X su cristallo singolo, analisi con la microsonda elettronica, spettroscopia Mössbauer e microscopia elettronica in trasmissione.

Le analisi chimiche quantitative hanno dato differenti contenuti di REE nei siti A e di (Zr+Nb) nei siti ottaedrici per le chevkiniti del Pakistan e delle Azzorre. Anche il rapporto  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  si è rivelato differente: più elevato nel Pakistan (in media 0.43), più basso nelle Azzorre (0.21 in AZ1 e 0.23 in AZ4).

La formula chimica media per le tre chevkiniti è la seguente:

**Pakistan**  $(Ce_{1.81} La_{0.81} Nd_{0.59} Pr_{0.18} Sm_{0.05} Gd_{0.01} Ca_{0.46} Th_{0.07} Sr_{0.03})_{\Sigma=4.01} (Fe^{2+}_{0.80} Mg_{0.10} Mn_{0.10} Y_{0.01})_{\Sigma=1.01} (Fe^{2+}_{0.35} Fe^{3+}_{0.87} Ti_{2.65} Nb_{0.04} Zr_{0.01} Al_{0.04})_{\Sigma=3.96} Si_{4.02} O_{22}$ ;

**Azzorre AZ1**  $(Ce_{1.71} La_{1.05} Nd_{0.39} Pr_{0.14} Sm_{0.03} Gd_{0.01} Ca_{0.63} Th_{0.04})_{\Sigma=4.00} (Fe^{2+}_{0.86} Mn_{0.09} Y_{0.02} Zr_{0.03})_{\Sigma=1.00} (Fe^{2+}_{0.70} Mg_{0.01} Fe^{3+}_{0.40} Ti_{2.45} Nb_{0.36} Zr_{0.04} Al_{0.02})_{\Sigma=3.98} Si_{4.00} O_{22}$ ;

**Azzorre AZ4**  $(Ce_{1.66} La_{1.00} Nd_{0.40} Pr_{0.13} Sm_{0.03} Gd_{0.02} Ca_{0.74} Th_{0.05})_{\Sigma=4.03} (Fe^{2+}_{0.85} Mg_{0.04} Mn_{0.08} Y_{0.03})_{\Sigma=1.00} (Fe^{2+}_{0.59} Fe^{3+}_{0.42} Ti_{2.55} Nb_{0.30} Zr_{0.10} Al_{0.04})_{\Sigma=4.00} Si_{4.00} O_{22}$ .

Il raffinamento strutturale è stato fatto nel gruppo spaziale  $C 2/m$  utilizzando  $Fo_{hkl}^2$ . La struttura cristallina è stata raffinata con fattori di accordo convenzionali  $R(I/\sigma(I)) > 4$  di 2%. Non si sono usati vincoli chimici durante il raffinamento. Il disaccordo tra elettroni calcolati dal raffinamento e quelli derivanti dall'analisi chimica è attorno a 1%, o meno.

Si è trovato che l'angolo e la lunghezza  $a$  della cella sono correlati positivamente con il contenuto di (Ca + Sr) nei siti A.

L'analisi Mössbauer è stata svolta a 10 K su 50 mg di polvere cristallina del campione del Pakistan per determinare lo stato di ossidazione e la coordinazione degli atomi di Fe. Il fit migliore ha permesso di determinare due specie di Fe<sup>2+</sup> e una specie di Fe<sup>3+</sup>, tutte in coordinazione ottaedrica. Il rapporto Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> misurato è in buon accordo con quello della formula calcolata dall'analisi chimica.

La determinazione della distribuzione cationica nei siti cristallografici delle chevkiniti del Pakistan e delle Azzorre è stata fatta sulla base dei risultati dell'analisi chimica, di quella cristallografica e, dove possibile, anche del rapporto Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> misurato con la spettroscopia Mössbauer. Per distribuire tutte le specie chimiche nei vari siti strutturali A, B, e C, è stata eseguita la minimizzazione di una funzione di errore. I risultati sono stati *i*) Ce e Ca sono ben distribuiti tra i siti A1 e A2; *ii*) la Terra Rara più leggera, La, si trova solo nel sito A2; *iii*) le Terre Rare più pesanti, i.e. Pr, Nd, Sm, Gd, nello stesso sito A1, assieme al Th. In tutti i campioni, il sito B è occupato prevalentemente da Fe<sup>2+</sup>. I siti C sono più disordinati. Nel sito C1 i cationi dominanti sono Fe e Ti; mentre nella chevkinite del Pakistan Fe è solo Fe<sup>3+</sup>, nelle chevkiniti delle Azzorre (dove il rapporto Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> è più basso che nel Pakistan), sono presenti sia Fe<sup>2+</sup> che Fe<sup>3+</sup>. Nei siti C2, in tutti i campioni, il Ti è il catione dominante con minori quantità di Fe<sup>2+</sup>. Le chevkiniti delle Azzorre sono anche caratterizzate da un significativo contenuto di Zr e di Nb: lo Zr si trova ordinato nel sito C2A; il Nb disordinato tra C2A e C2B. Sono state esaminate le distorsioni dei poliedri B e C alla luce della distribuzione dei cationi: i siti B e C sono meno distorti man mano che Fe<sup>2+</sup> e Ti dominano, rispettivamente, sugli altri cationi.

La somma delle valenze di legame (BVS) secondo Brown sono state determinate sulla base della distribuzione cationica ottenuta.

I risultati del raffinamento strutturale non hanno indicato danneggiamenti strutturali.

Una conferma che le chevkiniti del Pakistan e delle Azzorre non sono metamittiche è venuta dalle indagini con il microscopio elettronico in trasmissione (TEM). Con il TEM sono state ottenute diverse informazioni: immagini a ingrandimenti medi, immagini di diffrazione (SAED, Selected Area Electron Diffraction) per individuare il grado di cristallinità e i difetti, per mettere in relazione caratteri morfologici e orientazioni cristallografiche (per es. spigoli e direzioni), ed infine per orientare opportunamente i cristalli al fine di ottenere immagini in HRTEM; immagini TEM in alta risoluzione (HRTEM) per indagare le caratteristiche strutturali e identificare il tipo di difetti locali



eventualmente presenti. Le immagini SAED hanno mostrato l'elevata cristallinità dei granuli di chevkinite, evidenziando così la loro non metamitticità; è stato confermato inoltre il reticolo di tipo *C*. Anche le immagini HRTEM hanno messo in evidenza la perfetta cristallinità dei campioni analizzati e l'assenza di difetti strutturali nei piani osservati.

## ABSTRACT

Chevkinite-(Ce), a member of the chevkinite group of minerals, is a Ti- and Rare Earth Element (REE)- rich silicate, with general formula  $A_4BC_4O_8(Si_2O_7)_2$ , in which A = REE, Ca, Th, Sr; B = Fe, Mn, Mg; and C = Ti, Fe, Nb, Mg, Al. The structure consists of two kinds of sheets, one made up of  $Si_2O_7$  groups and B-octahedra, and one of C-octahedra, both parallel to the *ab* plane and alternating along the *c* axis. Rare Earth ions lie between the sheets. Chevkinite is often metamict: alpha particles from radioactive decay of constantly present thorium cause damage to the structure, leading to partial or complete amorphization.

Accurate structural studies were carried out on non-metamict chevkinite from Pakistan and the Azores. One sample (Pakistan) was found in a high-temperature pneumatolithic vein from the Tangir valley and two others (AZ1, AZ4) in silica-saturated/over-saturated syenite clasts from São Miguel Island (Azores). Various methods were used to characterize them: single-crystal X-ray diffraction, electron microprobe analyses, Mössbauer spectroscopy, and transmission electron microscopy.

Quantitative chemical analyses gave chevkinites different REE in A sites and (Zr+Nb) in octahedral sites in the samples from both Pakistan and the Azores. The  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  ratio was also quite different, being higher in Pakistan (0.43 in average) and lower in the Azores (0.21 in AZ1 and 0.23 in AZ4).

Their average chemical formulae were:

**Pakistan**  $(Ce_{1.81} La_{0.81} Nd_{0.59} Pr_{0.18} Sm_{0.05} Gd_{0.01} Ca_{0.46} Th_{0.07} Sr_{0.03})_{\Sigma=4.01} (Fe^{2+}_{0.80} Mg_{0.10} Mn_{0.10} Y_{0.01})_{\Sigma=1.01} (Fe^{2+}_{0.35} Fe^{3+}_{0.87} Ti_{2.65} Nb_{0.04} Zr_{0.01} Al_{0.04})_{\Sigma=3.96} Si_{4.02} O_{22}$ ;

**Azorre AZ1**  $(Ce_{1.71} La_{1.05} Nd_{0.39} Pr_{0.14} Sm_{0.03} Gd_{0.01} Ca_{0.63} Th_{0.04})_{\Sigma=4.00} (Fe^{2+}_{0.86} Mn_{0.09} Y_{0.02} Zr_{0.03})_{\Sigma=1.00} (Fe^{2+}_{0.70} Mg_{0.01} Fe^{3+}_{0.40} Ti_{2.45} Nb_{0.36} Zr_{0.04} Al_{0.02})_{\Sigma=3.98} Si_{4.00} O_{22}$ ;

**Azorre AZ4**  $(Ce_{1.66} La_{1.00} Nd_{0.40} Pr_{0.13} Sm_{0.03} Gd_{0.02} Ca_{0.74} Th_{0.05})_{\Sigma=4.03} (Fe^{2+}_{0.85} Mg_{0.04} Mn_{0.08} Y_{0.03})_{\Sigma=1.00} (Fe^{2+}_{0.59} Fe^{3+}_{0.42} Ti_{2.55} Nb_{0.30} Zr_{0.10} Al_{0.04})_{\Sigma=4.00} Si_{4.00} O_{22}$ .

Structural refinement was carried out against  $Fo^2_{hkl}$  in space group *C* 2/*m*. The crystal structure was refined to conventional  $R(I/\sigma(I)) > 4$  of 2%. No chemical constraints were imposed on the refinement. The discrepancy between the electrons calculated from structure refinement and the analogous value calculated from the chemical composition was about 1% or less. The angle and *a* cell parameters were found to be positively correlated with (Ca + Sr) in the A sites.

Mössbauer analysis was carried out at 10 K on 50 mg of Pakistan crystal powder, to determine the oxidation state and coordination number of Fe. The best fit involved two Fe<sup>2+</sup> and one Fe<sup>3+</sup>, all in octahedral coordination. The Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> ratio was in good agreement with that of the mineral formula calculated from chemical analyses.

The cation distribution in the crystallographic sites of the two types of chevkinites was determined on the basis of the chemical and crystal structure results and also of the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> ratio, if measured (given) by Mössbauer spectroscopy. In order to allocate all the chemical species in sites A, B and C, minimization of an error function was performed. As a result, *i*) Ce and Ca were found to be fairly well distributed between A1 and A2; *ii*) the lightest REE, La, was found only in A2 site; *iii*) the heavier REE, i.e., Pr, Nd, Sm and Gd, were found together with Th in the same site, A1. In all samples, B site was dominantly occupied by Fe<sup>2+</sup>. C sites were all disordered. At C1 site, dominant cations were Fe and Ti; in the Pakistan chevkinite Fe is only Fe<sup>3+</sup>; and in the Azores chevkinites (where the Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> ratio was lower than in Pakistan) both Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> were present. At C2 sites, in all samples, Ti dominated over other cations with minor Fe<sup>2+</sup>. The Azores chevkinites were also distinctive for their significant amounts of Zr and Nb: Zr was found ordered in C2A site; Nb mainly disordered between C2A and C2B sites. Distortions in B and C octahedra were examined in the light of cation distribution: B and C sites became less distorted as Fe<sup>2+</sup> and Ti dominated, respectively, over the other cations.

Bond valence sums (BVS) were determined on the basis of Brown theory.

Good structural refinement results showed no clue to structural damage. Confirmation that the Pakistan and Azores chevkinites are non-metamict came from TEM investigations. Various types of information were obtained from TEM: low- and medium- magnification images, and Selected Area Electron Diffraction (SAED), to examine morphology and sizes and crystallinity degree and defects, to relate morphology with crystallographic directions, and to align crystals along the directions useful for obtaining structural images; and high-resolution TEM images (HRTEM) to evaluate structural characteristics and identify the kinds of local defects, if present. SAED showed the high crystallinity of the chevkinite grains in all samples, confirming that they are non-metamict, and confirmed the *C* lattice. HRTEM images also showed similar structural regularity. In addition, SAED observed along *b* axis, i.e., perpendicularly to the stacking direction of the structural layers, did not show streaked spots indicating the regularity of layer alternation.



## INTRODUZIONE

Lo studio di minerali contenenti Uranio e Torio, elementi che in seguito al processo di decadimento radioattivo possono provocare danneggiamenti della struttura, è di fondamentale importanza per le datazioni geologiche.

L'interesse per questo tipo di minerali iniziò a partire dagli anni cinquanta, quando Holland e Kulp (1950) e Hurley and Fairbairn (1952, 1953) proposero di datare materiale geologico quantificando, negli zirconi, i danni da radiazione mediante la misura degli spostamenti dei massimi di diffrazione. Una messa a punto delle loro idee avvenne subito dopo, con il classico lavoro di Holland e Gottfried (1955), che documentarono in maniera quantitativa significativi cambiamenti delle proprietà fisiche di zirconi caratterizzati da decadimento  $\alpha$  in dosi comprese tra  $10^{15}$  e  $10^{16}$  eventi/mg (vedi Appendice II). Questi cambiamenti consistevano nel calo della densità e degli indici di rifrazione, e nella espansione anisotropa della cella ( $c > a$ ), con conseguente aumento del volume di cella, fino al raggiungimento di uno stadio di completa amorfizzazione del materiale alla diffrazione X.

I vari stadi di metamittizzazione, attraverso i quali la struttura cristallina originaria viene distrutta, vennero poi chiariti da Murakami et al. (1991), in un altro classico lavoro sugli zirconi, svolto combinando diffrazione dei raggi X e microscopia elettronica in trasmissione in alta risoluzione (HRTEM) (vedi Appendice II). Grazie alle metodologie utilizzate, i suddetti autori poterono dimostrare che il processo di amorfizzazione è il risultato di sovrapposizioni multiple di cascate di dislocazioni, cioè di un accumulo di difetti piuttosto che un singolo evento di dislocazione. Inoltre, il confronto tra i risultati ottenuti su zirconi naturali e uno drogato con plutonio dimostrò che dosi diverse tra loro (anche di un fattore dell'ordine di  $10^8$ ) non hanno influenza sul processo di accumulo dei danneggiamenti. Quest'ultima osservazione può avere importanti applicazioni nel campo ambientale, perché può descrivere il comportamento a lungo termine di solidi usati per l'immobilizzazione dei residui radioattivi nell'industria nucleare.

Un minerale caratterizzato dalla costante presenza di Th, che in parecchi casi si rinviene in natura allo stato metamittico (Jaffe et al., 1956; Mitchell, 1966), è la chevkinite, un accessorio tipico di rocce alcaline, avente una composizione chimica complessa e ricca di elementi strategici quali Ti, Terre Rare, Nb e Zr.

L'indagine preliminare di chevkinite strutturalmente molto danneggiate, rinvenute in una sienite a feldspati alcalini della provincia alcalina "Alto Paraguay", è stata affrontata in

due tesi di laurea (Fuso, 1999; Liziero, 2001) e in lavori successivi (Liziero et al., 2003; Carbonin et al., 2005). Dalle problematiche emerse (impossibilità di arrivare ad una attendibile formula unitaria per problemi di non stechiometria, ottenimento di effetti di diffrazione molto deboli, presenza di materiale amorfo alle indagini in microscopia elettronica in trasmissione), è nata la necessità di effettuare accurati studi cristallografici e strutturali su minerali non ancora interessati da un processo di metamittizzazione, per poter successivamente esaminare materiali con diversi gradi di danneggiamento e quindi quantificare i danni da radiazione.

A questo proposito, Sokolova et al. (2004) dimostrano come lo stato metamittico di una chevkinite rinvenuta in un granito alcalino della Mongolia, impedisca di ottenere risultati attendibili in uno studio cristallografico.

Nella presente tesi di dottorato è stata effettuata una accurata caratterizzazione cristallografica e strutturale di campioni di chevkinite-(Ce) geologicamente giovani, privi di difetti, e non ancora metamittici. Le indagini cristallografiche sono state svolte a Padova, presso il Dipartimento di Mineralogia e Petrologia dell'Università, e quelle microstrutturali all'Università di Torino, presso il Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche.

## CHEVKINITE- (Ce)

La chevkinite-(Ce) è un titanosilicato ricco in Terre Rare con formula  $A_4BC_4O_8(Si_2O_7)_2$ , dove i siti A, a coordinazione (8+3), ospitano(REE), Ca, Sr, Th, ; il sito B, ottaedrico, ospita  $Fe^{2+}$ , Ti, Mn, Mg; i siti C, ottaedrici, ospitano Ti,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ , Nb, Zr, Mg, Al. Appartiene al gruppo della chevkinite, il quale si suddivide in due sottogruppi:

- 1) sottogruppo della chevkinite, che comprende:
  - la chevkinite-(Ce);
  - la stronziochevkinite  $(Sr,REE)_4Fe^{2+}(Ti,Fe)_4(Si_2O_7)_2O_8$ ,
  - la polyakovite-(Ce)  $Ce_4MgCr^{3+}_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_8$ ,
- 2) sottogruppo della perrierite, che comprende:
  - la perrierite-(Ce)  $Ce_4Fe^{2+}(Ti,Fe)_4(Si_2O_7)_2O_8$ ,
  - la rengerite  $Sr_4ZrTi_4(Si_2O_7)_2O_8$ ,
  - la matsubaraite  $Sr_4Ti_5(Si_2O_7)_2O_8$ .

La chevkinite-(Ce) è spesso considerata un minerale accessorio raro, ma Macdonald and Belkin (2002) sottolineano: “it is very likely that chevkinite has commonly been misidentified during routine petrological examinations, as, *inter alia*, aenigmatite, ilmenite, allanite or sphene and that it is much more widespread mineral than currently established”. Si forma, principalmente, in rocce ignee chimicamente evolute come sieniti e graniti alcalini-peralcalini e relative pegmatiti, in trachiti, in rioliti e in feniti associate a complessi carbonatitici (Segalstad & Larsen, 1978; Chakmouradian & Mitchell, 1999; Ridolfi, 2000; Yang et al., 2002; Ridolfi et al., 2003; Troll et al., 2002), ma può cristallizzare da fusi arricchiti in Terre Rare in larghi intervalli di P-T-fO<sub>2</sub>.

Dal momento che la chevkinite può frazionare elementi in tracce con comportamento geochimico simile, ad es. REE leggere da REE pesanti, può diventare un minerale utile (i) per modellizzare l'evoluzione geochimica dei magmi per mezzo della cristallizzazione frazionata o (ii) per studiare il ruolo giocato dalle fasi accessorie restitiche durante l'anatessi crostale.

Le chevkiniti-(Ce) sono sorosilicati con struttura a strati. Osservando la fig. 1.1, in cui è riportata la proiezione della struttura normale all'asse *b*, è possibile distinguere due tipi di strati paralleli al piano *ab* che si alternano secondo la direzione dell'asse *c*: ci sono fogli formati interamente da ottaedri di tipo C e fogli formati invece da catene di ottaedri di

tipo B alternate a gruppi  $\text{Si}_2\text{O}_7$  disposti su due livelli. Tra un foglio e l'altro vi sono ioni con largo raggio ionico. I siti C ottaedrici dal punto di vista cristallografico si distinguono in C1, C2A e C2B, come evidenziato nella proiezione su (001) di fig. 1.2.

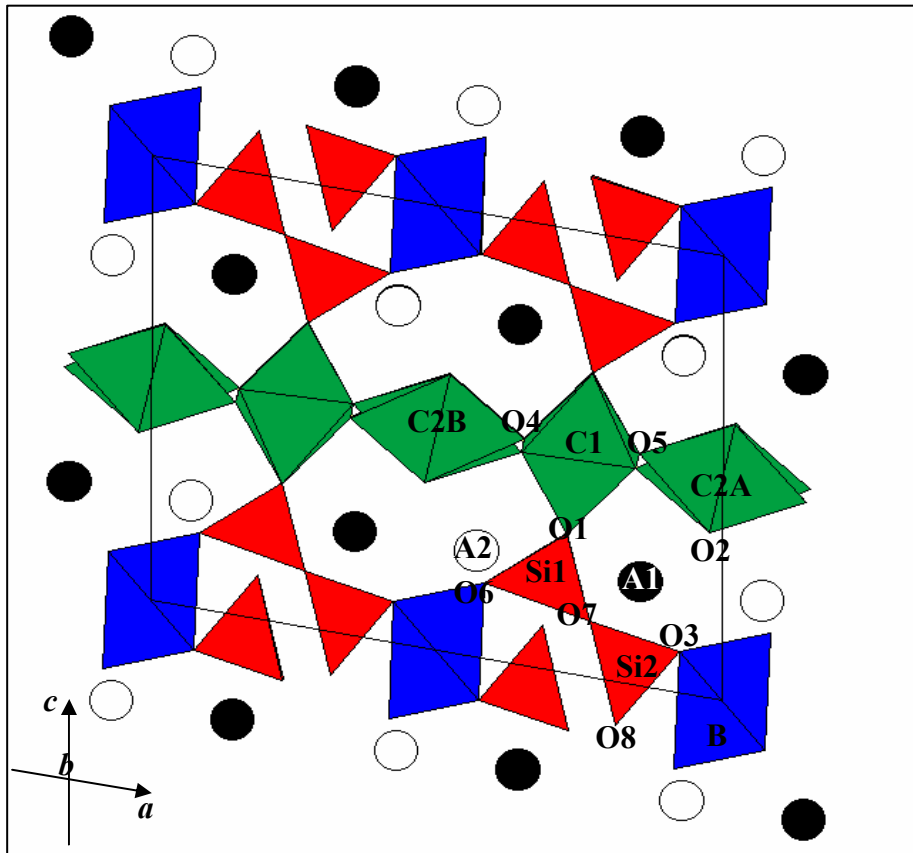


Fig. 1.1 Proiezione su (010) della struttura della chevkinite.

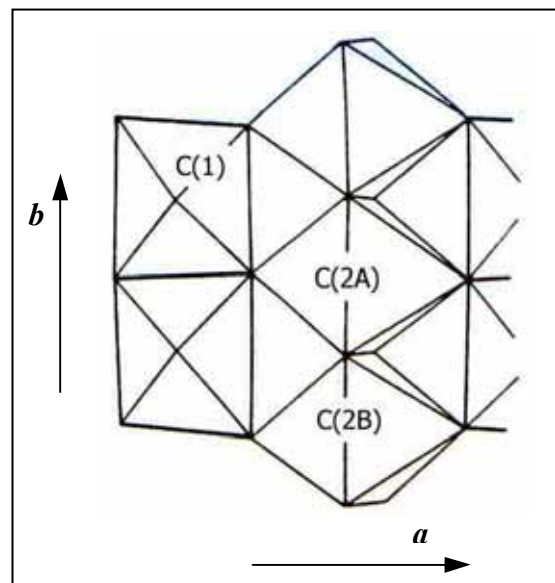


Fig. 1.2 Proiezione su (001) del livello ottaedrico della chevkinite.



In letteratura esistono molti lavori riguardanti le chevkiniti, in cui sono state determinate la composizione chimica e la corrispondente formula (es. Segalstad and Larsen, 1978; McDowell, 1979; Platt et al., 1987; Imaoka and Nakashima, 1994; Kopylova et al., 1997; MacDonald et al. 2002; MacDonald and Belkin, 2002); i dati riguardanti la struttura di questo minerale sono, invece, molto pochi. Gli studi effettuati su cristalli sintetici di chevkinite hanno dimostrato che il gruppo spaziale è  $P2_1/a$  (Ito and Arem, 1971; Calvo e Faggiani, 1974). Il gruppo spaziale determinato nelle chevkiniti naturali è invece  $C2/m$  (Pen e Pan, 1964; Yang et al., 2002, Sokolova et al., 2004). Tale discrepanza sembra essere dovuta alle differenze di composizione tra il materiale sintetico e quello naturale.

Le chevkiniti naturali si presentano spesso allo stato metamittico a causa della costante presenza di Th, e in alcuni casi anche di U, e del decadimento  $\alpha$  associato a questi radionuclidi.

I cristalli in natura possono avere abito lamellare, lenticolare e prismatico; la chevkinite può essere però anche massiva. La frattura è concoide; la lucentezza è resinosa; il colore varia da nero a marrone-rosso scuro; la densità misurata è compresa tra 4.53 e 4.67; la densità calcolata per  $Z=2$  è uguale 4.9; la durezza è 5-6. La chevkinite è biassica negativa con  $2V=70^\circ$ . Il materiale non metamittico ha  $n_\alpha = 2.00$  e  $n_\gamma = 2.05$ ; in quello metamittico gli indici scendono di circa 0.2. Il pleocroismo è marcato:  $\alpha$ =giallo-marrone chiarissimo,  $\beta$ =marrone-rosso chiaro,  $\gamma$ =marrone-rosso scuro.



## CAMPIONI STUDIATI E RELATIVO CONTESTO GEOLOGICO

La chevkinite si presenta in parecchi casi allo stato metamittico, precludendo così l'ottenimento di risultati attendibili in uno studio cristallografico (Sokolova et al., 2004). Per questo motivo si è posta particolare cura alla scelta dei campioni da studiare, indirizzando l'attenzione su campioni geologicamente giovani, privi di difetti, e non ancora metamittici.

### 2.1 Campioni delle Azzorre

Alcuni dei cristalli di chevkinite studiati sono stati rinvenuti in due campioni di roccia provenienti dall'isola di São Miguel, che è una delle isole più orientali dell'arcipelago delle Azzorre (fig. 2.1a Ridolfi et al., 2003). Il minerale è stato rinvenuto per la prima volta in questo arcipelago da Ridolfi et al. (2003) in alcuni clasti sienitici saturi e sovrasaturi in silice, debolmente peralcalini, dei depositi di pomici di Fogo A eruttati 5000 anni fa dal vulcano di Agua de Pau (fig. 2.1b Ridolfi et al., 2003).



Fig. 2.1a. Arcipelago delle Azzorre (Ridolfi et al., 2003).

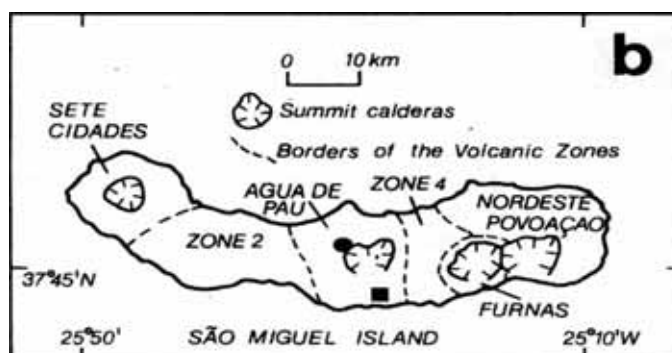


Fig. 2.1b. Isola di São Miguel. Il cerchio nero indica la posizione di rinvenimento delle rocce ospitanti le chevkinite studiate. (Ridolfi et al., 2003).

Queste sieniti si sono formate a bassa profondità, come prodotto del lento raffreddamento del magma trachitico eruttato e sono costituite da feldspato (82-95%), da anfibolo (0-8%), da clinopirosseno (0-3%), da annite (0-3%), da ossidi di Fe-Ti (1-5%) e da quarzo (0-5%). Minerali accessori, oltre alla chevkinite, sono apatite, titanite, aenigmatite, zircone, pirocloro, dalyite e thorite. La chevkinite è cristallizzata sia negli interstizi, che all'interno dei margini, dei feldspati, da un liquido residuo tardivo fortemente arricchito di volatili, di alcali, di HFSE e di REE, e si rinviene in piccoli cristalli (70-200  $\mu\text{m}$ ) prismatici sub-eudrali (fig. 2.2 e 2.3 Ridolfi et al., 2003). La chevkinite-(Ce), la cui cristallizzazione presume un abbassamento della fugacità di ossigeno del liquido magmatico in raffreddamento, si ritrova spesso in associazione ad enigmatite e anfiboli a basso contenuto in  $\text{Fe}^{3+}$ , anch'essi indicativi di bassi valori della  $f\text{O}_2$  (bibliografia in Ridolfi et al., 2003).

Nei capitoli successivi verranno analizzate dettagliatamente le caratteristiche cristallografiche e strutturali di cinque cristalli di chevkinite delle Azzorre, uno denominato AZ1 separato dal campione di roccia AZLdF1, e 4 separati dal campione AZLdF4 indicati con i nomi AZ4gr, AZ4A, AZ4Q, AZ4L.

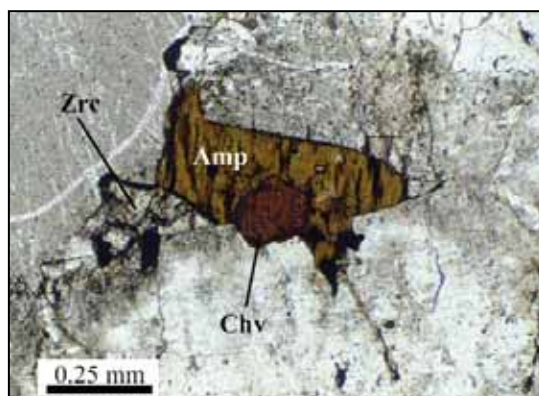


Fig. 2.2. Chevkinite bruno-arancio inclusa in Na-Ca anfibolo verdastro interstiziale con associati cristalli di zircone (Ridolfi et al., 2003).

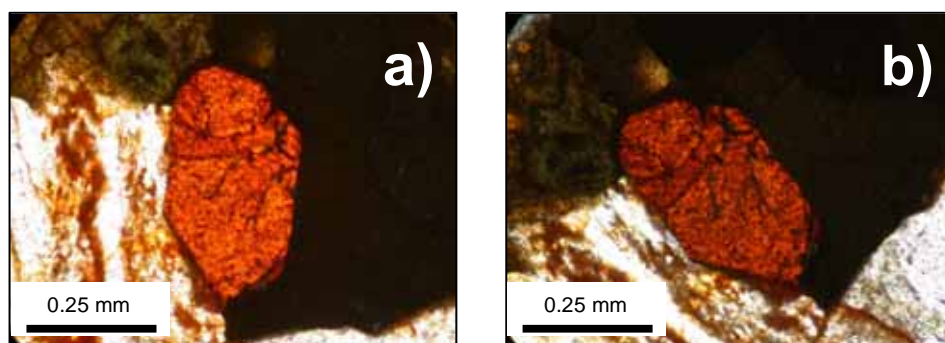


Fig. 2.3. Cristallo eudrale di chevkinite di colore arancio associata ad anfiboli bruni e bruno-verdastri e feldspati alterati a) a nicols paralleli b) a nicols incrociati (fotografia di F. Ridolfi, comunicazione personale).

## 2.2 Campioni del Pakistan

La restante parte dei cristalli oggetto di studio proviene da un campione commerciale di chevkinite immesso alcuni anni fa dal Sig. Umberto Righi nel mercato dei collezionisti e degli appassionati di minerali. Il campione è stato rinvenuto in esemplari di eccezionale bellezza e grandezza (fig. 2.4) in una vena pneumatolitica di alta temperatura nella Valle del Tangir, Pakistan (Federico Pezzotta, comunicazione personale). Minerali di ganga sono feldspato, titanite, attinolite. La roccia ospitante è probabilmente un ortogneiss. Le informazioni sul luogo di provenienza sono purtroppo molto limitate, in quanto Umberto Righi, sino a poco tempo fa, ha chiesto che nulla si facesse sapere sulla zona di provenienza allo scopo di proteggere il proprio commercio. Nonostante questo, il campione è stato scelto per il presente studio in quanto i cristalli perfettamente euedrali e di notevoli dimensioni, avrebbero permesso di eseguire, oltre allo studio cristallografico-strutturale anche indagini con la spettroscopia Mössbauer. Sono stati studiati in dettaglio sette cristalli, i cui nomi sono costituiti dal prefisso P (Pakistan) seguito da una sigla identificativa, e precisamente P1, P2, PN, P4, P5, P6, P7.



Fig. 2.4. Chevkinite-(Ce) della Valle del Tangir di colore nero splendente. Dimensioni 3x3x1cm. (fotografia di C. Brogiato)



## **ANALISI DIFFRATTOMETRICHE SU CRISTALLO SINGOLO**

### **3.1 Introduzione**

Sono stati selezionati i cristalli di chevkinite che, ad un'osservazione al binoculare, si distinguevano per l'accentuata trasparenza e che, al microscopio polarizzatore, presentavano un marcato pleocroismo dal giallo al rosso scuro. Su questi campioni è stata effettuata un'indagine diffrattometrica.

La raccolta delle intensità diffratte è stata effettuata utilizzando un diffrattometro a cristallo singolo del tipo a quattro cerchi a geometria euleriana, mod. Stadi 4 CCD, dotato di un rivelatore ad area con sistema CCD (Charge-Coupled Device). La radiazione utilizzata è quella del molibdeno monocromatizzata da un cristallo di grafite ( $\text{MoK}\alpha = 0.70930 \text{ \AA}$ ).

Il rivelatore ad area è costituito da un detector, localizzato immediatamente dietro a una finestra di berillio, che converte i fotoni X in luce visibile successivamente inviata nel rivelatore CCD attraverso fibre ottiche poste in un'unità tronco-conica. Il CCD raccoglie le intensità di molti riflessi in modo simultaneo a differenza di un convenzionale diffrattometro. Ogni riflesso si trova in parecchie immagini consecutive, fornendo così profili tridimensionali dei riflessi. La raccolta di riflessi simmetricamente equivalenti o dello stesso riflesso ad angoli differenti del diffrattometro, offre la possibilità di misurare riflessi che potrebbero essere parzialmente coperti dal para-raggio diretto.

### **3.2 Raccolta dati**

Per ciascun campione di chevkinite è stata effettuata una raccolta dati preliminare, costituita da un unico gruppo ("run") di immagini ("frame") (tabella 1.a), in modo da poter scegliere i cristalli con le migliori caratteristiche di intensità e forma del profilo dei raggi diffratti. Ogni immagine è data dall'insieme di riflessi ottenuti per un determinato valore angolare in un preciso tempo di conteggio. Ogni singola immagine è ottenuta in seguito a una rotazione secondo  $\omega$ , con un tempo di conteggio, in questi primi esperimenti, pari a  $0.067^\circ/\text{s}$ . Le condizioni operative sono state di 45 kV e 30 mA.

Per i cristalli migliori è stata successivamente effettuata una raccolta dati completa, costituita da 6 run di frame (tabella 1b). I tempi di scansione in queste riprese sono stati

fatti variare tra  $0.025^\circ/\text{s}$  e  $0.067^\circ/\text{s}$  a seconda della dimensione del cristallo in esame. Le condizioni operative sono state di 50 kV e 40 mA.

In ciascuna ripresa completa sono stati raccolti circa 5000 riflessi in un intervallo di  $2\theta$  compreso tra  $6$  e  $86^\circ$ . Una volta terminata la ripresa, alcune routine del programma che gestisce il diffrattometro, individuano all'interno dei frame tutti i riflessi con intensità superiore ad una certa soglia, e vi associano una posizione in termini di valori angolari. I riflessi così selezionati sono stati elaborati con il programma RECIPE v. 1.04 (copyright "STOE & Cie G.m.b.H.") che permette la visualizzazione dei riflessi selezionati nello spazio reciproco e il calcolo dei parametri di cella. L'elaborazione della cella è stata fatta limitando superiormente l'intervallo  $2\theta$  a 80, 70, 60, 50: in base allo studio dei lati di cella di spinelli standard svolto da Maini (2003), che ha effettuato riprese di stessi cristalli sia con diffrattometro con rivelatore ad area, sia con diffrattometro con rivelatore puntuale, e da quanto emerso dall'utilizzo di certi cristalli standard presso il laboratorio di diffrattometria, si è deciso di considerare più attendibili i parametri di cella calcolati tagliando i riflessi con  $2\theta$  superiore a 50.

Nella tabella 2 sono riportati i lati di cella dei singoli cristalli e i parametri della raccolta dati.

### 3.3 Raffinamento strutturale

Le intensità dei dati raccolti sono stati corretti secondo i fattori di Lorentz e di polarizzazione, e per gli effetti di assorbimento con i programmi X-RED v. 1.20 e X-SHAPE v. 1.06.

I cristalli di chevkinite sono stati raffinati con il programma SHELX-97 (Sheldrick, 1997), usando  $F_o^2_{\text{hkl}}$ . Il raffinamento è stato condotto nel gruppo spaziale  $C2/m$  senza l'impiego di vincoli legati al chimismo dei cristalli partendo dai parametri atomici e fattori termici del lavoro di Yang et al.(2002).

I parametri raffinati sono: il fattore scala, le coordinate atomiche, le occupanze dei siti A, B, C, e i relativi fattori termici prima isotropi e poi anisotropi, per un totale di 107 variabili.

Attraverso una serie di cicli di minimizzazione si calcolano i fattori di struttura  $F_c$ , necessari per minimizzare le differenze  $F_o - F_c$ . In tal modo si ottiene il fattore di discrepanza:



$$R = \frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$$

che è tanto più basso tanto migliore è l'approssimazione del modello teorico calcolato. SHELX-97 applica sistematicamente anche uno schema di pesatura  $w$ ; poiché il calcolo è basato su  $F_o^2$ , il fattore di discrepanza è dato da

$$wR2 = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

e risulta più alto di  $R$ . Un altro parametro statistico che dà un'indicazione dell'accuratezza dell'approssimazione  $F_o - F_c$  è  $Goof$ :

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum w(F_o - F_c)^2}{(n - p)}}$$

dove  $n$  = numero di riflessi

$p$  = numero di parametric utilizzati nel raffinamento.

Nello stadio iniziale del raffinamento sono state assegnate le seguenti curve di diffusione atomica neutre: nei siti A1 e A2 la curva relativa al Ce; nel sito B la curva del Fe, nei siti C la curva del Ti, nei siti tetraedrici la curva del Si. Da questo primo tentativo sono emersi i seguenti risultati:

- nei siti A: occupanze inferiori a 1, sia nelle chevkinite del Pakistan che in quelle delle Azzorre;
- nel sito B: occupanza inferiore a 1 nelle chevkinite del Pakistan, circa uguale a 1 in quelle delle Azzorre;
- nei siti C: occupanze leggermente superiori a 1 in entrambi i tipi di chevkinite.

Nei successivi raffinamenti si è quindi ritenuto opportuno utilizzare per ogni sito due curve di scattering:

- nei siti A, vista l'evidenza della sostituzione del Ce da parte di elementi più leggeri, Ce vs. Ca,;
- nel sito B delle chevkinite del Pakistan Fe vs. Mg (solo in questo caso il Fe è sostituito da elementi più leggeri, mentre nelle chevkinite delle Azzorre il Fe è il catione predominante);

- nei siti C curve di elementi con numero atomico più elevato del Ti vs. Ti, e precisamente, in C1 Fe vs. Ti (sia nei campioni del Pakistan che per quelli delle Azzorre), in C2A e C2B del Pakistan Fe vs. Ti, mentre in C2A e C2B delle Azzorre Nb vs. Ti.

Con l'obiettivo di migliorare ulteriormente l'accordo Fo-Fc si è deciso di utilizzare curve totalmente ionizzate per Ce, Ca, Mg, Fe, Nb, Ti; per Si e O sono state scelte curve parzialmente ionizzate, rispettivamente 0.625 % of  $\text{Si}^{+4}$  contro 0.375 % di Si e 0.50 % di  $\text{O}^{-1}$  contro di  $\text{O}^{-2}$  (Tokonami, 1965).

Nella scelta delle strategie di raffinamento è stata prestata attenzione alle correlazioni tra variabili; in particolare, per evitare la forte correlazione tra le occupanze di A1 e di A2, sono stati eseguiti cicli di minimizzazione variando in maniera alternata l'occupazione di A1, o quella di A2, e tutti gli altri parametri.

Una volta raffinate le coordinate atomiche, per tutti i cristalli sono state calcolate le distanze di legame, gli angoli di legame, i volumi dei poliedri, le relative varianze angolari e le elongazioni quadratiche medie (Robinson et al., 1971).

I risultati dei raffinamenti, ottenuti al raggiungimento della convergenza, sono riportati nelle tabelle 3-15.

Va sottolineato che per il calcolo delle distanze medie di ciascun poliedro, presentate nelle tabelle 5.a e 5.b, si è scelto di utilizzare la media pesata, con peso  $1/\sigma$ , e non la media aritmetica, dato che ciascuna distanza di legame è affetta da una diversa incertezza.

### 3.4 Risultati

I raffinamenti dei cristalli di Pakistan e Azzorre hanno fornito parametri statistici molto buoni (tabella 3): R con  $I > 4\sigma(I)$  è quasi in tutti i casi circa 2%,  $wR^2$  varia tra 3.5 e 7.5, Goof è molto vicino a 1.

I dati di raffinamento mostrano che i siti A1 e A2 hanno distanze interatomiche rispettivamente comprese tra 2.474 e 2.865 Å e tra 2.411 e 2.989 Å (tabelle 5a e 5b). Osservando il numero degli elettroni riportati nella tabella 3, emerge che i contenuti di REE negli A dei cristalli del Pakistan e della Azzorre sono sensibilmente diversi, dato confermato successivamente dall'analisi chimica.

Interessante è analizzare i risultati riguardanti i siti ottaedrici.

Il sito B risulta essere il sito ottaedrico più grande, con distanze interatomiche comprese tra 2.011 e 2.221 Å, e il più distorto, con valori di varianza angolare tra 110 e 119

(tabelle 5 e 6). La fig. 3.1 mette in evidenza come la distorsione (è indifferente considerare l'elongazione quadratica media o la varianza angolare in quanto linearmente correlate; Robinson et al., 1971) sia mediamente maggiore nei siti B delle chevkiniti del Pakistan, dove il numero di elettroni è compreso tra 24 e 25, e minore in quelli delle Azzorre, dove il numero di elettroni è molto vicino a 26; si osserva inoltre un'ampia variabilità all'interno dei campioni del Pakistan. Per la comprensione di tali dati è necessario un confronto, che verrà fatto successivamente, con le distribuzioni dei cationi nei singoli siti dei differenti campioni.

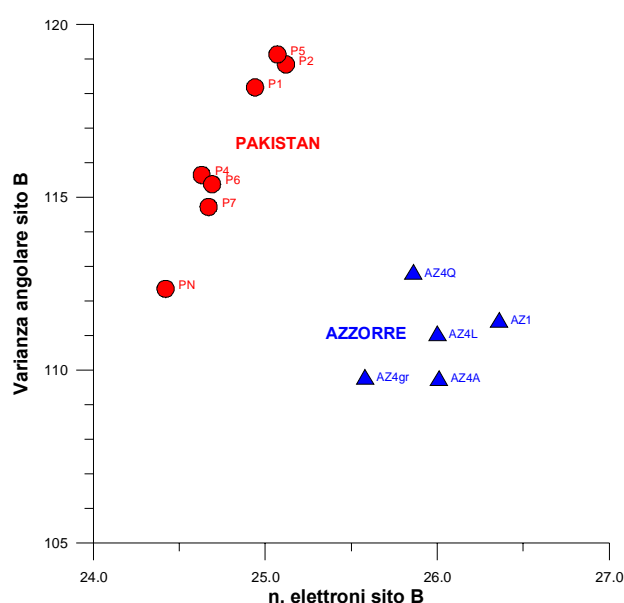


Fig. 3.1 Relazione tra la varianza angolare (Robinson et al., 1971) e il numero di elettroni dei siti B per i campioni studiati.

Tra i siti C il sito più grande risulta essere il C2A, con distanze medie comprese tra 2.004 e 2.016 Å (tabelle 5). Le distanze con gli ossigeni O2 sembrano essere tendenzialmente più lunghe nelle Azzorre, dove variano tra 2.007 e 2.014 Å, rispetto a quelle del Pakistan, dove variano tra 2.000 e 2.006 Å. Dall'analisi delle lunghezze degli spigoli (tabella 7) si vede inoltre che l'unica differenza tra i campioni del Pakistan e delle Azzorre si riscontra nello spigolo O2<sup>I</sup>-O2<sup>II</sup> condiviso con il poliedro C2B, che è maggiore nelle Azzorre e minore nel Pakistan.

I siti C1 e C2B hanno distanze medie simili, che variano tra 1,986 e 1,991 Å nel primo caso e tra 1,981 e 1,991 Å nel secondo caso.

Come osservato per il sito C2A, anche nel sito C2B le distanze con gli ossigeni O2 sembrano essere più lunghe nelle Azzorre (1.976 - 1.981 Å) che nel Pakistan (1.968 - 1.974 Å); la cosa si ripercuote, come visto prima, sullo spigolo O2<sup>I</sup>-O2<sup>II</sup> condiviso con il poliedro C2A, che è maggiore nelle Azzorre e minore nel Pakistan.

Il sito più distorto tra i C è il C1. La fig. 3.2 mostra che le varianze angolari dei C1 del Pakistan differiscono poco da quelle dei C1 delle Azzorre, anche se sono tendenzialmente maggiori; nei due tipi di chevkinite sono molto simili anche gli elettroni. Per quanto riguarda i siti C2A, la fig. 3.2 mette in evidenza 2 gruppi con varianze ed elettroni distinti: i C2A dei campioni del Pakistan hanno una varianza angolare compresa tra 11.7 e 13.3 ed un numero di elettroni vicino a 23, i C2A delle Azzorre hanno varianze tra 10.3 e 11.5 ed un numero di elettroni tra 26.4 e 27.5.

Infine nella fig. 3.2 si può vedere che, per quanto riguarda i siti C2B, non ci sono significative differenze nelle distorsioni dei due tipi di chevkiniti che invece si distinguono chiaramente per il numero di elettroni.

I risultati messi in evidenza per i siti C verranno ripresi in esame nel capitolo riguardante la ripartizione cationica.

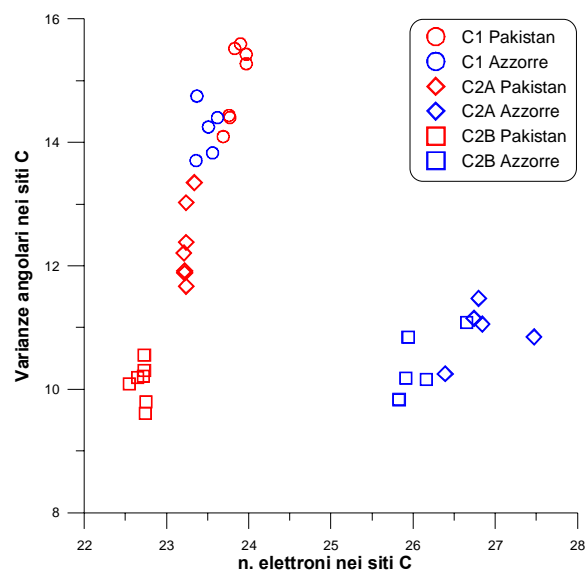


Fig. 3.2 Relazione tra le varianze angolari (Robinson et al., 1971) e il numero di elettroni dei siti C per i campioni studiati..

Dall'analisi dei dati riguardanti i poliedri S1 e S2 emerge che, mentre S1 è un tetraedro estremamente regolare con varianza angolare di circa 2 (angolo interno minimo =  $107.5^\circ$  e massimo =  $111.4^\circ$ ), S2 ha una varianza angolare decisamente più elevata pari a 22-24 (angolo interno minimo =  $103.9^\circ$  e massimo =  $114.1^\circ$ ). La presenza di due tetraedri cristallograficamente diversi, indotta dall'impacchettamento strutturale, è stata osservata anche in altri sorosilicati; ad esempio nella serie di epidoti studiati da Merli e Caucia (1997) il tetraedro T2 ha una varianza angolare compresa tra 2 e 5, mentre il T1 ha una varianza che oscilla tra 8 e 11.



## INDAGINI CHIMICHE

### 4.1 Generalità

Sui cristalli studiati sono state effettuate indagini chimiche quantitative con microsonda elettronica, presso l'Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR – Padova. Per le analisi sono state utilizzate una microsonda Cameca/Camebax nella prima parte dell'attività e una Cameca Sx50 nell'ultima parte.

Il lavoro si è dimostrato piuttosto complesso a causa del notevole numero di elementi da analizzare, ma soprattutto per la presenza nella chevkinite di un elevato contenuto di Terre Rare, elementi che presentano una sovrapposizione delle linee L.

Per risolvere le interferenze sono state fatte diverse prove variando il tipo di cristallo analizzatore, lo standard, la lambda caratteristica presa in esame e i tempi di conteggio al picco e al fondo.

Nei esperimenti iniziali sono stati analizzati i primi cristalli separati e analizzati con diffrattometro a cristallo singolo, anche se non presentavano caratteristiche, di intensità e forma del profilo dei raggi diffratti, molto buone.

Nel primo tentativo di analisi quantitativa sono stati analizzati 13 elementi (Si, Ti, Al, Ca, Mn, Fe, Nb, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Th), individuati nell'osservazione dello spettro del campione ottenuto con spettrometro EDS, con le condizioni di lavoro indicate in “prova 1” della tabella 8; come esempio sono state riportate in tabella 9.a le composizioni dei punti analisi del cristallo Pak2prova: sono indicate le percentuali in peso degli ossidi e i cationi calcolati sulla base di 22 ossigeni. La chiusura media delle percentuali in peso degli ossidi, ottenuta in questo esperimento, è intorno al 95-96%.

Nella seconda prova sono stati aumentati tensione di accelerazione, corrente del fascio e alcuni tempi di conteggio; sono stati utilizzati come standard per tutte le Terre Rare non più vetri (con un contenuto troppo basso di REE per il minerale in esame) ma fosfati di Terre Rare, ed inoltre per alcuni di questi elementi sono stati cambiati, sulla base degli studi eseguiti da Fialin et al. (1997), il tipo di cristallo analizzatore e la lambda caratteristica (“prova 2” della tabella 8). Dalla tabella 9.b, sempre riferita al cristallo Pak2prova, emerge che in questo esperimento è migliorata la chiusura delle percentuali in peso degli ossidi, mediamente intorno al 97%.

Dopo l'analisi del primo database riguardante il chimismo delle chevkiniti (Macdonald and Belkin, 2002), sono state apportate alcune modifiche alla strategia di lavoro finora perfezionata come indicato nella prova 3 della tabella 8; i risultati delle analisi eseguite con questa metodologia sono riportati nella tabella 9.c.

Dopo questi primi esperimenti si è deciso di analizzare i cristalli migliori, ripresi nel frattempo con il diffrattometro a cristallo singolo, utilizzando i cristalli analizzatori, le lambda caratteristiche e gli standard della prova 3 e aggiungendo anche l'analisi di Sr, Zr e Y ("prova 4" tabella 8). E' stata utilizzata la microsonda Cameca/Camebax per i campioni P1, P2, PN, P4, P5, AZ1; la microsonda Cameca Sx50 per P6, P7, AZ4gr, AZ4A, AZ4Q, AZ4L.

Infine alcuni cristalli (P4, P5, P6, P7, AZ1, AZ4gr, AZ4A) sono stati rianalizzati prendendo in esame anche il Gd e il F, e utilizzando per la misura dell'Y un cristallo analizzatore e uno standard diversi dalla prova 4 ("prova 5" tabella 8).

Nelle tabelle 10-21 sono riportate le composizioni dei punti analisi dei cristalli analizzati nelle prove 4 e 5: sono indicate le percentuali in peso degli ossidi e i cationi calcolati, con l'utilizzo del metodo stechiometrico di Droop (1987), sulla base di 22 ossigeni e vincolando la chiusura della formula a 13 cationi. Come si nota, non è stato riportato il contenuto di F: dato che dal ricalcolo in cationi si otteneva un valore costante molto piccolo 0.003 atomi per formula unitaria (a.f.u.), e data la forte interferenza tra la linea  $\alpha$  del F (energia 0.675, lambda 18.367) e la linea Mz1 del Ce, elemento tra quelli con contenuti più elevati, (energia 0.678, lambda 18.286), si è deciso di escludere la presenza di F nei campioni studiati.

Nella tabella 22 sono riportati i limiti di rivelabilità DL riferiti al cristallo AZ4gr che sono stati calcolati sulla base delle condizioni operative con l'utilizzo della formula seguente:

$$DL = \frac{2\sqrt{2B}}{P - B} C_o$$

con

$$B = \frac{BgStdCps}{StdCurrent} (2 * BgTime) * Current$$

$$P = \frac{PkStdCps}{StdCurrent} (PkTime) * Current$$



dove

$C_o$  = frazione in peso dell'elemento nello standard

$PkStdCps$  = intensità del picco sullo standard ( cps)

$BgStdCps$  = intensità media del fondo sullo standard (cps)

$StdCurrent$  = corrente del fascio sullo standard (nA)

$BgTime$  = tempo di conteggio del fondo sul campione (s)

$PkTime$  = tempo di conteggio del picco sul campione (s)

$Current$  = corrente del fascio sul campione (nA)

Per le chevkiniti è possibile dire che i limiti di rivelabilità, ottenuti con la strategia di analisi utilizzata, in generale siano:

- al di sotto di 200 ppm per Si, Ti, Ca, Mg, Al;
- intorno a 300 ppm per Fe e Mn;
- comprese tra 600 e 800 ppm per Nb, Zr, Sr, Y, Th;
- vicino a 1000 ppm per le REE.

Sulla base dei dati della tabella 22 si può affermare che lo Sr analizzato nei campioni delle Azzorre (valore medio = 70 ppm) non sia significativo, visto che il limite di rivelabilità è 10 volte superiore. Per quanto riguarda le misure di Y fatte nei campioni del Pakistan potrebbero essere non significative considerando che il valore medio pari a 500 ppm è dello stesso ordine di grandezza del relativo limite di rivelabilità.

Va inoltre sottolineato che gli errori sugli ossidi sono <1% se la percentuale in peso è >10, tra 5-10% se la percentuale in peso è circa 1, tra 10-20% se la percentuale in peso è compresa tra 0.2-1, tra 20-40% se la percentuale in peso è < 0.1.

## 4.2 Discussione dei dati

Dall'analisi delle tabelle 10-21 (prove 4 e 5) si osserva, in tutti i casi, un eccesso di cationi in A e un leggero difetto nei siti ottaedrici, ma, considerando le deviazioni standard dei singoli cationi, ci si accorge che tali differenze dalle chiusure ideali sono ampiamente entro l'errore. Emergono poi 3 grosse differenze tra le chevkiniti del Pakistan e quelle delle Azzorre:

1. I campioni del Pakistan sono caratterizzati da un maggior contenuto di REE e una minore quantità di Ca rispetto a quelli delle Azzorre. La fig. 4.1 mette in evidenza questa caratteristica e mostra inoltre come sia possibile distinguere, tra i cristalli delle Azzorre, due sottotipi, AZ1 e AZ4, il primo con più REE e meno Ca rispetto al secondo. Dalla fig. 4.1 è evidente anche che nei siti A della struttura avviene una sostituzione tra (Ca + Sr) e REE, vista la buona relazione lineare negativa esistente tra queste due grandezze, che è peraltro ben documentata in letteratura (Segalstad and Larsen, 1978; McDowell, 1979; Parodi et al., 1994; Macdonald and Belkin, 2002).

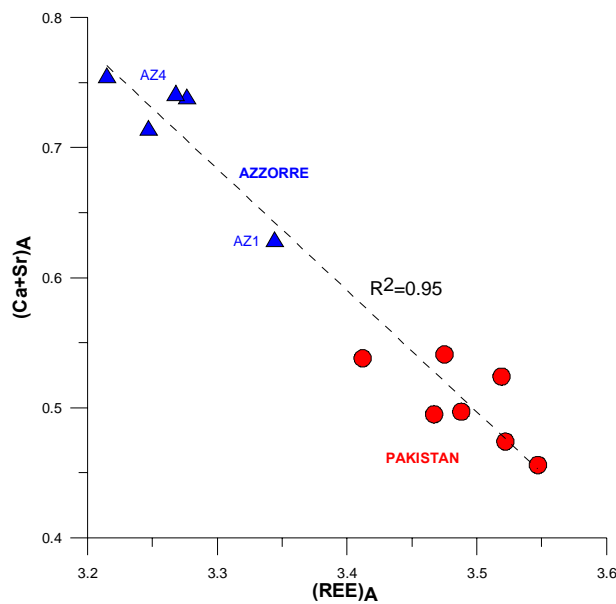


Fig. 4.1 - Relazione tra il contenuto di REE e di (Ca + Sr) nei siti A delle chevkinite studiate.

Equazione della retta di regressione tracciata:  $y = -0.932x + 3.759$  (coeff. di correlazione  $R^2 = 0.95$ ).

Per il principio di bilanciamento delle cariche, se si verifica una sostituzione REE (trivalenti) – Ca (bivalente) nei siti A, ci deve essere anche una sostituzione, a livello dei siti ottaedrici, tra ioni bivalenti, trivalenti e ioni tetravalenti, pentavalenti: la fig. 4.2 mette in evidenza la buona relazione lineare positiva tra i bivalenti dei siti A e i tetra-pentavalenti dei siti C.

In definitiva si può quindi affermare che, date le varie sostituzioni nei siti A e C, esista una buona correlazione lineare negativa tra REE dei siti A e la somma di (Ca + Sr) dei siti A con (Ti + Zr + Nb) dei siti ottaedrici (fig. 4.3).

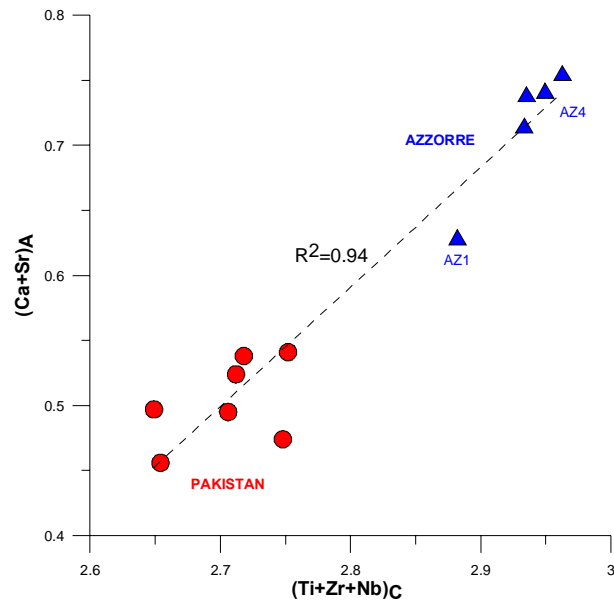


Fig. 4.2 – Relazione tra il contenuto di (Ti + Zr + Nb) nei siti C e di (Ca + Sr) nei siti A delle chevkiniti studiate. Equazione della retta di regressione tracciata:  $y = 0.919x - 1.982$  (coeff. di correlazione  $R^2 = 0.93$ ).

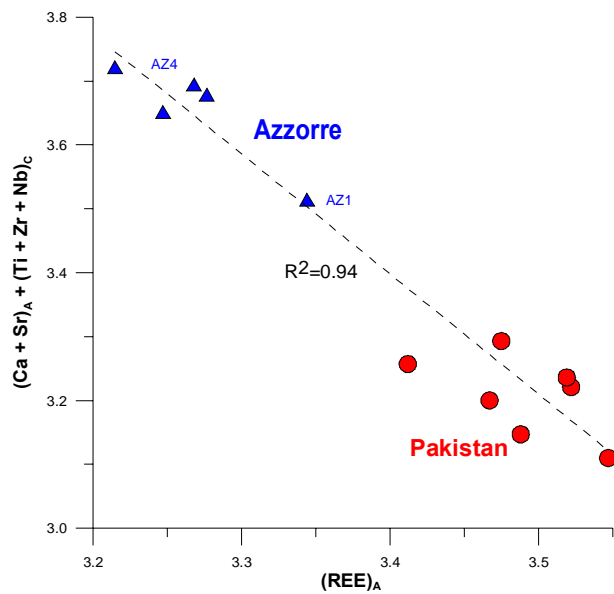


Fig. 4.3 – Relazione tra il contenuto di REE nei siti A e quelli di (Ca+Sr) nei siti A + (Ti + Zr + Nb) nei siti C delle chevkiniti studiate. Equazione della retta di regressione tracciata:  $y = -1.88x + 9.79$  (coeff. di correlazione  $R^2 = 0.94$ ).

2. I cristalli del Pakistan presentano un rapporto tra  $Fe^{3+}$  e  $Fe_{tot}$  più elevato rispetto a quelli delle Azzorre. Tale rapporto, nelle analisi con le condizioni della prova 5, varia tra 0.40 e 0.48 nei cristalli del Pakistan, e tra 0.21 a 0.24 nei campioni delle Azzorre.
3. Le chevkiniti delle Azzorre si distinguono dal Pakistan per l'abbondanza nei siti ottaedrici di Nb e Zr, rispettivamente 0.30 e 0.10 a.f.u. nelle Azzorre, 0.04 e 0.01 a.f.u. nel Pakistan.

Le variazioni chimiche osservate dei due tipi di chevkinite si riflettono su alcuni parametri di cella. La fig. 4.4 mostra come un maggior contenuto di (Ca+Sr), cationi con raggio ionico più grande rispetto a quello delle REE, provochi un aumento dell'angolo  $\beta$ : si può quindi distinguere il gruppo di campioni del Pakistan con un contenuto di (Ca+Sr) di circa 0.5 a.f.u. e un angolo  $\beta$  compreso tra  $100.5^\circ$  e  $100.6^\circ$ , e il gruppo delle Azzorre con circa 0.7 a.f.u. di (Ca+Sr) e un angolo  $\beta$  di  $100.7^\circ$ .

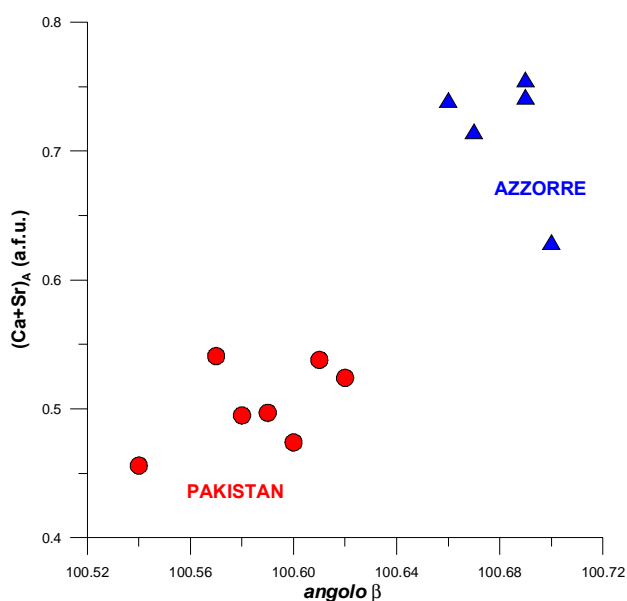


Fig. 4.4 – Variazione dell'angolo  $\beta$  in funzione del contenuto di (Ca+Sr) nei siti A delle chevkiniti studiate.

Variazioni di qualche unità sulla seconda decimale, sempre in funzione del contenuto di (Ca+Sr), si possono osservare anche sui lati di cella  $a$  e  $b$  (figg. 4.5 e 4.6).

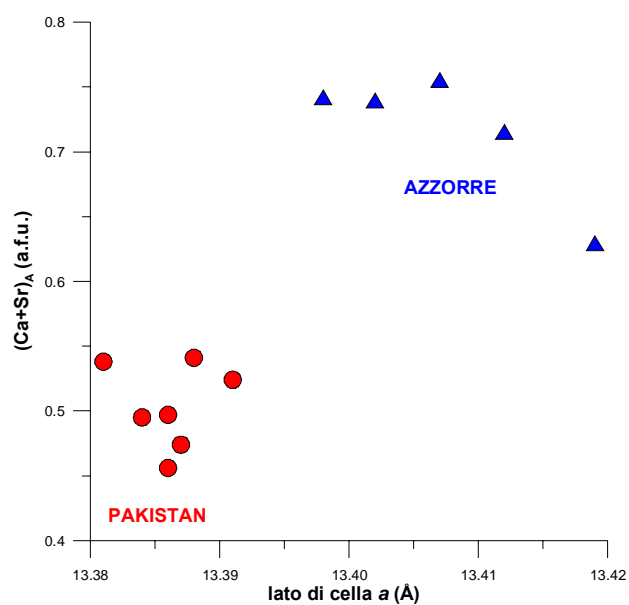


Fig. 4.5 – Variazione del lato cella  $a$  in funzione del contenuto di (Ca+Sr) nei siti A delle chevkiniti studiate.

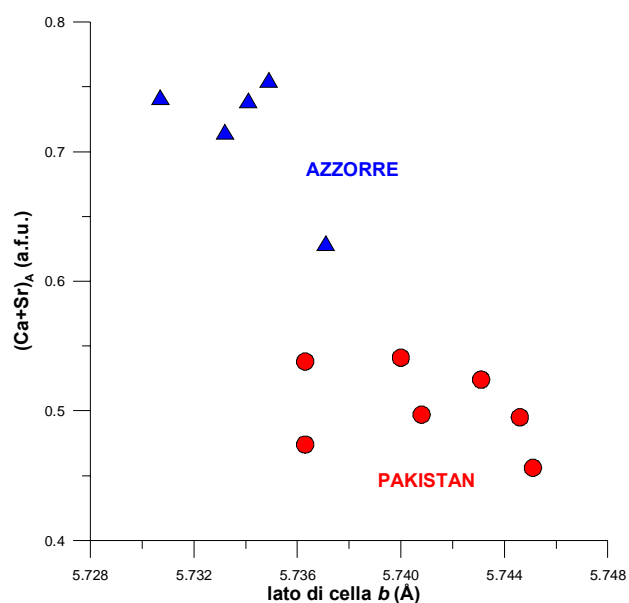


Fig. 4.6 – Variazione del lato cella  $b$  in funzione del contenuto di (Ca+Sr) nei siti A delle chevkiniti studiate.

Nelle tabelle 10-21 sono riportati, per ciascuna analisi, anche il confronto tra il numero medio di elettroni chimici ( $n_{\text{med}}e^-_{\text{chimici}}$ ) e il numero di elettroni di affinamento ( $n_{\text{raffinamento}}e^-$ ). Tra i due dati si nota un ottimo accordo, infatti le differenze tra i due dati sono al massimo del 2% e nella maggior parte dei casi intorno all'1%.

Viste le difficoltà incontrate nell'analisi chimica quantitativa con microsonda elettronica delle chevkiniti, si era pensato di utilizzare, per lo studio del chimismo, anche un'altra metodologia, la spettrometria di massa a emissione di plasma con accoppiamento induttivo. A tale scopo sono stati separati e macinati 50 mg di chevkinite del Pakistan e quindi si è passati alla dissoluzione del minerale con la procedura di Shapiro (Casetta et al., 1990) in modo tale che non rimanessero residui di acido fluoridrico che avrebbero potuto causare danni alla macchina. Tale procedura si è rivelata però troppo poco aggressiva per questi materiali e quindi è stata abbandonata questa strada.

## STUDIO CON SPETTROSCOPIA MÖSSBAUER

### 5.1 Introduzione

L'effetto Mössbauer consiste nell'assorbimento risonante di fotoni senza perdita di energia per rinculo nucleare. Infatti, i fotoni prodotti dal decadimento di un nucleo radioattivo, possono promuovere a stati eccitati altri nuclei dello stesso isotopo che si trovano inizialmente allo stato fondamentale (fig. 5.1). E' essenziale che questo fenomeno avvenga senza rinculo, altrimenti l'energia trasportata dalla radiazione diventa minore di quella necessaria per fare avvenire l'assorbimento (differenza di energia fra i due livelli).

L'effetto Mössbauer si verifica per diversi elementi della tabella periodica, e tra questi i più correntemente usati sono il ferro, lo stagno, l'eurobio e l'antimonio.

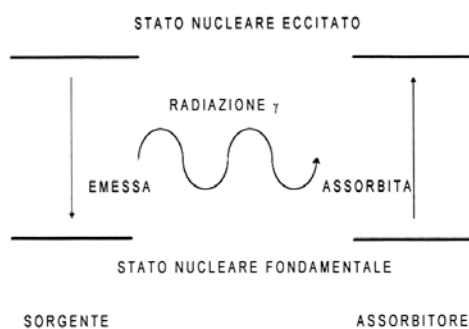


Fig. 5.1. Schema dell'effetto Mössbauer.

Un nucleo immerso in un solido ha una probabilità non nulla di emettere ed assorbire fotoni senza rinculo. Infatti, all'interno di una matrice solida, il nucleo non è isolato, ma vincolato nel reticolo e non può rinculare liberamente. In queste condizioni, esiste una frazione di eventi che avviene senza rinculo e di conseguenza una probabilità non nulla di avere emissione e assorbimento di fotoni senza dispersioni di energia. La probabilità che un evento avvenga senza rinculo è anche funzione della temperatura. A bassa temperatura, c'è infatti un aumento della frazione di eventi senza rinculo dovuto soprattutto all'irrigidimento del sistema. Per ottenere dunque l'effetto Mössbauer, è necessario lavorare soltanto con campioni solidi o soluzioni congelate.

I nuclei risentono dell'influenza dell'intorno chimico e sono immersi in campi elettrici e magnetici creati dagli elettroni e dalle cariche degli ioni circostanti. Inoltre, presentano vari tipi di momenti nucleari i quali interagiscono con i campi magnetici ed elettrici presenti nella regione nucleare, con conseguente perturbazione dei livelli energetici del nucleo stesso. Tali perturbazioni, chiamate interazioni nucleari iperfini, si riflettono nello spettro Mössbauer e vengono definite mediante i parametri:

- shift isomerico ( $\delta$ )
- splitting di quadrupolo ( $\Delta E_Q$ )
- splitting magnetico ( $\Delta E_M$ ).

#### Shift isomerico ( $\delta$ )

Se il nucleo sorgente e quello contenuto nel campione sono identici, ovvero se l'intorno elettronico nei due casi è identico, l'energia della transizione sarà la stessa e si avrà un assorbimento Mössbauer. Non si verifica invece alcun assorbimento se il nucleo Mössbauer nel campione è anche solo leggermente diverso dalla sorgente, perchè l'energia della transizione non è più la stessa. Si ripristina l'assorbimento variando debolmente l'energia della sorgente mediante effetto Doppler, imprimendo, cioè, alla sorgente un moto con velocità variabile in modo accuratamente controllato. A sorgente e campioni identici, si rileva un massimo di assorbimento centrato a velocità zero ( $\delta = 0$ ), altrimenti si avrà uno spostamento del picco di assorbimento rispetto a tale velocità noto come shift isomerico  $\delta$ .

Lo shift isomerico risente di ogni fattore che può fare variare la densità elettronica, e quindi, cambiamenti degli stati di ossidazione, numero di coordinazione, ibridazione e polarità dei legami.

#### Splitting di quadrupolo ( $\Delta E_Q$ )

I nuclei che si trovano in stati con un valore del numero quantico di spin nucleare  $I > 1/2$  hanno distribuzioni di carica non sferiche caratterizzate da un momento di quadrupolo. Quando questo risente di un campo elettrico asimmetrico, prodotto dalla distribuzione di carica elettronica o disposizione dei leganti non simmetriche, la degenerazione dei livelli nucleari viene persa.

Si può illustrare lo splitting di quadrupolo con l'isotopo  $^{57}\text{Fe}$ . Il suo stato fondamentale è caratterizzato da uno spin  $I = \pm 1/2$  mentre lo stato eccitato, che ha energia +14.4 KeV rispetto al primo, ha spin  $I = \pm 3/2$ . La presenza di un gradiente di campo elettrico (EFG) non interferisce con lo stato fondamentale, mentre lo stato eccitato viene separato in due sottolivelli caratterizzati da  $m_1 = \pm 1/2$  e  $m_2 = \pm 3/2$ . Sono quindi possibili due transizioni



dallo stato fondamentale. In conclusione, lo splitting di quadrupolo permette di ricavare informazioni sulla distribuzione elettronica e sulla natura dei leganti nell'intorno del nucleo Mössbauer.

La strumentazione necessaria per eseguire uno spettro Mössbauer è costituita essenzialmente da una sorgente di radiazioni, un sistema di dispersione dei fotoni in base alla loro energia (dispersore Doppler), il campione, un rivelatore dei fotoni e un sistema di raccolta dei dati. La principale differenza rispetto ad altre spettroscopie è dovuta all'alto intervallo di energia in cui si lavora, poiché sfrutta l'assorbimento risonante dei raggi. La sorgente usata per le misure è costituita dall'isotopo radioattivo  $^{57}\text{Co}$ .

Le sorgenti emettono una radiazione esclusivamente monocromatica, a differenza delle altre spettroscopie. Applicando l'effetto Doppler, la sorgente viene messa in movimento rispetto al campione in modo da modulare l'energia della radiazione. In questo modo, si riesce a variare in modo continuo l'energia emessa dalla sorgente.

Il campione deve contenere un isotopo Mössbauer attivo ed è preparato pesando alcuni milligrammi di sostanza finemente macinata che viene sospesa in paraffina. La sospensione così ottenuta viene inserita in una lamina di piombo quadrata spessa 2 mm, con un foro nella parte centrale di diametro di circa 1.5 cm. Il campione viene investito continuamente dai raggi, ma soltanto i fotoni che hanno energia opportuna vengono assorbiti.

## 5.2 Risultati

Gli spettri Mössbauer relativi a un campione di chevkinite del Pakistan (fig. 5.2) sono stati raccolti utilizzando un spettrometro convenzionale che lavorava ad accelerazione costante e utilizzava una sorgente a temperatura ambiente di  $^{57}\text{Co}$  in matrice di Rodio. I parametri iperfini, shift isomerico  $\delta$ , splitting di quadrupolo  $\Delta E_Q$  e ampiezza di linea  $\Gamma$ , tutti espressi in mm/s, sono stati ottenuti mediante una tecnica standard di minimizzazione dei minimi quadrati. Gli spettri sono stati ottimizzati usando il minor numero possibile di componenti utilizzando profili lorentziani. Lo shift isomerico è riportato rispetto al ferro metallico a temperatura ambiente. In un primo tempo lo spettro è stato raccolto a temperatura ambiente ottenendo due forti e asimmetrici assorbimenti a bassa velocità ed un terzo a velocità maggiori, indicando la presenza di uno o più siti contenenti ferro(III) e ancora uno o più contenenti ferro(II). Un'analisi accurata, però, ha portato a risultati ambigui e certamente non univoci che erano, inoltre, in disaccordo con

quanto ottenuto mediante la ripartizione cationica. Questo ha spinto a raccogliere lo spettro a bassa temperatura (10 K) nella speranza che la dipendenza dalla temperatura dei vari parametri tipici di ciascun componente portasse ad uno spettro più facilmente interpretabile. In questo modo si è giunti a convergenza con un modello che prevede un sito ottaedrico distorto a ferro(III) che rende conto del 52% del ferro totale e due siti, ancora ottaedrici, contenenti ferro(II) rispettivamente per il 21 e 28% sempre del ferro totale e diversi tra loro per differenti distorsioni riguardanti l'aspetto geometrico e/o la seconda sfera di coordinazione.

T (K)	$\delta$	$\Delta E_Q$	$\Gamma$	A (%)	Attribuzione
10 K	0.36	1.00	0.49*	52	Fe(III)M
	1.25	1.99	0.33	21	Fe(II)M
	1.31	2.27	0.32	28	Fe(II)M

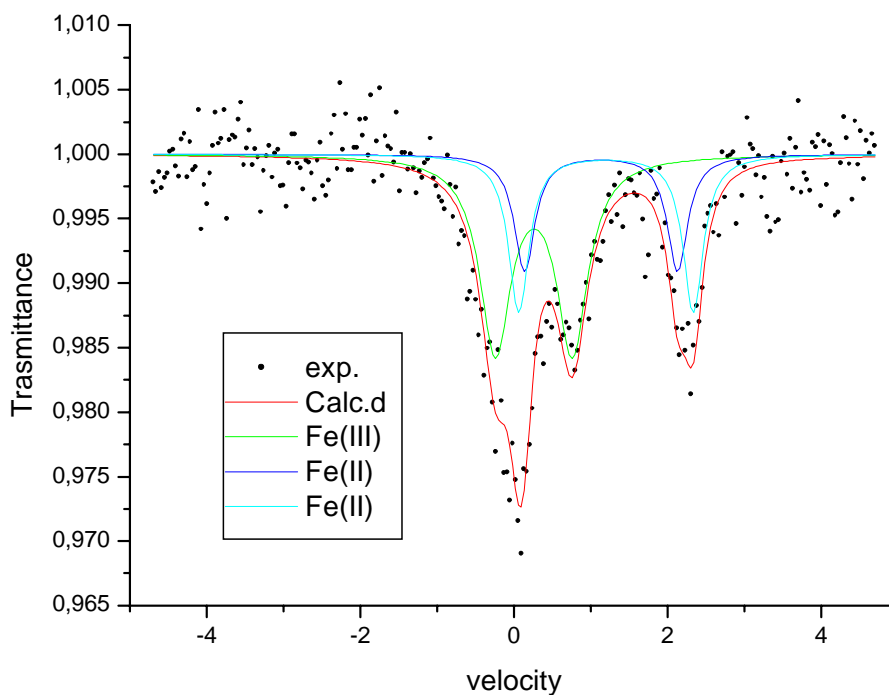


Fig. 5.2 Parametri e spettro Mössbauer relativi al campione di chevkinite del Pakistan alla temperatura di 10K.

## RIPARTIZIONE CATIONICA

### 6.1 Introduzione

Come già rivelato dal raffinamento strutturale delle occupanze, è evidente che nessun sito può essere considerato totalmente occupato da un unico catione. Le ragioni principali sono le seguenti:

#### Siti A

La Terra Rara più leggera è il La con numero atomico 57; eppure sia nei siti A1 che nei siti A2 è presente un numero medio di elettroni ( $ne^-$ ) significativamente inferiore: rispettivamente 54.66 e 52.18 in Pakistan, 53.40 e 51.47 in AZ1, 52 e 50 in AZ4 (tabella 24); questo significa che né A1 né A2 sono completamente occupati dalle Terre Rare ma piuttosto da una miscela di Ca e REE. Inoltre, il rapporto costante tra  $ne^-$  A1 e  $ne^-$  A2 segnala simili meccanismi di distribuzione cationica sia nei campioni del Pakistan che in quelli delle Azzorre. Ancora,  $ne^-$  A1 è sempre maggiore di  $ne^-$  A2, il che indica la presenza di cationi più pesanti nel sito A1 a coordinazione 8 che nel sito A2 a coordinazione 10.

#### Siti ottaedrici

Il sito B è il più grande (distanza media  $\sim 2.156\text{\AA}$  in tutti i campioni), perciò è quello maggiormente occupato da  $\text{Fe}^{2+}$ . Il  $ne^-$  B in Pakistan, significativamente minore di 26 (24.7), indica comunque una piccola sostituzione di  $\text{Fe}^{2+}$  da parte di specie cationiche più leggere (es. Mg); nelle Azzorre invece  $ne^-$  B è più vicino a 26, e quindi vi è una maggiore occupanza di  $\text{Fe}^{2+}$  rispetto al Pakistan.

I siti C sono caratterizzati da distanze di legame più corte che nel sito B, indicando in tutti i casi una maggiore occupanza di  $\text{Ti}^{4+}$ . Il sito C2B è quello con la maggiore occupanza di  $\text{Ti}^{4+}$  dato il minore numero di elettroni e la distanza di legame più corta: in Pakistan, ad esempio,  $ne^-$  è 22.70 e la distanza di legame media è  $1.984\text{\AA}$  e quindi ci si può aspettare una quasi totale occupanza del  $\text{Ti}^{4+}$ ; nelle Azzorre la distanza di legame media è appena più lunga ( $\sim 1.988\text{\AA}$ ) e  $ne^-$  C2B, significativamente maggiore ( $\sim 26$ ), indica la presenza di un catione più pesante (ma con raggio ionico non tanto più grande) del  $\text{Ti}^{4+}$  (es. Nb).

Tra i siti C, C2A ha la distanza media maggiore e ciò comporta significative sostituzioni del  $\text{Ti}^{4+}$  da parte di un catione a raggio ionico maggiore (es.  $\text{Fe}^{2+}$ ). Questa sostituzione da

parte di cationi più grossi e più pesanti (es.  $\text{Fe}^{2+}$  e Nb) è più evidente nelle Azzorre dove anche il numero di elettroni è più elevato ( $\sim 27$ ).

Infine il sito C1 è caratterizzato da un numero di elettroni maggiore di 22 (23.8 in Pakistan e  $\sim 23.4$  e nelle Azzorre), il che indica la presenza di uno o più cationi più pesanti assieme al  $\text{Ti}^{4+}$  ( $\text{Fe}^{3+}$  e forse anche  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Si è deciso di elaborare una distribuzione dei cationi nei singoli siti cristallografici solo per i cristalli di cui si disponeva di un chimismo completo (analizzati con la strategia di lavoro indicata nella prova 5 della tabella 8), e precisamente, per AZ1, AZ4gr, AZ4A, P4, P5, P6, P7.

I primi tentativi di ripartizione sono stati eseguiti con un foglio elettronico partendo dai seguenti dati:

- frazioni atomiche per unità di formula ottenute dall'analisi chimica;
- numero di elettroni di ciascun sito cristallografico, escludendo quelli del tetraedro nel quale è sempre stata assunta una occupanza piena del Si;
- distanze medie dei siti ottaedrici.

Di volta in volta venivano fatte variare i contenuti dei vari siti tenendo sotto controllo le differenze tra elettroni calcolati ed elettroni osservati e tra distanze medie calcolate e distanze medie osservate. Le distanze medie calcolate sono state ottenute assumendo un contributo lineare di ciascuna frazione atomica alle distanze; sono stati utilizzate per i cationi le dimensioni dei raggi ionici puri (Shannon, 1976), e si è considerato il raggio dell'anione pari a  $1.37 \text{ \AA}$ , tenendo conto della coordinazione media dell'ossigeno in questa struttura (Sokolova et al., 2004).

Queste prime elaborazioni hanno portato ad un buon esito per gli elementi maggiori, mentre non si è riusciti ad arrivare ad un'assegnazione univoca degli elementi minori.

Una distribuzione completa di tutte le specie cationiche nei numerosi siti strutturali delle chevkiniti, è stata ottenuta con l'utilizzo di un programma che cerca il minimo di una funzione di errore utilizzando il metodo del semplice (Nelder and Mead, 1965.; Giorgio Menegazzo, comunicazione personale). Sono state prese in esame per ciascun cristallo 49 grandezze, considerate con il loro errore, e precisamente:

- grandezze ottenute dal raffinamento strutturale:
  1. numero di elettroni, e loro errori, nei siti A1, A2, B, C1, C2A, C2B (tabella 3) (n. di dati: 6);
  2. distanze di legame medie, e loro errori, nei siti B e C (tabelle 5) (n. di dati: 4);

- grandezze ottenute dall'analisi chimica:
  1. singole frazioni atomiche per 22 ossigeni considerate con le loro deviazioni standard ottenute mediando i punti analisi delle prove 5 (tabelle 10b, 11b, 12b, 18b, 19b, 20b, 21b); va sottolineato che gli errori sul  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  sono stati considerati notevolmente più elevati della loro deviazione standard, a causa della propagazione di errori dovuta al calcolo della ripartizione  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$  eseguita su base stechiometrica (n. di dati: 19);
  2. la somma degli elettroni, e relativo errore, delle frazioni atomiche occupanti A, B, e C, ottenute dall'analisi chimica (n. di dati: 1);
- somma dei cationi nei singoli siti A1, A2, B, C1, C2A, C2B, Si1, Si2 ( $\sigma \pm 0.001$ ) (n. di dati: 8);
- numero totale di cationi (= 13) per 22 ossigeni ( $\sigma \pm 0.005$ ) (n. di dati: 1);
- numero totale di cariche negative (44) per unità di formula ( $\sigma \pm 0.05$ ) (n. di dati: 1);
- “bond valence sums” (BVS) (Brown, 2002) per ciascun ossigeno, calcolate di volta in volta sulla base della distribuzione cationica ( $\sigma \pm 0.2$ ) (n. di dati: 8);
- il rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  misurato attraverso la spettroscopia Mössbauer ( $\sigma \pm 0.05$ ) (n. di dati: 1), solo per i campioni del Pakistan.

Per le chevkiniti studiate, sono state fatte inoltre le seguenti assunzioni riguardo alla possibile distribuzione di cationi:

- entrambi i siti A possono essere occupati da REE, Ca, Th, e Sr;
- il sito B può essere occupato da  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, Mn, Ca, Y e Zr;
- i siti C possono essere occupati da  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg,  $\text{Fe}^{3+}$ , Ti, Nb, Zr e Al.

## 6.2 Risultati

Le distribuzioni dei singoli cristalli ottenute con il programma di minimizzazione sono presentate nella tabella 23; si è ritenuto utile determinare anche la distribuzione di un cristallo medio per il Pakistan ( $P_{\text{medio}}$ ) e un cristallo medio per i cristalli AZ4 ( $AZ4_{\text{medio}}$ ) partendo da grandezze mediate. I dettagli dei risultati della minimizzazione sono riportate nella tabella 24.

La distribuzione cationica nei siti A con coordinazione 8 e 10, rispettivamente A1 e A2, è stata calcolata tenendo in considerazione il numero di elettroni. Come risultato, Ce e Ca si trovano quasi equamente distribuiti tra A1 e A2; il La, la Terra Rara più leggera, si trova solo nel sito A2, mentre Pr, Nd, Sm e Gd, più pesanti, si trovano solo nel sito A1 assieme al Th. La distribuzione dei cationi così ottenuta è in accordo anche con le

distanze di legame osservate: il poliedro A1, che è più piccolo di A2, ospita cationi con raggio ionico più piccolo, mentre A2 ospita cationi con raggio ionico maggiore. Di fatto Ito (1967) ha dimostrato, attraverso la crescita sperimentale di chevkiniti e perrieriti, che tutta la geometria delle chevkiniti, a partire dai parametri di cella, è influenzata dalle specie cationiche residenti nei siti A. Ulteriore conferma dell'attendibilità di questa distribuzione è fornita dalla geochimica: le Terre Rare più pesanti Pr, Nd, Sm, Gd risiedono tutte nello stesso sito, A1.

Il sito B, in tutti i campioni, è dominato dal  $\text{Fe}^{2+}$ . I campioni del Pakistan si distinguono però da quelli delle Azzorre per il minor contenuto di  $\text{Fe}^{2+}$  (circa 0.80 nel Pakistan, circa 0.85 a.f.u. nelle Azzorre). Nei cristalli del Pakistan è presente, inoltre, un quantità media di Mg pari a 0.1 a.f.u., e sembra che, proprio questa sostituzione  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg, sia responsabile della maggiore distorsione dei siti B del Pakistan rispetto a quelli delle Azzorre (fig 3.1); il diverso contenuto di Mg anche tra i singoli cristalli del Pakistan (es. confronto tra P5 e P7 della tabella 23) determina una certa variabilità della distorsione, come osservato nel capitolo 3.

I siti C sono disordinati.

Nel sito C1 i cationi dominanti sono Fe e Ti; mentre nel Pakistan il Fe è solo  $\text{Fe}^{3+}$ , nelle chevkiniti delle Azzorre in cui il rapporto  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  è più basso che nel Pakistan, sono presenti sia  $\text{Fe}^{2+}$  che  $\text{Fe}^{3+}$ .

Nei siti C2 il Ti è il catione dominante rispetto a tutti gli altri, mentre il  $\text{Fe}^{2+}$  è presente in minore quantità. I C2 delle chevkiniti delle Azzorre si distinguono anche per il notevole contenuto di Zr e di Nb; lo Zr si trova ordinato in C2A, mentre il Nb si disordina tra i siti C2A e C2B.

La fig. 6.1 evidenzia che il diverso contenuto di Ti+Nb+Zr nei siti C potrebbe essere responsabile della loro diversa distorsione; la varianza angolare sembra diminuire in relazione al maggior contenuto di penta-tetravalenti, e quindi alla minore quantità di Fe. Sono state calcolate anche le valenze di legame (BVS) con il metodo di Brown (2002) (tabella 25), che hanno confermato l'attendibilità della distribuzione determinata. Dalla tabella 25 emerge che l'O6 è l'unico ossigeno sottosaturo, ma questo è probabilmente dovuto alla sottostima del contributo di carica.

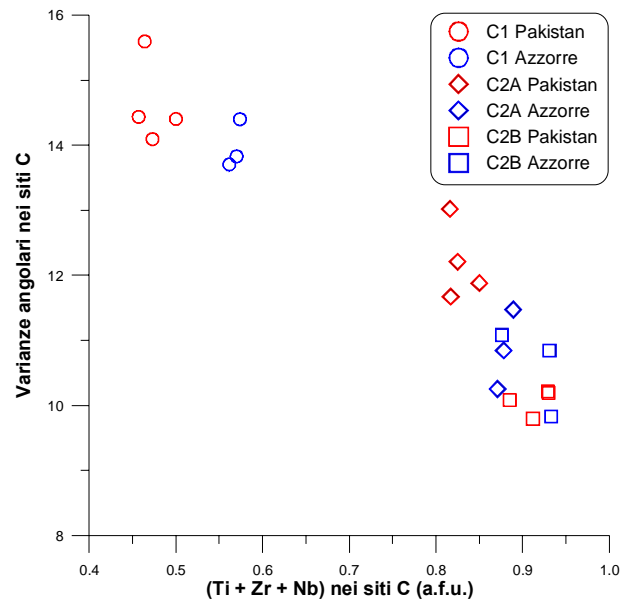


Fig. 6.1 Relazione tra la varianza angolare (Robinson et al., 1971) e il contenuto di (Ti + Zr + Nb) nei siti C dei campioni studiati.





## **STUDIO CON MICROSCOPIO ELETTRONICO IN TRASMISSIONE**

### **7.1 Generalità**

Sui campioni di chevkinite è stato effettuato uno studio microstrutturale, condotto presso il Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche dell'Università di Torino, con un microscopio elettronico in trasmissione (TEM) Philips CM12 (che opera a tensione massima di 120 kV, con un cristallo di LaB<sub>6</sub>) a cui è annessa una microanalisi EDS (con rivelatore di Si drogato Li).

Tale indagine ha permesso di ottenere diversi tipi di immagini:

- 1) immagini a ingrandimenti medi (13000 – 76000 ingrandimenti);
- 2) immagini di diffrazione (SAED, Selected Area Electron Diffraction);
- 3) immagini di reticolo diretto (HRTEM) a elevati ingrandimenti secondo precise orientazioni cristallografiche.

Nella microscopia elettronica in trasmissione, se si osserva solo il fascio diretto si hanno le immagini in campo chiaro (bright field), mentre si possono avere immagini in campo scuro (dark field) quando si osserva un fascio diffratto.

Le immagini in campo scuro vengono spesso utilizzate come una parte complementare all'immagine in campo chiaro. Il termine campo scuro è dovuto al fatto che la maggior parte del cristallo viene lasciata al buio.

Se il campione analizzato è cristallino, la radiazione incidente viene diffratta dal campione secondo angoli obbedienti alla legge di Bragg, analogamente a quanto avviene per i raggi X.

La lunghezza d'onda degli elettroni (nel caso presente 0.032 Å con tensione di lavoro di 120 kV, contro valori dell'ordine di 1 Å per i raggi X), il tipo di interazione tra questi ed il materiale cristallino è tale per cui si ottengono effetti di diffrazione registrabili immediatamente. Inoltre, deformazioni e/o variazioni anche molto piccole nei reticoli cristallini comportano variazioni locali nella orientazione dei piani reticolari che possono essere messe in evidenza con facilità. La figura di diffrazione elettronica consiste in una sezione piana, non distorta, del reticolo reciproco (r.r.) perpendicolare all'asse del microscopio e costituita da un grande numero di macchie di diffrazione o fasci diffratti ("spots").

Misurando direttamente sulle lastre fotografiche le periodicità tra queste macchie R (cioè la distanza tra lo spot centrale, corrispondente al fascio trasmesso, e lo spot diffratto in esame), conoscendo la lunghezza d'onda utilizzata  $\lambda$  e la distanza L tra il campione e la lastra fotografica (distanza di lavoro in mm o lunghezza della camera, indicata dalla macchina e periodicamente tarata) si risale alle distanze interplanari  $d_{hkl}$ .

Dalla legge di Bragg:  $\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$  si ricava:  $\lambda/d_{hkl} = 2\sin\theta$ ;

dalla fig. 7.1, si osserva che  $R = L\tan 2\theta$ ; per cui:  $\tan 2\theta = R/L$ ;

considerando che a 120 kV :  $\lambda = 0,032\text{Å}$  e  $\theta = 1-2^\circ$

si ha che:  $\tan 2\theta \approx 2\sin\theta$

per cui:  $R/L \approx \lambda/d_{hkl} \longrightarrow d_{hkl} = \lambda L/R$

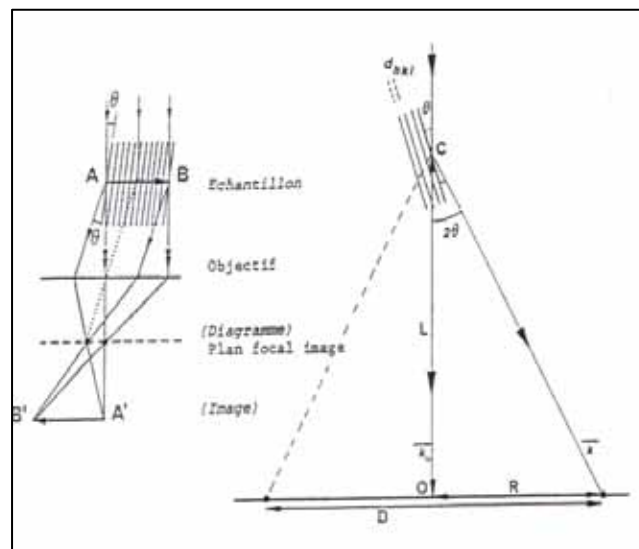


Fig. 7.1. Condizioni necessarie per la diffrazione.

Se il vettore reciproco perpendicolare al piano di r.r. in esame è particolarmente corto, data la notevole lunghezza del raggio della sfera di Ewald, è possibile talvolta registrare, su una singola lastra fotografica, uno o più piani di r.r. appartenenti ad uno o più ordini superiori ed inferiori. In questi casi è possibile sia simulata la presenza di macchie di diffrazione nel piano di r.r. preso in esame, magari in posizioni vietate dalla simmetria o simulanti periodicità errate. In alcuni casi è anche possibile, mediante opportune misure e relazioni, risalire al valore del parametro reticolare diretto nella terza dimensione, cioè lungo l'asse di osservazione. Questi particolari effetti di diffrazione possono a volte essere riconosciuti mediante l'osservazione in diffrazione di regioni di campione più spesse ed anche ruotando leggermente il campione. La diffrazione elettronica serve, quindi, sia per definire la struttura (anche locale) di un campione e, insieme a dati ottenuti con altri metodi, per consentirne la modellizzazione, sia anche per orientare il

campione secondo direzioni cristallografiche opportune per l'osservazione del reticolo cristallino in alta risoluzione.

Le immagini in HRTEM si ottengono facendo interferire il fascio trasmesso ed un certo numero di fasci diffratti (orientati simmetricamente rispetto al fascio trasmesso) ed effettuando le osservazioni ad elevati ingrandimenti, superiori a 100.000. L'immagine risultante, sotto determinate condizioni (orientazione, spessore e conduttività del campione opportuni, corretto allineamento delle lenti, alta risoluzione puntuale dello strumento, distanze interplanari non inferiori alla risoluzione puntuale, etc.) avrà una struttura periodica bidimensionale direttamente relativa alla distribuzione atomica nel cristallo. Nelle opportune condizioni di lavoro è possibile quindi osservare direttamente, anche se localmente, la struttura cristallina e molte caratteristiche strutturali non rilevabili con altre tecniche, quali per esempio: difetti reticolari, difetti di impilamento strutturale, difetti polisomatici, direzioni di crescita o di dissoluzione, ecc..

Il materiale da esaminare al TEM deve essere preparato secondo procedure lunghe e complesse. L'ottenimento infatti di diffrattogrammi elettronici adatti alle indagini sopradette, e anche di immagini in alta risoluzione, dipende molto da questo fattore.

Dato che l'interazione degli elettroni con il materiale è molto forte, il campione deve avere uno spessore minore di 200 Å (meglio ancora se dell'ordine di 100 Å) perché possa essere considerato trasparente agli elettroni a 120 kV.

Le tecniche di preparazione dei campioni con spessore opportuno per indagini strutturali sono principalmente due:

- ◆ macinazione,
- ◆ assottigliamento per via ionica.

In questo lavoro di tesi, i campioni sono stati ridotti di dimensioni per macinazione ad umido (con alcool isopropilico), in un mortaio di agata e utilizzando un pestello di agata; la sospensione è stata poi depositata su retini di Cu ricoperti da un sottile film di C.

Il campione preparato viene collocato in un'asta porta-campioni. C'è la possibilità di scegliere tra diversi tipi di portacampioni: fisso, ad una sola inclinazione, ad inclinazione e rotazione, a doppia inclinazione. Per gli studi di carattere cristallografico il portacampione più adatto è quello "a doppia inclinazione": quello utilizzato nel lavoro consiste di due assi di rotazione perpendicolari tra loro e contenuti nel piano normale all'asse del microscopio.

## 7.2 Discussione dei dati

I microgranuli osservati appaiono generalmente molto scuri e in alcuni casi presentano spigoli netti.

Nell'appendice I sono riportati alcuni esempi rappresentativi di immagini ottenute con il TEM:

- figg. 1-8: immagini di microcristalli di chevkinite, a ingrandimenti medi, visti secondo direzioni principali, e relativi SAED.
- fig. 9 immagine a ingrandimenti elevati che mostra le frange reticolari;
- figg. 10-11 immagini in alta risoluzione.

Le immagini di diffrazione mostrano tutte macchie di diffrazione nette e luminose e questo significa che i campioni studiati sono caratterizzati da elevata cristallinità; gli spots sono inoltre tutti perfettamente puntiformi a dimostrazione che nelle direzioni cristallografiche osservate non vi sono difetti strutturali alla scala della diffrazione.

Le figure di diffrazione mostrano solamente riflessi (hk0) con  $h+k=2n$ , a conferma che il reticolo della chevkinite è di tipo C; nella fig. 7.2 è riportato, come esempio, un SAED di un microgranulo delle Azzorre visto secondo la direzione [010] con la relativa indicizzazione.

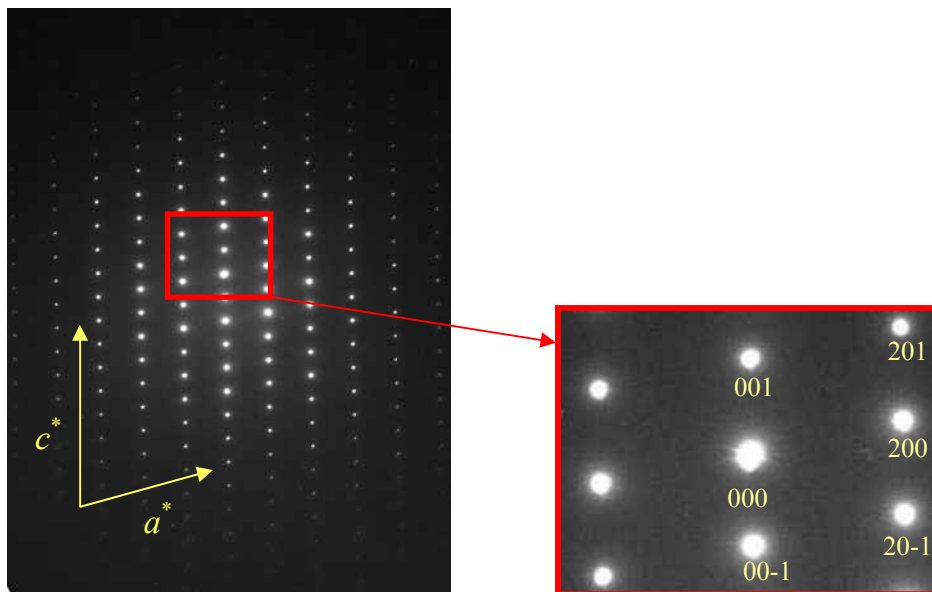


Fig. 7.2. SAED di un microgranulo delle Azzorre (Azz33) visto secondo la direzione [010].

In alcuni SAED sono stati osservati riflessi di debole intensità non ammessi dalle regole di estinzione dovute alla simmetria cristallina (elementi di simmetria con scorrimento).

La presenza di riflessi “proibiti” nella diffrazione di elettroni è dovuta ad “effetti dinamici” (possibili con gli elettroni e non con i raggi X). Infatti, gli elettroni diffratti da una famiglia di piani reticolari possono giocare il ruolo di fascio primario per un'altra famiglia di piani e quindi essere nuovamente diffratti. In pratica, secondo una certa orientazione del campione rispetto al fascio primario si ha un “cambiamento di origine” e, se esistono i punti di diffrazione di indici  $h_1 k_1 l_1$  e  $h_2 k_2 l_2$ , può comparire un riflesso di indici  $h_1 - h_2, k_1 - k_2, l_1 - l_2$  oppure  $h_1 + h_2, k_1 + k_2, l_1 + l_2$ . Una rotazione del campione di pochi gradi fa sparire tali riflessi deboli.

Per simulare le diffrazioni elettroniche, confrontarle con quelle sperimentali e quindi identificare e/o convalidare la direzione di osservazione e il piano di diffrazione osservato, è stato usato il programma Ca.R.Ine Crystallography 3-1 (Boudias & Monceau, 1998).

Nelle figg. 1-8 dell'appendice I si è cercato di mettere in relazione i caratteri morfologici dei granuli studiati con le orientazioni cristallografiche principali, in particolare per vedere se esistono delle direzioni preferenziali di fratturazione, sovrapponendo le immagini a ingrandimenti medi con i corrispondenti SAED. Dalla tabella riassuntiva dell'Appendice, che riporta per ciascun tipo di spigolo indicizzato la frequenza nei vari microgranuli, emerge che non ci sono direzioni preferenziali di fratturazione. spigoli preferenziale secondo le cui direzioni. Le figg. 9-11 in alta risoluzione sono riportate come esempio della perfetta cristallinità dei campioni analizzati e dell'assenza di difetti strutturali nei piani di osservazione.



## CONCLUSIONI

La chevkinite, minerale contenente Torio, è interessata spesso da processi di decadimento radioattivo, che provocano danneggiamenti strutturali e che rendono il minerale parzialmente o totalmente metamittico. Per poter esaminare materiali con diversi gradi di danneggiamento, e quindi quantificare i danni da radiazione, è necessario aver caratterizzato dal punto di vista cristallografico e strutturale minerali non ancora interessati da un processo di metamittizzazione.

Con la presente tesi sono stati svolti accurati studi strutturali su chevkiniti non metamittiche del Pakistan e delle Azzorre. Per la caratterizzazione delle chevkiniti sono state utilizzate diverse metodologie: diffrazione X su cristallo singolo, analisi con la microsonda elettronica, spettroscopia Mössbauer e microscopia elettronica in trasmissione.

I principali risultati ottenuti sono:

1. Il raffinamento strutturale è stato eseguito nel gruppo spaziale  $C 2/m$  e si è concluso con fattori di accordo convenzionali di 2%. Il gruppo spaziale è stato confermato dalle indagini con microscopio elettronico in trasmissione. Non essendo stati usati vincoli chimici durante il raffinamento, risulta molto soddisfacente la differenza, attorno a 1%, tra elettroni calcolati dal raffinamento e quelli derivati dall'analisi chimica.
2. Sono state esaminate le distorsioni dei poliedri B e C alla luce della distribuzione dei cationi: i siti B e C sono meno distorti man mano che  $Fe^{2+}$  e Ti diventano i cationi dominanti. Si è trovato che l'angolo  $\beta$  e la lunghezza  $a$  della cella sono correlati positivamente con il contenuto di (Ca + Sr) nei siti A.
3. Per distribuire tutte le specie chimiche nei vari siti strutturali A, B, e C, è stata eseguita la minimizzazione di una funzione di errore. Singolare è risultata la distribuzione cationica delle Terre Rare tra i siti A1 e A2 della struttura, derivata dal numero di elettroni del raffinamento: le Terre Rare più pesanti, i.e. Pr, Nd, Sm, Gd, risiedono tutte nello stesso sito A1, assieme al Th; la Terra Rara più leggera, il Lantanio, solo nel sito A2; il Cerio, la Terra Rara più abbondante nella chevkinite, quasi equamente distribuito tra i siti A1 e A2. Singolare è risultata anche la distribuzione del Ca, anch'esso, come il Ce, quasi equamente distribuito

tra A1 e A2. Il sito B è occupato prevalentemente da  $\text{Fe}^{2+}$ . I siti C sono più disordinati. Nel sito C1 i cationi dominanti sono Fe e Ti; nei siti C2, il catione dominante è il Ti. Nelle chevkiniti delle Azzorre, caratterizzate da un significativo contenuto di Zr e di Nb, lo Zr si trova ordinato nel sito C2A; il Nb disordinato tra C2A e C2B. Per quanto è stato possibile conoscere, sono pochi, in letteratura, i lavori che affrontano il problema della distribuzione cationica. Per quanto riguarda i siti A1 e A2, McDowell (1979), sulla base di accurate indagini con la microsonda elettronica, ha ipotizzato che il Ca sostituisca solo le terre rare più leggere e con raggio ionico più grande, Lantanio e Cerio, e che l'entità della sostituzione Ca-Terre Rare diminuisca con l'aumentare del numero atomico. Ulteriori considerazioni sui raggi ionici condussero inoltre il suddetto autore a concludere che le terre rare più pesanti e con raggio ionico più piccolo presumibilmente occupavano il sito a più bassa coordinazione, A1, e che il Ca sostituiva le terre rare con raggio ionico più grande nel sito a coordinazione più elevata, A2. Per quanto riguarda i siti ottaedrici, Yang et al. (2002) per la chevkinite-(Ce) di Mianning, Sichuan, Cina, propongono Fe e Ti parzialmente ordinati tra i siti ottaedrici B, C1, C2A and C2B;  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  sono entrambi presenti nei siti B e C, e il Nb è disordinato tra i siti C1, C2A and C2B. Sokolova et al. (2004) per la chevkinite-(Ce) della Mongolia propongono il sito B occupato prevalentemente da  $\text{Fe}^{2+}$ , con piccole quantità di  $\text{Mn}^{2+}$  (e  $\text{Zr}^{4+}$ ), e i siti C1, C2A, C2B occupati da Ti,  $\text{Fe}^{3+}$  e Nb. Per i siti C1 i suddetti autori propongono due distribuzioni alternative, una con  $\text{Fe}^{3+}$  dominante, e l'altra con  $\text{Ti}^{4+}$  dominante.

4. Dall'analisi Mössbauer è emerso che mentre per la distribuzione del  $\text{Fe}^{2+}$  c'è un buon accordo con la distribuzione cationica eseguita su base cristallografica, per quanto riguarda il  $\text{Fe}^{3+}$  la spettroscopia Mössbauer distingue una sola specie di  $\text{Fe}^{3+}$  ottaedrico, quest'ultimo fatto probabilmente dovuto all'elevato disordine cationico nei vari siti ottaedrici.
5. Una conferma che le chevkiniti del Pakistan e delle Azzorre non sono metamittiche è venuta dalle indagini con il microscopio elettronico in trasmissione (TEM). Le immagini HRTEM hanno messo in evidenza la perfetta cristallinità dei campioni analizzati e l'assenza di difetti strutturali nei piani osservati. Esistono pochi dati in letteratura che riportino indagini al TEM sulle chevkiniti (Yang et al., 1991; Li et al., 2005).



## BIBLIOGRAFIA

Brown I. (2002): *The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model*, 278 p. Oxford University Press, New York.

Calvo C., Faggiani R. (1974): A re-investigation of the crystal structures of chevkinite and perrierite. *Am. Mineral.* 59, 1277-1285.

Carbonin S., Liziero F., Fuso C. (2005): Mineral Chemistry of Accessory Minerals in Alkaline Complexes from the Alto Paraguay Province. In: Gomes C.B., Comin-Chiaramonti P. (editors): *Mesozoic to Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform*. Edusp/Fapesp, Sao Paulo, pp. 149-157.

Casetta B., Giaretta A., Mezzacasa G. (1990): Determination of rare earth and other trace elements in rock samples by ICP-Mass Spectrometry: comparison with other techniques. *Atomic Spectroscopy* 11, 222-228.

Chakmouradian A.R., Mitchell R.H. (1999): Primary, agpaitic and deuteric stages in the evolution of accessory Sr, REE, Ba and Nb-mineralization in nepheline-syenite pegmatites at Pegmatite Peak, Bearpaw Mountains, Montana. *Miner. Petrol.* 67, 85-110.

Droop G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe<sup>3+</sup> concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Mineral. Mag.* 51, 431-435.

Fialin M., Outrequin M. and Staub P.F. (1997): A new tool treat peak overlaps in electron-probe microanalysis of rare-earth-element L-series X-rays. *Eur. J. Mineral.* 9, 965-968.

Fuso C. (1999): *Minerali accessori in sieniti dell'“Alto Paraguay”*: Titanosilicati ricchi di Terre Rare ed eudialiti. Tesi di laurea. Università degli Studi di Padova.

Holland H.D., Gottfried D. (1955): The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. *Acta Cryst.* 8, 291-300.

Holland H.D., Kulp J.L. (1950): Geologic age from metamict minerals. *Science* 111, 312.

Hurley P.M., Fairbairn H.W. (1952): Alpha radiation damage in zircon. *J. App. Phys.* 23, 1408.

- Hurley P.M., Fairbairn H.W. (1953): Radiation damage in zircon: a possible age method. *Bull. Geol. Soc. America* 64, 659-673.
- Imaoka T., Nakashima K. (1994): Chevkinite in syenites from Cape Ashizuri, Shikoku Island, Japan. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Mh.* 8, 358-366.
- Ito J., Arem J.E. (1971): Chevkinite and perrierite: Synthesis, crystal growth and polymorphism. *Am. Mineral.* 56, 307-319.
- Jaffe H.W., Evans H.T., Chapman R.W. H.D. (1956): Occurrence and age of chevkinite from the Devil's Slide fayalite-quartz syenite near Stark, New Hampshire. *Am. Mineral.* 41, 474-487.
- Kopylova M.G., Rickard R.S., Kleyenstueber A., Taylor W.R., Gurney J.J., Daniels L.R.M. (1997b): First occurrence of strontian K-Cr-loparite and Cr-chevkinite in diamonds. *Russian Geology and Geophysics* 38, 405-420.
- Li G., Yang G., Ma Z., Shi N., Xiong M., Fan H., Sheng G. (2005): Crystal structure of natural non-metamict Ti- and Fe<sup>2+</sup>-rich Chevkinite-(Ce). *Acta Geologica Sinica* 79, 3, 325-331.
- Liziero F. (2001): Titanosilicati ricchi di Fe, Nb e Terre Rare in sieniti dell'“Alto Paraguay”: indagini chimiche, cristallografiche e microstrutturali. Tesi di laurea. Università degli Studi di Padova.
- Liziero F., Carbonin S., Belluso E. (2003): Disomogeneità ed eterogeneità in titanosilicati di sieniti dell'Alto Paraguay. *FIST GEOITALIA 2003 – 4° Forum Italiano di Scienze della Terra, Bellaria*, pp. 638-639.
- Macdonald R., Belkin H.E. (2002): Compositional variation in minerals of the chevkinite group. *Mineral. Mag.* 66(6), 1075-1098.
- McDowell S.D. (1979): Chevkinite from the Little Chief Granite porphyry stock, California. *Am. Mineral.* 64, 721-727.
- Maini L. (2003): Sintesi e caratterizzazione cristallografica di ossidi misti, ed in particolare di cristalli appartenenti al gruppo degli spinelli. Tesi di dottorato di Scienze della Terra. Ciclo XVI, Università degli Studi di Padova.

- Merli M., Caucia F. (1997): Nuovi contributi alla cristallochimica degli epidoti. *Atti Ticinensi Sc. Terra* 39, 149-162.
- Mitchell R. S. (1966): Virginia metamict minerals: perrierite and chevkinite. *Am. Mineral.* 51, 1394-1405.
- Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. (1991): Alpha-decay event damage in zircon. *Am. Mineral.* 76, 1510-1532.
- Nelder J.A., Mead R. (1965): A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*, 7, 308.
- Parodi G.C., Della Ventura G., Mottana A., Raudsepp M. (1994): Zr-rich non metamict perrierite-(Ce) from holocrystalline ejecta in the Sabatini volcanic complex (Latium, Italy). *Mineral. Magaz.* 58, 607-613.
- Pen C.C., Pan C.L. (1964): The crystal structure of chevkinite. *Scientia Sinica (in Russian)* 13, 1539-1545.
- Platt R.G., Wall F., Williams C.T., Woolley A.R. (1987): Zirconolite, chevkinite and other rare earth element minerals from nepheline syenites and peralkaline granites and syenites of the Chilwa Alkaline Province, Malawi. *Mineral. Magaz.* 51, 253-263.
- Ridolfi F. (2000): Studio petrografico e geochimico dei clasti sienitici inclusi nei prodotti vulcanici di São Miguel (Azzorre) e Tenerife (Canarie). Tesi di dottorato di Scienze della Terra. Università degli Studi di Urbino.
- Ridolfi F., Renzulli A., Santi P., Upton B.G.J (2003): Evolutionary stages of crystallization of weakly peralkaline syenites: evidence from ejecta in the plinian deposits of Agua de Pau volcano (São Miguel, Azores Islands). *Mineral. Mag.* 67, 4, 749-767.
- Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. (1971): Quadratic elongation, a quantitative measure of distortion in coordination polyhedra. *Science* 172, 567-570.
- Segalstad T.V., Larsen A.O. (1978): Chevkinite and perrierite from the Oslo region, Norway. *Am. Mineral.* 63, 499-505.
- Sheldrick G.M. (1997): SHELXL-97, Program for the refinement of crystal structures. University of Gottingen, Germany.

Sokolova E., Hawthorne F., Della Ventura G., Kartashov P. (2004): Chevkinite-(Ce): crystal structure and the effect of moderate radiation-induced damage on site-occupancy refinement. *Can. Miner.* 42, 4-17.

Tokonami M. (1965): Atomic scattering factor for  $O^{2-}$ . *Acta Cryst.* 19, 486.

Troll V.R., Schmincke H.-U. (2002): Magma mixing and crustal recycling recorded in ternary feldspar from compositionally zoned peralkaline ignimbrite „A“ Gran Canaria, Canary Islands. *J. Petr.* 43, 243-270.

Yang G., Pan Z., Wu X., Zhao W. (1991): A study of chevkinite occurring in a rare-earth mineral deposit in Northern Xichang, Sichan Province, China. *Acta Mineral. Sinica* 11, 109-114.

Yang Z., Fleck M., Smith M., Tao K., Song R., Zhang P. (2002): The crystal structure of natural Fe-rich chevkinite-(Ce). *Eur. J. Mineral.* 14, 969-975.

## **TABELLE**



Tab. 1.a. Run list delle analisi diffrattometriche preliminari.

	<b>Intervallo di <math>\omega</math></b>		<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>\chi</math></b>	<b><math>\varphi</math></b>
Run 1:	-45.000 50.000 ( 95 frames) con		40.000,	-50.000,	-170.000

Tab. 1.b. Run list delle analisi diffrattometriche complete.

	<b>Intervallo di <math>\omega</math></b>		<b><math>2\theta</math></b>	<b><math>\chi</math></b>	<b><math>\varphi</math></b>
Run 1:	-45.000 50.000 ( 95 frames) con		40.000,	-50.000,	-170.000
Run 2:	-45.000 50.000 ( 95 frames) con		40.000,	-40.000,	-30.000
Run 3:	-45.000 50.000 ( 95 frames) con		40.000,	-20.000,	70.000
Run 4:	-45.000 70.000 ( 115 frames) con		60.000,	-90.000,	-50.000
Run 5:	-45.000 40.000 ( 85 frames) con		30.000,	-20.000,	170.000
Run 6:	-45.000 40.000 ( 85 frames) con		30.000,	-10.000,	-90.000

Tab. 2. Parametri di cella dei singoli cristalli e condizioni delle raccolte dati.

	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>PN</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>
<b><i>a</i> (Å)</b>	13,391(1)	13,386(1)	13,388(3)	13,386(3)	13,384(1)	13,381(2)	13,387(2)
<b><i>b</i> (Å)</b>	5,7431(8)	5,7451(9)	5,740(1)	5,7408(7)	5,7446(7)	5,7363(8)	5,7363(9)
<b><i>c</i> (Å)</b>	11,067(1)	11,067(1)	11,063(2)	11,068(2)	11,071(1)	11,064(2)	11,059(2)
<b><math>\beta</math> (°)</b>	100,62(1)	100,54(1)	100,57(2)	100,59(2)	100,58(1)	100,61(1)	100,60(1)
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	836,53(2)	836,7(2)	835,7(3)	836,1(3)	836,7(1)	834,7(2)	834,7(2)
<b>Dimensione cristallo (mm)</b>	0,09x0,14x0,18	0,05x0,14x0,15	0,08x0,09x0,16	0,06x0,13x0,15	0,05x0,11x0,13	0,05x0,15x0,15	0,07x0,13x0,13
<b>Coefficiente assorbimento (mm<sup>-1</sup>)</b>	13,68	13,67	13,69	13,68	13,67	13,39	13,71
<b>Densità calcolata (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,998	4,997	5,003	5,001	4,997	4,959	5,009
<b>Velocità di scansione(°/s)</b>	0,050	0,025	0,050	0,050	0,025	0,050	0,050
<b>2 theta min e max</b>	7,5 - 86,2	7,5 - 86,2	7,7 - 85,9	7,7 - 86,0	7,5 - 86,2	7,7 - 86,3	7,7 - 86,1
	<b>AZ1</b>	<b>AZ4gr</b>	<b>AZ4A</b>	<b>AZ4Q</b>	<b>AZ4L</b>		
<b><i>a</i> (Å)</b>	13,419(2)	13,407(2)	13,412(2)	13,402(2)	13,398(2)		
<b><i>b</i> (Å)</b>	5,7371(5)	5,7349(8)	5,7332(8)	5,7341(5)	5,7307(5)		
<b><i>c</i> (Å)</b>	11,064(2)	11,062(1)	11,065(2)	11,055(2)	11,055(2)		
<b><math>\beta</math> (°)</b>	100,70(1)	100,69(1)	100,67(1)	100,66(1)	100,69(1)		
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	836,9(2)	835,8(2)	836,1(2)	834,9(2)	834,1(2)		
<b>Dimensione cristallo (mm)</b>	0,03x0,09x0,10	0,06x0,16x0,17	0,05x0,15x0,17	0,10x0,10x0,12	0,08x0,09x0,17		
<b>Coefficiente assorbimento (mm<sup>-1</sup>)</b>	13,33	13,75	13,47	13,76	13,78		
<b>Densità calcolata (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4,836	5,030	4,848	5,036	5,041		
<b>Velocità di scansione(°/s)</b>	0,025	0,067	0,067	0,025	0,025		
<b>2 theta min e max</b>	7,5 - 86,3	7,7 - 86,1	7,7 - 85,8	6,6 - 86,1	6,6 - 86,0		



Tab. 3. Elettroni di raffinamento e parametri statistici dei singoli cristalli.

	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>PN</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>	<b>AZ1</b>	<b>AZ4gr</b>	<b>AZ4A</b>	<b>AZ4Q</b>	<b>AZ4L</b>
<b>ne<sup>-</sup> A1</b>	54,68 (0,06)	55,32 (0,07)	54,48 (0,10)	54,59 (0,07)	54,67 (0,09)	54,17 (0,07)	54,16 (0,06)	53,40 (0,06)	51,48 (0,06)	52,14 (0,13)	52,04 (0,12)	51,82 (0,05)
<b>ne<sup>-</sup> A2</b>	52,26 (0,06)	53,01 (0,06)	51,87 (0,10)	52,30 (0,07)	52,30 (0,08)	51,46 (0,06)	51,59 (0,06)	51,47 (0,06)	49,51 (0,06)	50,10 (0,12)	50,39 (0,11)	49,90 (0,05)
<b>ne<sup>-</sup> B</b>	24,94 (0,06)	25,13 (0,07)	24,42 (0,11)	24,64 (0,07)	25,07 (0,09)	24,69 (0,07)	24,67 (0,06)	26,36 (0,10)	25,58 (0,11)	26,01 (0,15)	25,86 (0,13)	26,00 (0,09)
<b>ne<sup>-</sup> C1</b>	23,97 (0,01)	23,83 (0,01)	23,97 (0,02)	23,76 (0,01)	23,90 (0,02)	23,69 (0,01)	23,77 (0,01)	23,62 (0,01)	23,56 (0,01)	23,36 (0,02)	23,37 (0,02)	23,51 (0,01)
<b>ne<sup>-</sup> C2A</b>	23,22 (0,02)	23,24 (0,02)	23,34 (0,03)	23,21 (0,02)	23,24 (0,03)	23,22 (0,02)	23,24 (0,02)	27,47 (0,05)	26,80 (0,06)	26,40 (0,07)	26,74 (0,07)	26,84 (0,05)
<b>ne<sup>-</sup> C2B</b>	22,73 (0,02)	22,73 (0,02)	22,74 (0,03)	22,55 (0,02)	22,65 (0,03)	22,72 (0,02)	22,75 (0,02)	26,65 (0,05)	25,83 (0,06)	25,94 (0,07)	26,16 (0,07)	25,91 (0,05)
<b>ne<sup>-</sup> tot</b>	332,72	335,43	331,11	331,69	332,71	329,25	329,70	337,45	327,30	329,56	330,36	329,21
<b>R<sub>4s</sub>(%)</b>	1,88	1,87	3,12	2,10	2,59	1,91	1,69	1,60	1,77	1,84	1,80	1,57
<b>N<sub>4s</sub></b>	1227	1209	1165	1154	1177	1180	1181	1190	1200	1179	1247	1234
<b>R<sub>all</sub>(%)</b>	2,1	2,2	3,56	2,54	3,08	2,23	2,09	2,06	2,11	2,22	2,05	1,82
<b>N<sub>all</sub></b>	1331	1332	1331	1319	1334	1326	1326	1325	1334	1326	1325	1321
<b>wR<sub>2</sub></b>	4,7	4,56	7,48	4,66	6,29	4,16	3,76	3,44	4,09	4,43	5,24	3,58
<b>Goof</b>	1,033	1,032	0,977	0,950	0,995	0,960	0,872	0,946	1,026	0,988	0,920	1,012

Tab. 4.a. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo AZ1.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35625 0,00002	0,00000 0,00000	0,23311 0,00002	0,01323 0,00013	0,01604 0,00014	0,01158 0,00013	0,00000 0,00000	0,00133 0,00009	0,00000 0,00000	0,01374 0,00009
A2	0,06977 0,00002	0,00000 0,00000	0,23936 0,00002	0,00980 0,00013	0,02874 0,00017	0,00986 0,00013	0,00000 0,00000	0,00178 0,00009	0,00000 0,00000	0,01614 0,00009
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01144 0,00039	0,00950 0,00041	0,00710 0,00038	0,00000 0,00000	-0,00049 0,00026	0,00000 0,00000	0,00963 0,00024
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01096 0,00029	0,01112 0,00033	0,00746 0,00029	0,00004 0,00023	0,00087 0,00020	0,00029 0,00023	0,00995 0,00019
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01268 0,00040	0,01495 0,00044	0,01202 0,00041	0,00000 0,00000	0,00152 0,00028	0,00000 0,00000	0,01331 0,00026
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01214 0,00041	0,01638 0,00047	0,01063 0,00042	0,00000 0,00000	0,00228 0,00028	0,00000 0,00000	0,01303 0,00027
Si1	-0,20102 0,00007	0,50000 0,00000	0,23154 0,00009	0,00844 0,00045	0,00727 0,00046	0,00695 0,00043	0,00000 0,00000	0,00092 0,00034	0,00000 0,00000	0,00762 0,00019
Si2	-0,35771 0,00008	0,50000 0,00000	0,04604 0,00010	0,01085 0,00046	0,01023 0,00050	0,00684 0,00044	0,00000 0,00000	0,00115 0,00036	0,00000 0,00000	0,00937 0,00020
O1	0,22812 0,00015	0,26559 0,00036	0,31432 0,00017	0,02044 0,00094	0,00882 0,00094	0,00843 0,00081	0,00035 0,00076	0,00088 0,00068	0,00124 0,00081	0,01279 0,00039
O2	0,47782 0,00013	0,25342 0,00036	0,37249 0,00016	0,01230 0,00086	0,01448 0,00103	0,01141 0,00086	-0,00252 0,00081	0,00288 0,00067	-0,00315 0,00079	0,01264 0,00039
O3	0,42580 0,00017	0,27249 0,00043	0,09329 0,00019	0,03163 0,00120	0,02252 0,00125	0,01579 0,00100	0,00454 0,00094	0,00032 0,00085	0,01493 0,00104	0,02383 0,00051
O4	0,14590 0,00019	0,00000 0,00000	0,47758 0,00024	0,00914 0,00118	0,01122 0,00134	0,01062 0,00130	0,00000 0,00000	0,00256 0,00099	0,00000 0,00000	0,01023 0,00054
O5	0,34821 0,00020	0,00000 0,00000	0,48904 0,00025	0,01007 0,00123	0,01067 0,00134	0,01409 0,00137	0,00000 0,00000	0,00196 0,00104	0,00000 0,00000	0,01165 0,00055
O6	-0,08459 0,00022	0,50000 0,00000	0,17110 0,00028	0,01193 0,00142	0,05815 0,00271	0,01382 0,00148	0,00000 0,00000	-0,00330 0,00116	0,00000 0,00000	0,02869 0,00088
O7	-0,27036 0,00027	0,50000 0,00000	0,12870 0,00030	0,02990 0,00187	0,05899 0,00293	0,01962 0,00169	0,00000 0,00000	0,01707 0,00144	0,00000 0,00000	0,03457 0,00098
O8	0,18677 0,00021	0,00000 0,00000	0,09737 0,00025	0,01686 0,00137	0,01326 0,00144	0,00908 0,00125	0,00000 0,00000	0,00162 0,00104	0,00000 0,00000	0,01317 0,00057

Tab. 4.b. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo AZ4gr.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35620 0,00002	0,00000 0,00000	0,23318 0,00002	0,01433 0,00015	0,01526 0,00015	0,00994 0,00014	0,00000 0,00000	0,00035 0,00010	0,00000 0,00000	0,01342 0,00010
A2	0,06997 0,00002	0,00000 0,00000	0,23962 0,00003	0,01045 0,00015	0,02961 0,00019	0,00838 0,00014	0,00000 0,00000	0,00106 0,00010	0,00000 0,00000	0,01624 0,00010
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01106 0,00044	0,00800 0,00042	0,00432 0,00039	0,00000 0,00000	-0,00120 0,00028	0,00000 0,00000	0,00813 0,00026
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01243 0,00034	0,01112 0,00035	0,00732 0,00031	0,00008 0,00025	0,00048 0,00022	0,00004 0,00026	0,01046 0,00020
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01387 0,00046	0,01385 0,00047	0,01162 0,00045	0,00000 0,00000	0,00084 0,00032	0,00000 0,00000	0,01330 0,00028
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01264 0,00048	0,01577 0,00050	0,00976 0,00045	0,00000 0,00000	0,00128 0,00032	0,00000 0,00000	0,01282 0,00030
Si1	-0,20123 0,00009	0,50000 0,00000	0,23176 0,00010	0,00994 0,00052	0,00701 0,00049	0,00664 0,00046	0,00000 0,00000	0,00050 0,00038	0,00000 0,00000	0,00799 0,00022
Si2	-0,35748 0,00009	0,50000 0,00000	0,04593 0,00010	0,01174 0,00052	0,01005 0,00052	0,00544 0,00046	0,00000 0,00000	0,00076 0,00038	0,00000 0,00000	0,00919 0,00022
O1	0,22818 0,00017	0,26561 0,00037	0,31478 0,00018	0,02078 0,00108	0,00843 0,00097	0,00745 0,00086	0,00071 0,00078	0,00039 0,00074	0,00158 0,00087	0,01251 0,00042
O2	0,47737 0,00016	0,25361 0,00037	0,37277 0,00018	0,01336 0,00099	0,01357 0,00107	0,01027 0,00091	-0,00208 0,00083	0,00206 0,00073	-0,00250 0,00086	0,01242 0,00042
O3	0,42600 0,00020	0,27245 0,00045	0,09326 0,00020	0,03206 0,00138	0,02318 0,00131	0,01449 0,00104	0,00377 0,00098	0,00044 0,00093	0,01402 0,00114	0,02374 0,00056
O4	0,14582 0,00022	0,00000 0,00000	0,47783 0,00026	0,01106 0,00139	0,01163 0,00144	0,01106 0,00138	0,00000 0,00000	0,00198 0,00111	0,00000 0,00000	0,01126 0,00059
O5	0,34811 0,00023	0,00000 0,00000	0,48960 0,00027	0,01232 0,00145	0,00941 0,00140	0,01430 0,00145	0,00000 0,00000	0,00092 0,00116	0,00000 0,00000	0,01221 0,00061
O6	-0,08509 0,00025	0,50000 0,00000	0,17089 0,00030	0,01019 0,00157	0,06154 0,00292	0,01251 0,00154	0,00000 0,00000	-0,00332 0,00124	0,00000 0,00000	0,02878 0,00095
O7	-0,27013 0,00031	0,50000 0,00000	0,12774 0,00034	0,02829 0,00212	0,06410 0,00325	0,02098 0,00186	0,00000 0,00000	0,01569 0,00160	0,00000 0,00000	0,03637 0,00109
O8	0,18717 0,00024	0,00000 0,00000	0,09772 0,00026	0,01693 0,00157	0,01628 0,00156	0,00669 0,00128	0,00000 0,00000	-0,00096 0,00112	0,00000 0,00000	0,01370 0,00063

Tab. 4.c. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo AZ4A.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35633 0,00002	0,00000 0,00000	0,23319 0,00003	0,01220 0,00016	0,01550 0,00016	0,01011 0,00016	0,00000 0,00000	0,00161 0,00011	0,00000 0,00000	0,01266 0,00011
A2	0,06982 0,00002	0,00000 0,00000	0,23957 0,00003	0,00860 0,00016	0,02986 0,00021	0,00835 0,00017	0,00000 0,00000	0,00233 0,00011	0,00000 0,00000	0,01551 0,00012
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00982 0,00048	0,00845 0,00046	0,00492 0,00046	0,00000 0,00000	0,00003 0,00032	0,00000 0,00000	0,00790 0,00030
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01030 0,00036	0,01011 0,00037	0,00629 0,00035	-0,00022 0,00026	0,00162 0,00025	0,00031 0,00028	0,00889 0,00023
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01099 0,00050	0,01275 0,00050	0,01031 0,00050	0,00000 0,00000	0,00204 0,00035	0,00000 0,00000	0,01134 0,00031
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01062 0,00052	0,01579 0,00053	0,00981 0,00052	0,00000 0,00000	0,00266 0,00036	0,00000 0,00000	0,01197 0,00033
Si1	-0,20096 0,00009	0,50000 0,00000	0,23172 0,00011	0,00818 0,00057	0,00614 0,00050	0,00617 0,00052	0,00000 0,00000	0,00172 0,00043	0,00000 0,00000	0,00678 0,00023
Si2	-0,35732 0,00010	0,50000 0,00000	0,04602 0,00011	0,00911 0,00056	0,00885 0,00054	0,00563 0,00052	0,00000 0,00000	0,00146 0,00043	0,00000 0,00000	0,00785 0,00024
O1	0,22818 0,00019	0,26543 0,00039	0,31451 0,00020	0,01944 0,00118	0,00906 0,00102	0,00623 0,00095	0,00163 0,00083	0,00131 0,00083	0,00255 0,00094	0,01171 0,00045
O2	0,47767 0,00017	0,25372 0,00039	0,37259 0,00020	0,00977 0,00104	0,01390 0,00111	0,00992 0,00102	-0,00219 0,00089	0,00307 0,00082	-0,00215 0,00091	0,01104 0,00045
O3	0,42574 0,00022	0,27336 0,00047	0,09299 0,00022	0,03026 0,00150	0,02238 0,00134	0,01186 0,00113	0,00321 0,00102	0,00024 0,00102	0,01524 0,00121	0,02197 0,00059
O4	0,14576 0,00024	0,00000 0,00000	0,47740 0,00028	0,00756 0,00147	0,01126 0,00149	0,01104 0,00155	0,00000 0,00000	0,00371 0,00123	0,00000 0,00000	0,00970 0,00063
O5	0,34830 0,00024	0,00000 0,00000	0,49011 0,00029	0,00845 0,00153	0,00874 0,00144	0,01481 0,00164	0,00000 0,00000	0,00283 0,00129	0,00000 0,00000	0,01058 0,00065
O6	-0,08464 0,00029	0,50000 0,00000	0,17103 0,00033	0,01112 0,00179	0,05949 0,00301	0,01131 0,00172	0,00000 0,00000	-0,00163 0,00142	0,00000 0,00000	0,02778 0,00100
O7	-0,26986 0,00034	0,50000 0,00000	0,12774 0,00036	0,02593 0,00230	0,06504 0,00337	0,01752 0,00200	0,00000 0,00000	0,01746 0,00176	0,00000 0,00000	0,03444 0,00115
O8	0,18704 0,00026	0,00000 0,00000	0,09747 0,00029	0,01389 0,00168	0,01506 0,00158	0,00726 0,00146	0,00000 0,00000	0,00020 0,00126	0,00000 0,00000	0,01229 0,00066

Tab. 4.d. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo AZ4Q.

	x	y	z	sof	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35625 0,00002	0,00000 0,00000	0,23322 0,00002	0,42158 0,00161	0,01302 0,00014	0,01622 0,00015	0,01122 0,00014	0,00000 0,00000	0,00095 0,00009	0,00000 0,00000	0,01365 0,00010
A2	0,06972 0,00002	0,00000 0,00000	0,23951 0,00002	0,39984 0,00148	0,00991 0,00014	0,03102 0,00018	0,00971 0,00014	0,00000 0,00000	0,00163 0,00009	0,00000 0,00000	0,01691 0,00011
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,24864 0,00129	0,01104 0,00038	0,00967 0,00039	0,00665 0,00036	0,00000 0,00000	-0,00070 0,00025	0,00000 0,00000	0,00942 0,00024
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,17151 0,00208	0,01100 0,00028	0,01147 0,00033	0,00787 0,00029	-0,00016 0,00021	0,00069 0,00019	0,00012 0,00021	0,01025 0,00019
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,06235 0,00091	0,01251 0,00039	0,01490 0,00042	0,01222 0,00040	0,00000 0,00000	0,00128 0,00027	0,00000 0,00000	0,01334 0,00026
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,05475 0,00098	0,01265 0,00041	0,01754 0,00045	0,01134 0,00041	0,00000 0,00000	0,00243 0,00027	0,00000 0,00000	0,01382 0,00028
Si1	0,20101 0,00008	-0,50000 0,00000	0,23159 0,00009	0,50000 0,00000	0,00976 0,00044	0,00763 0,00046	0,00734 0,00044	0,00000 0,00000	0,00041 0,00033	0,00000 0,00000	0,00839 0,00023
Si2	0,35738 0,00008	-0,50000 0,00000	0,04584 0,00009	0,50000 0,00000	0,01104 0,00045	0,01121 0,00048	0,00742 0,00045	0,00000 0,00000	0,00156 0,00033	0,00000 0,00000	0,00991 0,00024
O1	0,22812 0,00016	0,26525 0,00034	0,31423 0,00017	1,00000 0,00000	0,02192 0,00095	0,00904 0,00087	0,00897 0,00083	0,00124 0,00069	0,00003 0,00069	0,00170 0,00075	0,01367 0,00041
O2	0,47751 0,00014	0,25442 0,00035	0,37229 0,00017	1,00000 0,00000	0,01159 0,00081	0,01502 0,00097	0,01089 0,00084	-0,00266 0,00073	0,00201 0,00065	-0,00302 0,00072	0,01251 0,00040
O3	0,42612 0,00019	0,27293 0,00044	0,09331 0,00021	1,00000 0,00000	0,03266 0,00125	0,02481 0,00118	0,01503 0,00096	0,00378 0,00089	-0,00112 0,00086	0,01479 0,00100	0,02487 0,00053
O4	0,14606 0,00020	0,00000 0,00000	0,47761 0,00025	0,50000 0,00000	0,00967 0,00117	0,01161 0,00129	0,01425 0,00125	0,00000 0,00000	0,00360 0,00098	0,00000 0,00000	0,01167 0,00053
O5	0,34787 0,00020	0,00000 0,00000	0,48958 0,00026	0,50000 0,00000	0,01001 0,00117	0,01060 0,00128	0,01376 0,00125	0,00000 0,00000	-0,00096 0,00098	0,00000 0,00000	0,01186 0,00054
O6	0,08463 0,00025	-0,50000 0,00000	0,17134 0,00030	0,50000 0,00000	0,01287 0,00140	0,06365 0,00276	0,01410 0,00146	0,00000 0,00000	-0,00513 0,00115	0,00000 0,00000	0,03118 0,00091
O7	0,27027 0,00030	-0,50000 0,00000	0,12808 0,00034	0,50000 0,00000	0,02870 0,00183	0,06292 0,00290	0,02228 0,00172	0,00000 0,00000	0,01826 0,00149	0,00000 0,00000	0,03624 0,00100
O8	0,18670 0,00021	0,00000 0,00000	0,09765 0,00025	0,50000 0,00000	0,01443 0,00125	0,01575 0,00133	0,00897 0,00118	0,00000 0,00000	0,00046 0,00098	0,00000 0,00000	0,01326 0,00055

Tab. 4.e. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo AZ4L.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35627 0,00002	0,00000 0,00000	0,23319 0,00002	0,01331 0,00012	0,01617 0,00012	0,01096 0,00011	0,00000 0,00000	0,00075 0,00007	0,00000 0,00000	0,01367 0,00008
A2	0,06990 0,00002	0,00000 0,00000	0,23962 0,00002	0,00974 0,00012	0,03061 0,00015	0,00930 0,00012	0,00000 0,00000	0,00155 0,00008	0,00000 0,00000	0,01658 0,00009
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01044 0,00033	0,00961 0,00033	0,00642 0,00031	0,00000 0,00000	-0,00074 0,00022	0,00000 0,00000	0,00912 0,00020
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01134 0,00025	0,01145 0,00027	0,00772 0,00025	0,00005 0,00019	0,00082 0,00017	0,00030 0,00019	0,01029 0,00016
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01281 0,00035	0,01473 0,00036	0,01216 0,00035	0,00000 0,00000	0,00139 0,00024	0,00000 0,00000	0,01335 0,00022
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01207 0,00036	0,01700 0,00039	0,01051 0,00036	0,00000 0,00000	0,00204 0,00025	0,00000 0,00000	0,01320 0,00023
Si1	-0,20100 0,00006	0,50000 0,00000	0,23169 0,00008	0,00920 0,00039	0,00771 0,00038	0,00674 0,00036	0,00000 0,00000	0,00111 0,00029	0,00000 0,00000	0,00793 0,00016
Si2	-0,35742 0,00007	0,50000 0,00000	0,04589 0,00008	0,01077 0,00039	0,01101 0,00041	0,00627 0,00036	0,00000 0,00000	0,00136 0,00029	0,00000 0,00000	0,00938 0,00017
O1	0,22817 0,00013	0,26544 0,00029	0,31456 0,00014	0,02020 0,00082	0,00931 0,00075	0,00806 0,00068	0,00110 0,00060	0,00015 0,00058	0,00167 0,00066	0,01284 0,00032
O2	0,47754 0,00012	0,25366 0,00030	0,37272 0,00014	0,01159 0,00073	0,01412 0,00082	0,01138 0,00072	-0,00162 0,00064	0,00230 0,00057	-0,00273 0,00064	0,01234 0,00032
O3	0,42598 0,00015	0,27272 0,00037	0,09307 0,00016	0,02996 0,00104	0,02460 0,00103	0,01525 0,00081	0,00394 0,00076	0,00013 0,00072	0,01497 0,00086	0,02379 0,00043
O4	0,14623 0,00017	0,00000 0,00000	0,47776 0,00021	0,00775 0,00100	0,01262 0,00111	0,01222 0,00107	0,00000 0,00000	0,00202 0,00084	0,00000 0,00000	0,01084 0,00044
O5	0,34821 0,00017	0,00000 0,00000	0,48966 0,00021	0,00925 0,00105	0,01126 0,00110	0,01464 0,00112	0,00000 0,00000	0,00061 0,00088	0,00000 0,00000	0,01193 0,00046
O6	-0,08474 0,00020	0,50000 0,00000	0,17116 0,00024	0,01165 0,00122	0,06102 0,00228	0,01283 0,00122	0,00000 0,00000	-0,00252 0,00097	0,00000 0,00000	0,02911 0,00074
O7	-0,26974 0,00024	0,50000 0,00000	0,12790 0,00027	0,02572 0,00155	0,06171 0,00245	0,02157 0,00145	0,00000 0,00000	0,01537 0,00123	0,00000 0,00000	0,03493 0,00082
O8	0,18684 0,00018	0,00000 0,00000	0,09803 0,00021	0,01622 0,00117	0,01581 0,00118	0,00801 0,00101	0,00000 0,00000	0,00072 0,00087	0,00000 0,00000	0,01354 0,00047

Tab. 4.f. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo P1.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35659 0,00002	0,00000 0,00000	0,23473 0,00002	0,01343 0,00014	0,01550 0,00014	0,01327 0,00013	0,00000 0,00000	0,00158 0,00009	0,00000 0,00000	0,01418 0,00009
A2	0,06968 0,00002	0,00000 0,00000	0,24057 0,00002	0,00957 0,00014	0,03019 0,00018	0,01130 0,00014	0,00000 0,00000	0,00225 0,00009	0,00000 0,00000	0,01698 0,00011
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01661 0,00047	0,01243 0,00046	0,00904 0,00042	0,00000 0,00000	0,00013 0,00031	0,00000 0,00000	0,01297 0,00028
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01160 0,00030	0,00903 0,00032	0,00983 0,00030	-0,00034 0,00022	0,00091 0,00020	0,00039 0,00022	0,01029 0,00019
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01153 0,00047	0,01092 0,00048	0,01178 0,00047	0,00000 0,00000	0,00081 0,00033	0,00000 0,00000	0,01158 0,00029
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01181 0,00049	0,01432 0,00052	0,01215 0,00049	0,00000 0,00000	0,00310 0,00034	0,00000 0,00000	0,01265 0,00031
Si1	0,20074 0,00008	-0,50000 0,00000	0,23141 0,00009	0,00926 0,00046	0,00697 0,00045	0,00844 0,00045	0,00000 0,00000	0,00155 0,00035	0,00000 0,00000	0,00823 0,00020
Si2	0,35726 0,00009	-0,50000 0,00000	0,04580 0,00010	0,01245 0,00049	0,01265 0,00051	0,00767 0,00044	0,00000 0,00000	0,00160 0,00037	0,00000 0,00000	0,01096 0,00021
O1	0,22797 0,00016	0,26571 0,00035	0,31416 0,00018	0,02057 0,00101	0,00799 0,00090	0,01106 0,00085	0,00175 0,00074	0,00093 0,00073	0,00162 0,00080	0,01346 0,00040
O2	0,47787 0,00015	0,25401 0,00037	0,37382 0,00018	0,01144 0,00090	0,01387 0,00102	0,01297 0,00090	-0,00276 0,00078	0,00309 0,00071	-0,00310 0,00077	0,01265 0,00040
O3	0,42579 0,00019	0,27183 0,00046	0,09373 0,00021	0,03074 0,00132	0,02595 0,00127	0,01804 0,00105	0,00535 0,00097	-0,00096 0,00093	0,01214 0,00108	0,02560 0,00054
O4	0,14664 0,00021	0,00000 0,00000	0,47785 0,00026	0,00799 0,00122	0,00890 0,00129	0,01443 0,00130	0,00000 0,00000	0,00324 0,00102	0,00000 0,00000	0,01029 0,00053
O5	0,34756 0,00021	0,00000 0,00000	0,49002 0,00026	0,00883 0,00125	0,00898 0,00130	0,01703 0,00138	0,00000 0,00000	0,00262 0,00106	0,00000 0,00000	0,01158 0,00055
O6	0,08377 0,00026	-0,50000 0,00000	0,17116 0,00033	0,01040 0,00149	0,05796 0,00273	0,02163 0,00169	0,00000 0,00000	-0,00343 0,00127	0,00000 0,00000	0,03081 0,00091
O7	0,26885 0,00032	-0,50000 0,00000	0,12724 0,00036	0,03037 0,00211	0,06768 0,00324	0,02676 0,00195	0,00000 0,00000	0,01987 0,00168	0,00000 0,00000	0,03975 0,00110
O8	0,18612 0,00024	0,00000 0,00000	0,09780 0,00027	0,01860 0,00149	0,01815 0,00150	0,01123 0,00129	0,00000 0,00000	0,00234 0,00112	0,00000 0,00000	0,01605 0,00060

Tab. 4.g. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo P2.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35651 0,00002	0,00000 0,00000	0,23497 0,00002	0,01484 0,00013	0,01721 0,00014	0,01422 0,00013	0,00000 0,00000	0,00250 0,00009	0,00000 0,00000	0,01544 0,00009
A2	0,06953 0,00002	0,00000 0,00000	0,24062 0,00003	0,01090 0,00014	0,03199 0,00019	0,01213 0,00014	0,00000 0,00000	0,00314 0,00010	0,00000 0,00000	0,01821 0,00010
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01944 0,00051	0,01499 0,00051	0,00921 0,00045	0,00000 0,00000	0,00134 0,00033	0,00000 0,00000	0,01471 0,00030
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01221 0,00032	0,01003 0,00034	0,00946 0,00032	-0,00025 0,00024	0,00157 0,00022	0,00006 0,00024	0,01062 0,00020
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01248 0,00050	0,01278 0,00053	0,01247 0,00051	0,00000 0,00000	0,00137 0,00035	0,00000 0,00000	0,01269 0,00031
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01314 0,00053	0,01564 0,00057	0,01309 0,00053	0,00000 0,00000	0,00373 0,00037	0,00000 0,00000	0,01379 0,00033
Si1	0,20055 0,00009	-0,50000 0,00000	0,23117 0,00010	0,01110 0,00051	0,00819 0,00050	0,00940 0,00048	0,00000 0,00000	0,00183 0,00039	0,00000 0,00000	0,00957 0,00021
Si2	0,35714 0,00009	-0,50000 0,00000	0,04607 0,00011	0,01343 0,00053	0,01493 0,00057	0,00793 0,00048	0,00000 0,00000	0,00207 0,00040	0,00000 0,00000	0,01208 0,00023
O1	0,22790 0,00018	0,26553 0,00038	0,31430 0,00019	0,02361 0,00110	0,00955 0,00101	0,01018 0,00090	-0,00009 0,00081	0,00161 0,00078	0,00140 0,00088	0,01464 0,00043
O2	0,47784 0,00016	0,25377 0,00039	0,37354 0,00019	0,01224 0,00094	0,01590 0,00112	0,01335 0,00095	-0,00234 0,00087	0,00465 0,00075	-0,00325 0,00084	0,01354 0,00043
O3	0,42524 0,00021	0,27308 0,00050	0,09423 0,00022	0,03241 0,00140	0,02815 0,00144	0,01900 0,00115	0,00540 0,00108	0,00041 0,00099	0,01359 0,00119	0,02706 0,00059
O4	0,14622 0,00022	0,00000 0,00000	0,47788 0,00027	0,00988 0,00131	0,01081 0,00142	0,01338 0,00139	0,00000 0,00000	0,00449 0,00110	0,00000 0,00000	0,01106 0,00057
O5	0,34753 0,00022	0,00000 0,00000	0,48938 0,00028	0,01055 0,00136	0,01069 0,00142	0,01669 0,00148	0,00000 0,00000	0,00442 0,00115	0,00000 0,00000	0,01240 0,00060
O6	0,08372 0,00027	-0,50000 0,00000	0,17162 0,00035	0,01143 0,00160	0,06326 0,00316	0,02195 0,00182	0,00000 0,00000	-0,00527 0,00136	0,00000 0,00000	0,03326 0,00103
O7	0,26860 0,00034	-0,50000 0,00000	0,12675 0,00039	0,03593 0,00235	0,06741 0,00356	0,02864 0,00214	0,00000 0,00000	0,02304 0,00188	0,00000 0,00000	0,04183 0,00122
O8	0,18621 0,00026	0,00000 0,00000	0,09771 0,00029	0,02087 0,00163	0,02004 0,00169	0,01083 0,00138	0,00000 0,00000	0,00181 0,00120	0,00000 0,00000	0,01738 0,00066



Tab. 4.h. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo PN.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35646 0,00003	0,00000 0,00000	0,23466 0,00004	0,01650 0,00024	0,01448 0,00023	0,01088 0,00022	0,00000 0,00000	0,00227 0,00015	0,00000 0,00000	0,01398 0,00016
A2	0,06977 0,00003	0,00000 0,00000	0,24042 0,00004	0,01210 0,00023	0,02877 0,00030	0,00903 0,00023	0,00000 0,00000	0,00277 0,00015	0,00000 0,00000	0,01653 0,00017
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01833 0,00082	0,01193 0,00077	0,00623 0,00070	0,00000 0,00000	0,00130 0,00053	0,00000 0,00000	0,01228 0,00048
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01493 0,00052	0,00758 0,00052	0,00725 0,00049	-0,00013 0,00036	0,00150 0,00035	0,00020 0,00037	0,00999 0,00032
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01481 0,00082	0,01019 0,00080	0,01013 0,00077	0,00000 0,00000	0,00173 0,00056	0,00000 0,00000	0,01178 0,00049
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01407 0,00084	0,01247 0,00085	0,01016 0,00081	0,00000 0,00000	0,00382 0,00058	0,00000 0,00000	0,01203 0,00051
Si1	0,20073 0,00013	-0,50000 0,00000	0,23136 0,00016	0,01131 0,00079	0,00659 0,00077	0,00639 0,00073	0,00000 0,00000	0,00173 0,00060	0,00000 0,00000	0,00808 0,00034
Si2	0,35753 0,00014	-0,50000 0,00000	0,04584 0,00017	0,01345 0,00081	0,01299 0,00088	0,00575 0,00073	0,00000 0,00000	0,00171 0,00062	0,00000 0,00000	0,01073 0,00036
O1	0,22770 0,00028	0,26440 0,00059	0,31454 0,00029	0,02486 0,00173	0,00672 0,00152	0,00758 0,00140	0,00241 0,00122	0,00133 0,00123	-0,00013 0,00137	0,01326 0,00067
O2	0,47771 0,00025	0,25418 0,00061	0,37391 0,00030	0,01593 0,00157	0,01225 0,00168	0,01093 0,00147	-0,00363 0,00131	0,00493 0,00122	-0,00327 0,00130	0,01272 0,00067
O3	0,42579 0,00032	0,27202 0,00078	0,09324 0,00035	0,03025 0,00211	0,02541 0,00217	0,01934 0,00181	0,00563 0,00167	0,00064 0,00157	0,01155 0,00180	0,02549 0,00090
O4	0,14625 0,00034	0,00000 0,00000	0,47827 0,00042	0,00883 0,00199	0,01013 0,00223	0,01089 0,00210	0,00000 0,00000	0,00337 0,00169	0,00000 0,00000	0,00975 0,00088
O5	0,34784 0,00036	0,00000 0,00000	0,48927 0,00042	0,01362 0,00219	0,00964 0,00223	0,01158 0,00217	0,00000 0,00000	0,00033 0,00181	0,00000 0,00000	0,01186 0,00094
O6	0,08421 0,00042	-0,50000 0,00000	0,17041 0,00055	0,01205 0,00252	0,06034 0,00486	0,02070 0,00279	0,00000 0,00000	-0,00331 0,00215	0,00000 0,00000	0,03183 0,00159
O7	0,26979 0,00053	-0,50000 0,00000	0,12787 0,00062	0,03720 0,00373	0,06954 0,00580	0,02765 0,00335	0,00000 0,00000	0,02640 0,00301	0,00000 0,00000	0,04220 0,00198
O8	0,18669 0,00039	0,00000 0,00000	0,09796 0,00044	0,01832 0,00239	0,01597 0,00246	0,00760 0,00204	0,00000 0,00000	-0,00043 0,00180	0,00000 0,00000	0,01432 0,00098

Tab. 4.i. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo P4.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35654 0,00002	0,00000 0,00000	0,23473 0,00003	0,01431 0,00016	0,01873 0,00018	0,01442 0,00017	0,00000 0,00000	0,00105 0,00011	0,00000 0,00000	0,01602 0,00011
A2	0,06971 0,00002	0,00000 0,00000	0,24061 0,00003	0,01053 0,00016	0,03345 0,00023	0,01263 0,00017	0,00000 0,00000	0,00181 0,00011	0,00000 0,00000	0,01891 0,00012
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01658 0,00058	0,01567 0,00062	0,01039 0,00054	0,00000 0,00000	-0,00039 0,00039	0,00000 0,00000	0,01458 0,00036
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01231 0,00037	0,01124 0,00042	0,01091 0,00038	-0,00036 0,00030	0,00070 0,00026	0,00028 0,00029	0,01167 0,00024
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01264 0,00059	0,01468 0,00065	0,01265 0,00060	0,00000 0,00000	0,00037 0,00042	0,00000 0,00000	0,01357 0,00037
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01269 0,00061	0,01624 0,00069	0,01295 0,00063	0,00000 0,00000	0,00267 0,00044	0,00000 0,00000	0,01392 0,00039
Si1	0,20078 0,00010	-0,50000 0,00000	0,23127 0,00012	0,01067 0,00059	0,00992 0,00061	0,01001 0,00056	0,00000 0,00000	0,00078 0,00046	0,00000 0,00000	0,01034 0,00026
Si2	0,35738 0,00011	-0,50000 0,00000	0,04579 0,00013	0,01361 0,00061	0,01630 0,00071	0,00940 0,00057	0,00000 0,00000	0,00104 0,00048	0,00000 0,00000	0,01324 0,00028
O1	0,22770 0,00020	0,26566 0,00047	0,31450 0,00022	0,02382 0,00126	0,01223 0,00126	0,01138 0,00106	0,00045 0,00099	0,00110 0,00091	0,00235 0,00108	0,01608 0,00052
O2	0,47789 0,00018	0,25405 0,00047	0,37378 0,00021	0,01392 0,00111	0,01626 0,00134	0,01389 0,00110	-0,00172 0,00104	0,00415 0,00089	-0,00317 0,00102	0,01449 0,00051
O3	0,42578 0,00023	0,27238 0,00059	0,09339 0,00025	0,02843 0,00148	0,02934 0,00173	0,02285 0,00137	0,00537 0,00131	-0,00083 0,00114	0,01229 0,00137	0,02758 0,00068
O4	0,14650 0,00025	0,00000 0,00000	0,47823 0,00031	0,01041 0,00151	0,01221 0,00175	0,01359 0,00166	0,00000 0,00000	0,00155 0,00129	0,00000 0,00000	0,01215 0,00070
O5	0,34819 0,00025	0,00000 0,00000	0,48971 0,00031	0,00882 0,00150	0,01226 0,00172	0,01548 0,00169	0,00000 0,00000	0,00176 0,00129	0,00000 0,00000	0,01225 0,00069
O6	0,08407 0,00030	-0,50000 0,00000	0,17124 0,00039	0,01113 0,00182	0,06706 0,00382	0,02262 0,00209	0,00000 0,00000	-0,00427 0,00158	0,00000 0,00000	0,03454 0,00124
O7	0,26952 0,00038	-0,50000 0,00000	0,12733 0,00042	0,03745 0,00271	0,06974 0,00431	0,02632 0,00237	0,00000 0,00000	0,02155 0,00210	0,00000 0,00000	0,04251 0,00143
O8	0,18667 0,00029	0,00000 0,00000	0,09798 0,00033	0,02146 0,00188	0,02057 0,00205	0,01251 0,00165	0,00000 0,00000	0,00146 0,00144	0,00000 0,00000	0,01839 0,00079

Tab. 4.1. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo P5.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,3566 0,0000	0,0000 0,0000	0,2350 0,0000	0,0147 0,0002	0,0164 0,0002	0,0108 0,0002	0,0000 0,0000	0,0006 0,0001	0,0000 0,0000	0,0142 0,0001
A2	0,0695 0,0000	0,0000 0,0000	0,2407 0,0000	0,0105 0,0002	0,0318 0,0003	0,0084 0,0002	0,0000 0,0000	0,0010 0,0001	0,0000 0,0000	0,0170 0,0001
B	0,5000 0,0000	0,0000 0,0000	0,0000 0,0000	0,0204 0,0007	0,0139 0,0007	0,0059 0,0006	0,0000 0,0000	-0,0007 0,0005	0,0000 0,0000	0,0138 0,0004
C1	0,2500 0,0000	0,2500 0,0000	0,5000 0,0000	0,0128 0,0005	0,0105 0,0005	0,0069 0,0004	-0,0001 0,0003	0,0000 0,0003	0,0000 0,0003	0,0103 0,0003
C2A	0,5000 0,0000	0,0000 0,0000	0,5000 0,0000	0,0134 0,0007	0,0124 0,0007	0,0096 0,0007	0,0000 0,0000	-0,0001 0,0005	0,0000 0,0000	0,0121 0,0004
C2B	0,0000 0,0000	0,0000 0,0000	0,5000 0,0000	0,0132 0,0007	0,0151 0,0008	0,0097 0,0007	0,0000 0,0000	0,0015 0,0005	0,0000 0,0000	0,0128 0,0004
Si1	0,2004 0,0001	-0,5000 0,0000	0,2314 0,0001	0,0105 0,0007	0,0083 0,0007	0,0065 0,0006	0,0000 0,0000	0,0002 0,0005	0,0000 0,0000	0,0086 0,0003
Si2	0,3569 0,0001	-0,5000 0,0000	0,0461 0,0001	0,0138 0,0007	0,0138 0,0008	0,0044 0,0006	0,0000 0,0000	0,0004 0,0005	0,0000 0,0000	0,0108 0,0003
O1	0,2280 0,0002	0,2654 0,0005	0,3141 0,0003	0,0239 0,0015	0,0103 0,0014	0,0062 0,0012	0,0014 0,0011	-0,0002 0,0010	0,0022 0,0012	0,0138 0,0006
O2	0,4775 0,0002	0,2541 0,0005	0,3737 0,0003	0,0144 0,0014	0,0161 0,0015	0,0105 0,0013	-0,0025 0,0012	0,0036 0,0010	-0,0031 0,0012	0,0135 0,0006
O3	0,4252 0,0003	0,2721 0,0007	0,0940 0,0003	0,0308 0,0019	0,0250 0,0018	0,0165 0,0015	0,0054 0,0014	-0,0025 0,0013	0,0110 0,0015	0,0250 0,0008
O4	0,1463 0,0003	0,0000 0,0000	0,4775 0,0004	0,0103 0,0018	0,0093 0,0019	0,0103 0,0018	0,0000 0,0000	0,0023 0,0015	0,0000 0,0000	0,0099 0,0008
O5	0,3481 0,0003	0,0000 0,0000	0,4894 0,0004	0,0134 0,0019	0,0099 0,0019	0,0132 0,0020	0,0000 0,0000	0,0009 0,0016	0,0000 0,0000	0,0124 0,0008
O6	0,0838 0,0004	-0,5000 0,0000	0,1720 0,0005	0,0103 0,0021	0,0622 0,0042	0,0187 0,0024	0,0000 0,0000	-0,0058 0,0018	0,0000 0,0000	0,0314 0,0014
O7	0,2687 0,0005	-0,5000 0,0000	0,1261 0,0005	0,0350 0,0031	0,0628 0,0045	0,0250 0,0028	0,0000 0,0000	0,0214 0,0025	0,0000 0,0000	0,0389 0,0016
O8	0,1865 0,0004	0,0000 0,0000	0,0979 0,0004	0,0221 0,0022	0,0161 0,0022	0,0102 0,0019	0,0000 0,0000	0,0017 0,0017	0,0000 0,0000	0,0163 0,0009

Tab. 4.m. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo P6.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35661 0,00002	0,00000 0,00000	0,23460 0,00002	0,01498 0,00015	0,01576 0,00015	0,01232 0,00015	0,00000 0,00000	0,00130 0,00010	0,00000 0,00000	0,01451 0,00010
A2	0,06969 0,00002	0,00000 0,00000	0,24048 0,00003	0,01071 0,00015	0,03017 0,00020	0,01010 0,00015	0,00000 0,00000	0,00185 0,00010	0,00000 0,00000	0,01700 0,00011
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01720 0,00053	0,01255 0,00051	0,00740 0,00048	0,00000 0,00000	0,00003 0,00034	0,00000 0,00000	0,01266 0,00031
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01255 0,00034	0,00973 0,00035	0,00823 0,00033	-0,00030 0,00025	0,00058 0,00022	0,00018 0,00026	0,01034 0,00021
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01318 0,00054	0,01186 0,00055	0,01157 0,00054	0,00000 0,00000	0,00072 0,00037	0,00000 0,00000	0,01240 0,00033
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01335 0,00055	0,01479 0,00059	0,01078 0,00056	0,00000 0,00000	0,00279 0,00038	0,00000 0,00000	0,01290 0,00034
Si1	0,20065 0,00009	-0,50000 0,00000	0,23135 0,00010	0,00993 0,00052	0,00807 0,00051	0,00770 0,00050	0,00000 0,00000	0,00104 0,00039	0,00000 0,00000	0,00864 0,00022
Si2	0,35732 0,00009	-0,50000 0,00000	0,04588 0,00011	0,01276 0,00054	0,01340 0,00058	0,00720 0,00050	0,00000 0,00000	0,00127 0,00041	0,00000 0,00000	0,01119 0,00024
O1	0,22823 0,00018	0,26590 0,00038	0,31433 0,00019	0,02255 0,00113	0,00792 0,00100	0,00967 0,00095	0,00022 0,00082	0,00004 0,00078	0,00201 0,00090	0,01375 0,00044
O2	0,47797 0,00016	0,25352 0,00039	0,37385 0,00019	0,01278 0,00099	0,01349 0,00110	0,01134 0,00096	-0,00238 0,00087	0,00293 0,00075	-0,00206 0,00087	0,01245 0,00043
O3	0,42588 0,00020	0,27302 0,00049	0,09363 0,00021	0,03093 0,00141	0,02646 0,00142	0,01778 0,00118	0,00585 0,00107	-0,00177 0,00099	0,01317 0,00120	0,02585 0,00059
O4	0,14636 0,00023	0,00000 0,00000	0,47845 0,00027	0,00935 0,00135	0,01076 0,00145	0,01211 0,00148	0,00000 0,00000	0,00366 0,00113	0,00000 0,00000	0,01053 0,00060
O5	0,34802 0,00023	0,00000 0,00000	0,48959 0,00028	0,01111 0,00142	0,00938 0,00142	0,01459 0,00153	0,00000 0,00000	0,00176 0,00116	0,00000 0,00000	0,01177 0,00061
O6	0,08441 0,00027	-0,50000 0,00000	0,17129 0,00034	0,01078 0,00165	0,05927 0,00299	0,02089 0,00188	0,00000 0,00000	-0,00506 0,00138	0,00000 0,00000	0,03133 0,00100
O7	0,26876 0,00034	-0,50000 0,00000	0,12664 0,00037	0,03549 0,00238	0,06111 0,00331	0,02505 0,00208	0,00000 0,00000	0,02195 0,00178	0,00000 0,00000	0,03847 0,00114
O8	0,18632 0,00026	0,00000 0,00000	0,09812 0,00029	0,02057 0,00169	0,01626 0,00163	0,01036 0,00145	0,00000 0,00000	0,00197 0,00123	0,00000 0,00000	0,01584 0,00067

Tab. 4.n. Coordinate atomiche e fattori termici del cristallo P7.

	x	y	z	U11	U22	U33	U23	U13	U12	Ueq
A1	0,35652 0,00002	0,00000 0,00000	0,23442 0,00002	0,01428 0,00013	0,01585 0,00014	0,01220 0,00013	0,00000 0,00000	0,00171 0,00009	0,00000 0,00000	0,01420 0,00009
A2	0,06986 0,00002	0,00000 0,00000	0,24025 0,00002	0,01022 0,00013	0,02988 0,00018	0,01052 0,00014	0,00000 0,00000	0,00249 0,00009	0,00000 0,00000	0,01680 0,00009
B	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,01549 0,00046	0,01347 0,00048	0,00816 0,00042	0,00000 0,00000	0,00049 0,00031	0,00000 0,00000	0,01259 0,00027
C1	0,25000 0,00000	0,25000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01194 0,00030	0,00944 0,00033	0,00882 0,00029	-0,00011 0,00023	0,00133 0,00020	0,00028 0,00023	0,01014 0,00018
C2A	0,50000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01221 0,00047	0,01083 0,00049	0,01119 0,00047	0,00000 0,00000	0,00115 0,00034	0,00000 0,00000	0,01154 0,00029
C2B	0,00000 0,00000	0,00000 0,00000	0,50000 0,00000	0,01252 0,00049	0,01450 0,00054	0,01150 0,00050	0,00000 0,00000	0,00335 0,00035	0,00000 0,00000	0,01270 0,00030
Si1	-0,20082 0,00008	0,50000 0,00000	0,23145 0,00010	0,01040 0,00048	0,00769 0,00047	0,00746 0,00044	0,00000 0,00000	0,00149 0,00036	0,00000 0,00000	0,00853 0,00020
Si2	-0,35743 0,00008	0,50000 0,00000	0,04563 0,00010	0,01256 0,00049	0,01407 0,00055	0,00732 0,00045	0,00000 0,00000	0,00160 0,00038	0,00000 0,00000	0,01134 0,00022
O1	0,22798 0,00015	0,26529 0,00035	0,31420 0,00017	0,02033 0,00098	0,00899 0,00096	0,01001 0,00085	0,00025 0,00076	0,00169 0,00071	0,00179 0,00083	0,01325 0,00040
O2	0,47790 0,00014	0,25413 0,00036	0,37352 0,00017	0,01151 0,00088	0,01544 0,00107	0,01211 0,00089	-0,00305 0,00081	0,00259 0,00069	-0,00270 0,00081	0,01297 0,00040
O3	0,42614 0,00018	0,27144 0,00046	0,09306 0,00020	0,02990 0,00123	0,02717 0,00136	0,01850 0,00108	0,00608 0,00099	-0,00022 0,00090	0,01394 0,00110	0,02578 0,00054
O4	0,14645 0,00020	0,00000 0,00000	0,47847 0,00024	0,00842 0,00119	0,00923 0,00132	0,01263 0,00133	0,00000 0,00000	0,00299 0,00102	0,00000 0,00000	0,00996 0,00054
O5	0,34781 0,00021	0,00000 0,00000	0,48989 0,00026	0,01044 0,00127	0,01002 0,00135	0,01647 0,00143	0,00000 0,00000	0,00410 0,00110	0,00000 0,00000	0,01210 0,00057
O6	-0,08397 0,00024	0,50000 0,00000	0,17070 0,00031	0,01355 0,00155	0,06079 0,00287	0,01909 0,00167	0,00000 0,00000	-0,00533 0,00128	0,00000 0,00000	0,03220 0,00094
O7	-0,27041 0,00030	0,50000 0,00000	0,12882 0,00034	0,03396 0,00210	0,07079 0,00341	0,02414 0,00191	0,00000 0,00000	0,02056 0,00165	0,00000 0,00000	0,04103 0,00113
O8	0,18667 0,00023	0,00000 0,00000	0,09784 0,00027	0,01920 0,00149	0,01879 0,00161	0,01110 0,00134	0,00000 0,00000	0,00245 0,00114	0,00000 0,00000	0,01641 0,00062

Tab. 5.a. Distanze di legame dei cristalli delle Azzorre.

	AZI	AZ4gr	AZ4A	AZ4Q	AZ4L
<b>A1-O8</b>	2,4818 (0,0028)	2,4742 (0,0031)	2,4794 (0,0035)	2,4798 (0,0028)	2,4753 (0,0024)
<b>A1-O2 x2</b>	2,4938 (0,0019)	2,4916 (0,0020)	2,4928 (0,0022)	2,4917 (0,0019)	2,4905 (0,0016)
<b>A1-O3 x2</b>	2,4989 (0,0024)	2,5000 (0,0026)	2,5028 (0,0027)	2,5008 (0,0025)	2,5002 (0,0020)
<b>A1-O1 x2</b>	2,5805 (0,0020)	2,5799 (0,0022)	2,5792 (0,0023)	2,5754 (0,0020)	2,5771 (0,0017)
<b>A1-O5</b>	2,8536 (0,0028)	2,8586 (0,0030)	2,8647 (0,0032)	2,8570 (0,0028)	2,8573 (0,0024)
<b>d media</b>	<b>2,5536</b>	<b>2,5526</b>	<b>2,5553</b>	<b>2,5526</b>	<b>2,5511</b>
<b>A2-O8</b>	2,4185 (0,0029)	2,4182 (0,0032)	2,4206 (0,0033)	2,4139 (0,0028)	2,4114 (0,0024)
<b>A2-O2 x2</b>	2,5235 (0,0019)	2,5271 (0,0021)	2,5222 (0,0022)	2,5171 (0,0020)	2,5228 (0,0016)
<b>A2-O1 x2</b>	2,6211 (0,0020)	2,6185 (0,0022)	2,6195 (0,0024)	2,6180 (0,0021)	2,6163 (0,0017)
<b>A2-O3 x2</b>	2,6246 (0,0024)	2,6250 (0,0026)	2,6254 (0,0029)	2,6193 (0,0026)	2,6230 (0,0021)
<b>A2-O4</b>	2,6440 (0,0026)	2,6427 (0,0029)	2,6401 (0,0032)	2,6418 (0,0028)	2,6416 (0,0023)
<b>A2-O6 x2</b>	2,9823 (0,0009)	2,9830 (0,0010)	2,9813 (0,0011)	2,9805 (0,0010)	2,9797 (0,0008)
<b>d media</b>	<b>2,7310</b>	<b>2,7306</b>	<b>2,7263</b>	<b>2,7211</b>	<b>2,7238</b>
<b>B-O6 x2</b>	2,0185 (0,0029)	2,0187 (0,0031)	2,0185 (0,0036)	2,0197 (0,0032)	2,0181 (0,0026)
<b>B-O3 x4</b>	2,2096 (0,0023)	2,2067 (0,0024)	2,2105 (0,0025)	2,2072 (0,0024)	2,2053 (0,0019)
<b>d media</b>	<b>2,1553</b>	<b>2,1542</b>	<b>2,1610</b>	<b>2,1561</b>	<b>2,1552</b>
<b>C1-O5 x2</b>	1,9667 (0,0018)	1,9634 (0,0021)	1,9641 (0,0022)	1,9608 (0,0018)	1,9628 (0,0016)
<b>C1-O4 x2</b>	1,9853 (0,0018)	1,9848 (0,0021)	1,9855 (0,0022)	1,9822 (0,0018)	1,9796 (0,0015)
<b>C1-O1 x2</b>	2,0226 (0,0019)	2,0172 (0,0020)	2,0208 (0,0022)	2,0220 (0,0019)	2,0183 (0,0016)
<b>d media</b>	<b>1,9910</b>	<b>1,9889</b>	<b>1,9901</b>	<b>1,9877</b>	<b>1,9867</b>
<b>C2A-O2 x4</b>	2,0092 (0,0020)	2,0074 (0,0021)	2,0092 (0,0023)	2,0137 (0,0020)	2,0066 (0,0017)
<b>C2A-O5 x2</b>	2,0179 (0,0027)	2,0182 (0,0031)	2,0172 (0,0032)	2,0207 (0,0027)	2,0156 (0,0023)
	<b>2,0116</b>	<b>2,0101</b>	<b>2,0113</b>	<b>2,0156</b>	<b>2,0090</b>
<b>C2B-O2 x4</b>	1,9810 (0,0019)	1,9776 (0,0020)	1,9785 (0,0022)	1,9773 (0,0019)	1,9764 (0,0016)
<b>C2B-O4 x2</b>	2,0187 (0,0026)	2,0150 (0,0030)	2,0163 (0,0031)	2,0180 (0,0026)	2,0193 (0,0022)
	<b>1,9911</b>	<b>1,9870</b>	<b>1,9884</b>	<b>1,9882</b>	<b>1,9878</b>
<b>Si1-O6</b>	1,5812 (0,0031)	1,5775 (0,0034)	1,5802 (0,0040)	1,5787 (0,0033)	1,5771 (0,0028)
<b>Si1-O7</b>	1,5980 (0,0033)	1,6037 (0,0037)	1,6035 (0,0038)	1,6013 (0,0034)	1,5990 (0,0028)
<b>Si1-O1 x2</b>	1,6297 (0,0020)	1,6303 (0,0021)	1,6301 (0,0023)	1,6297 (0,0020)	1,6294 (0,0017)
	<b>1,6142</b>	<b>1,6153</b>	<b>1,6160</b>	<b>1,6148</b>	<b>1,6138</b>
<b>Si2-O8</b>	1,5881 (0,0029)	1,5907 (0,0031)	1,5890 (0,0034)	1,5870 (0,0029)	1,5916 (0,0025)
<b>Si2-O7</b>	1,6150 (0,0034)	1,6074 (0,0039)	1,6082 (0,0040)	1,6069 (0,0036)	1,6115 (0,0029)
<b>Si2-O3 x2</b>	1,6231 (0,0023)	1,6256 (0,0025)	1,6199 (0,0026)	1,6250 (0,0023)	1,6231 (0,0019)
	<b>1,6135</b>	<b>1,6141</b>	<b>1,6108</b>	<b>1,6128</b>	<b>1,6139</b>

Tab. 5.b. Distanze di legame dei cristalli delle Pakistan.

	P1	P2	PN	P4	P5	P6	P7
<b>A1-O8</b>	2,4964 (0,0032)	2,4975 (0,0034)	2,4883 (0,0051)	2,4892 (0,0038)	2,4936 (0,0046)	2,4911 (0,0033)	2,4876 (0,0031)
<b>A1-O2 x2</b>	2,4928 (0,0020)	2,4907 (0,0021)	2,4939 (0,0033)	2,4931 (0,0024)	2,4893 (0,0029)	2,4908 (0,0021)	2,4925 (0,0019)
<b>A1-O3 x2</b>	2,5028 (0,0026)	2,5015 (0,0028)	2,5060 (0,0043)	2,5069 (0,0032)	2,5000 (0,0037)	2,5053 (0,0028)	2,5046 (0,0025)
<b>A1-O1 x2</b>	2,5741 (0,0021)	2,5719 (0,0022)	2,5719 (0,0036)	2,5767 (0,0027)	2,5707 (0,0030)	2,5716 (0,0023)	2,5717 (0,0020)
<b>A1-O5</b>	2,8501 (0,0029)	2,8400 (0,0030)	2,8402 (0,0047)	2,8448 (0,0035)	2,8407 (0,0041)	2,8446 (0,0031)	2,8490 (0,0028)
<b>d media</b>	<b>2,5548</b>	<b>2,5531</b>	<b>2,5536</b>	<b>2,5550</b>	<b>2,5515</b>	<b>2,5524</b>	<b>2,5533</b>
<b>A2-O8</b>	2,4158 (0,0031)	2,4176 (0,0032)	2,4164 (0,0050)	2,4190 (0,0039)	2,4211 (0,0045)	2,4127 (0,0035)	2,4149 (0,0030)
<b>A2-O2 x2</b>	2,5199 (0,0020)	2,5163 (0,0021)	2,5216 (0,0034)	2,5185 (0,0025)	2,5184 (0,0029)	2,5199 (0,0022)	2,5187 (0,0020)
<b>A2-O1 x2</b>	2,6169 (0,0021)	2,6179 (0,0023)	2,6097 (0,0036)	2,6137 (0,0027)	2,6181 (0,0031)	2,6184 (0,0023)	2,6132 (0,0021)
<b>A2-O3 x2</b>	2,6299 (0,0026)	2,6288 (0,0029)	2,6321 (0,0044)	2,6307 (0,0032)	2,6317 (0,0037)	2,6242 (0,0027)	2,6302 (0,0026)
<b>A2-O4</b>	2,6382 (0,0028)	2,6386 (0,0030)	2,6427 (0,0046)	2,6419 (0,0034)	2,6351 (0,0040)	2,6439 (0,0030)	2,6454 (0,0027)
<b>A2-O6 x2</b>	2,9875 (0,0010)	2,9872 (0,0012)	2,9882 (0,0018)	2,9866 (0,0013)	2,9864 (0,0015)	2,9842 (0,0012)	2,9845 (0,0011)
<b>d media</b>	<b>2,7274</b>	<b>2,7154</b>	<b>2,7208</b>	<b>2,7233</b>	<b>2,7241</b>	<b>2,7171</b>	<b>2,7161</b>
<b>B-O6 x2</b>	2,0157 (0,0034)	2,0211 (0,0036)	2,0113 (0,0058)	2,0186 (0,0040)	2,0249 (0,0048)	2,0197 (0,0035)	2,0116 (0,0032)
<b>B-O3 x4</b>	2,2092 (0,0025)	2,2209 (0,0026)	2,2057 (0,0042)	2,2086 (0,0031)	2,2157 (0,0036)	2,2108 (0,0027)	2,1990 (0,0024)
<b>d media</b>	<b>2,1572</b>	<b>2,1679</b>	<b>2,1540</b>	<b>2,1555</b>	<b>2,1637</b>	<b>2,1576</b>	<b>2,1479</b>
<b>C1-O5 x2</b>	1,9579 (0,0019)	1,9588 (0,0020)	1,9612 (0,0032)	1,9635 (0,0023)	1,9633 (0,0028)	1,9610 (0,0021)	1,9589 (0,0018)
<b>C1-O4 x2</b>	1,9779 (0,0019)	1,9820 (0,0020)	1,9809 (0,0031)	1,9785 (0,0023)	1,9807 (0,0027)	1,9786 (0,0021)	1,9782 (0,0018)
<b>C1-O1 x2</b>	2,0253 (0,0019)	2,0240 (0,0021)	2,0201 (0,0032)	2,0217 (0,0024)	2,0266 (0,0027)	2,0231 (0,0021)	2,0233 (0,0019)
<b>d media</b>	<b>1,9870</b>	<b>1,9877</b>	<b>1,9873</b>	<b>1,9874</b>	<b>1,9905</b>	<b>1,9876</b>	<b>1,9861</b>
<b>C2A-O2 x4</b>	2,0034 (0,0021)	2,0051 (0,0022)	2,0027 (0,0035)	2,0036 (0,0026)	2,0057 (0,0030)	1,9995 (0,0022)	2,0042 (0,0020)
<b>C2A-O5 x2</b>	2,0239 (0,0028)	2,0228 (0,0029)	2,0187 (0,0047)	2,0143 (0,0033)	2,0156 (0,0041)	2,0157 (0,0031)	2,0198 (0,0027)
<b>d media</b>	<b>2,0090</b>	<b>2,0100</b>	<b>2,0070</b>	<b>2,0066</b>	<b>2,0084</b>	<b>2,0037</b>	<b>2,0084</b>
<b>C2B-O2 x4</b>	1,9701 (0,0020)	1,9738 (0,0021)	1,9680 (0,0033)	1,9700 (0,0025)	1,9720 (0,0029)	1,9703 (0,0021)	1,9700 (0,0020)
<b>C2B-O4 x2</b>	2,0232 (0,0027)	2,0165 (0,0028)	2,0159 (0,0044)	2,0193 (0,0033)	2,0191 (0,0039)	2,0160 (0,0030)	2,0179 (0,0026)
<b>d media</b>	<b>1,9845</b>	<b>1,9854</b>	<b>1,9811</b>	<b>1,9835</b>	<b>1,9848</b>	<b>1,9821</b>	<b>1,9833</b>
<b>Si1-O6</b>	1,5853 (0,0035)	1,5822 (0,0037)	1,5820 (0,0058)	1,5814 (0,0041)	1,5785 (0,0049)	1,5749 (0,0036)	1,5848 (0,0033)
<b>Si1-O7</b>	1,5964 (0,0038)	1,5971 (0,0038)	1,5982 (0,0060)	1,5998 (0,0045)	1,6076 (0,0053)	1,6005 (0,0040)	1,5954 (0,0035)
<b>Si1-O1 x2</b>	1,6306 (0,0020)	1,6345 (0,0023)	1,6383 (0,0034)	1,6328 (0,0027)	1,6332 (0,0030)	1,6302 (0,0022)	1,6309 (0,0021)
<b>d media</b>	<b>1,6164</b>	<b>1,6174</b>	<b>1,6206</b>	<b>1,6163</b>	<b>1,6181</b>	<b>1,6143</b>	<b>1,6153</b>
<b>Si2-O8</b>	1,5884 (0,0031)	1,5909 (0,0034)	1,5924 (0,0051)	1,5921 (0,0039)	1,5931 (0,0045)	1,5927 (0,0033)	1,5878 (0,0031)
<b>Si2-O7</b>	1,6147 (0,0039)	1,6089 (0,0040)	1,6106 (0,0063)	1,6086 (0,0046)	1,6008 (0,0055)	1,6102 (0,0042)	1,6117 (0,0036)
<b>Si2-O3 x2</b>	1,6313 (0,0025)	1,6238 (0,0027)	1,6269 (0,0042)	1,6267 (0,0031)	1,6286 (0,0035)	1,6240 (0,0026)	1,6318 (0,0024)
<b>d media</b>	<b>1,6153</b>	<b>1,6182</b>	<b>1,6134</b>	<b>1,6153</b>	<b>1,6143</b>	<b>1,6180</b>	

Tab. 6.a. Volumi dei poliedri, elongazioni quadratiche medie ( $\lambda$ ), varianze angolari ( $\sigma^2$ ) (Robinson et al., 1971), angoli dei tetraedri dei cristalli delle Azzorre.

	<b>AZ1</b>		<b>AZ4gr</b>		<b>AZ4A</b>		<b>AZ4Q</b>		<b>AZ4L</b>	
<b>Volume A1 (Å<sup>3</sup>)</b>	25.924 (0.0079)		25.881 (0.0086)		25.961 (0.0093)		25.883 (0.0083)		25.850 (0.0067)	
<b>Volume A2 (Å<sup>3</sup>)</b>	35.815 (0.0132)		35.832 (0.0144)		35.801 (0.0157)		35.651 (0.0140)		35.693 (0.0114)	
<b>Volume B (Å<sup>3</sup>)</b>	12.520 (0.0121)		12.497 (0.0133)		12.538 (0.0148)		12.490 (0.0131)		12.469 (0.0106)	
<b>Volume C1 (Å<sup>3</sup>)</b>	10.468 (0.0082)		10.423 (0.0092)		10.499 (0.0100)		10.416 (0.0084)		10.397 (0.0071)	
<b>Volume C2A (Å<sup>3</sup>)</b>	10.810 (0.0091)		10.790 (0.0101)		10.809 (0.0108)		10.872 (0.0093)		10.769 (0.0077)	
<b>Volume C2B (Å<sup>3</sup>)</b>	10.512 (0.0087)		10.463 (0.0097)		10.475 (0.0105)		10.474 (0.0090)		10.471 (0.0076)	
<b>Volume Si1 (Å<sup>3</sup>)</b>	2.138 (0.0051)		2.142 (0.0056)		2.144 (0.0062)		2.139 (0.0054)		2.135 (0.0044)	
<b>Volume Si2 (Å<sup>3</sup>)</b>	2.134 (0.0051)		2.134 (0.0057)		2.123 (0.0061)		2.129 (0.0054)		2.135 (0.0045)	
<b><math>\lambda</math> di B</b>	1.0364		1.0358		1.0360		1.0368		1.0362	
<b><math>\sigma^2</math> di B</b>	111.4540		109.8055		109.7703		112.8381		111.0572	
<b><math>\lambda</math> di C1</b>	1.0042		1.0040		1.0040		1.0043		1.0041	
<b><math>\sigma^2</math> di C1</b>	14.4011		13.8291		13.7046		14.7504		14.2500	
<b><math>\lambda</math> di C2A</b>	1.0032		1.0034		1.0030		1.0033		1.0032	
<b><math>\sigma^2</math> di C2A</b>	10.8449		11.4727		10.2523		11.1492		11.0530	
<b><math>\lambda</math> di C2B</b>	1.0033		1.0030		1.0033		1.0031		1.0031	
<b><math>\sigma^2</math> di C2B</b>	11.0827		9.8313		10.8435		10.1555		10.1811	
<b><math>\lambda</math> di Si1</b>	1.0009		1.0007		1.0008		1.0009		1.0008	
<b><math>\sigma^2</math> di Si1</b>	2.6131		1.7165		2.0705		2.5816		2.0026	
<b>O1-Si1-O1 e [2x]O6-Si1-O1</b>	111.22	109.73	111.08	109.79	111.18	109.85	111.38	109.69	111.17	109.79
<b>[2x]O7-Si1-O1 e O6-Si1-O7</b>	107.55	111.05	107.89	110.37	107.72	110.48	107.58	110.89	107.76	110.52
<b><math>\lambda</math> di Si2</b>	1.0054		1.0053		1.0050		1.0054		1.0051	
<b><math>\sigma^2</math> di Si2</b>	23.5327		22.6451		21.8555		23.6069		22.0942	
<b>O3-Si2-O3 e [2x]O7-Si2-O3</b>	107.06	104.00	106.79	104.23	106.67	104.39	106.50	104.19	106.73	104.32
<b>[2x]O8-Si2-O3 e O8-Si2-O7</b>	113.98	112.84	114.03	112.58	113.93	112.62	114.00	112.98	113.89	112.77
<b>Si1-O7-Si2</b>	169.41		168.75		168.71		169.17		168.72	

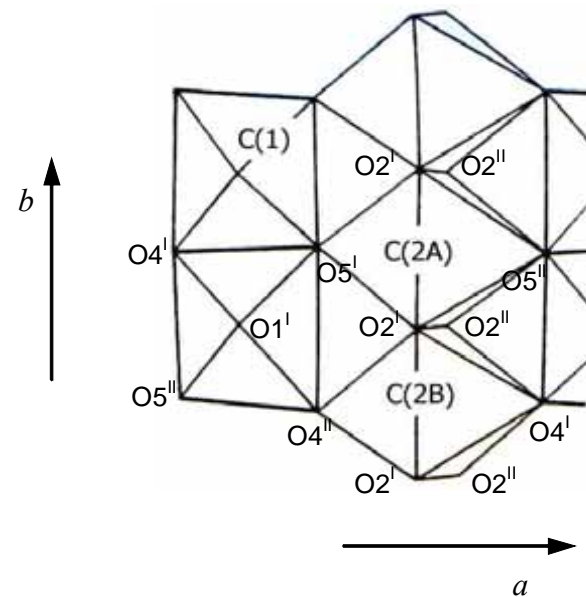


Tab. 6.b. Volumi dei poliedri, elongazioni quadratiche medie ( $\lambda$ ), varianze angolari ( $\sigma^2$ ) (Robinson et al., 1971), angoli dei tetraedri dei cristalli del Pakistan.

	<b>P1</b>		<b>P2</b>		<b>PN</b>		<b>P4</b>		<b>P5</b>		<b>P6</b>		<b>P7</b>	
<b>Volume A1 (Å<sup>3</sup>)</b>	25.980 (0.0086)		25.944 (0.0092)		25.903 (0.0143)		25.990 (0.0105)		25.884 (0.0124)		25.923 (0.0090)		25.915 (0.0083)	
<b>Volume A2 (Å<sup>3</sup>)</b>	35.792 (0.0149)		35.778 (0.0159)		35.787 (0.0248)		35.788 (0.0179)		35.810 (0.0212)		35.749 (0.0155)		35.748 (0.0142)	
<b>Volume B (Å<sup>3</sup>)</b>	12.463 (0.0138)		12.625 (0.0149)		12.426 (0.0228)		12.486 (0.0166)		12.591 (0.0196)		12.519 (0.0144)		12.340 (0.0130)	
<b>Volume C1 (Å<sup>3</sup>)</b>	10.393 (0.0099)		10.412 (0.0093)		10.399 (0.0145)		10.411 (0.0106)		10.441 (0.0126)		10.407 (0.0095)		10.394 (0.0084)	
<b>Volume C2A (Å<sup>3</sup>)</b>	10.774 (0.0097)		10.785 (0.0102)		10.733 (0.0162)		10.724 (0.0116)		10.749 (0.0140)		10.690 (0.0103)		10.763 (0.0094)	
<b>Volume C2B (Å<sup>3</sup>)</b>	10.422 (0.0094)		10.428 (0.0099)		10.368 (0.0154)		10.403 (0.0114)		10.423 (0.0134)		10.390 (0.0101)		10.398 (0.0090)	
<b>Volume Si1 (Å<sup>3</sup>)</b>	2.143 (0.0056)		2.148 (0.0059)		2.156 (0.0093)		2.147 (0.0067)		2.152 (0.0080)		2.136 (0.0060)		2.141 (0.0053)	
<b>Volume Si2 (Å<sup>3</sup>)</b>	2.151 (0.0057)		2.132 (0.0060)		2.142 (0.0093)		2.139 (0.0068)		2.137 (0.0080)		2.137 (0.0060)		2.147 (0.0054)	
<b><math>\lambda</math> di B</b>	1.0385		1.0389		1.0368		1.0377		1.0385		1.0377		1.0373	
<b><math>\sigma^2</math> di B</b>	118.1798		118.8419		112.3508		115.6455		119.1332		115.3781		114.7197	
<b><math>\lambda</math> di C1</b>	1.0045		1.0046		1.0045		1.0042		1.0046		1.0042		1.0043	
<b><math>\sigma^2</math> di C1</b>	15.2757		15.5222		15.4264		14.4366		15.5959		14.0946		14.4034	
<b><math>\lambda</math> di C2A</b>	1.0035		1.0036		1.0039		1.0036		1.0038		1.0035		1.0034	
<b><math>\sigma^2</math> di C2A</b>	11.9177		12.3795		13.3459		12.2066		13.0222		11.8817		11.6705	
<b><math>\lambda</math> di C2B</b>	1.0034		1.0032		1.0030		1.0032		1.0032		1.0032		1.0031	
<b><math>\sigma^2</math> di C2B</b>	10.5522		10.3062		9.6082		10.0826		10.1919		10.2133		9.7951	
<b><math>\lambda</math> di Si1</b>	1.0007		1.0007		1.0009		1.0007		1.0008		1.0007		1.0010	
<b><math>\sigma^2</math> di Si1</b>	2.4516		1.5817		2.0007		1.5634		1.8242		1.5704		2.7782	
<b>O1-Si1-O1 e [2x]O6-Si1-O1</b>	111.21	109.73	111.00	109.70	111.27	109.75	110.95	109.61	111.22	109.74	110.92	109.95	111.28	109.79
<b>[2x]O7-Si1-O1 e O6-Si1-O7</b>	107.89	110.36	107.98	110.47	107.79	110.46	108.01	110.63	107.87	110.36	107.92	110.14	107.46	111.00
<b><math>\lambda</math> di Si2</b>	1.0052		1.0054		1.0053		1.0053		1.0051		1.0051		1.0056	
<b><math>\sigma^2</math> di Si2</b>	22.7140		23.3769		23.0169		22.9840		21.5737		21.9483		24.4437	
<b>O3-Si2-O3 e [2x]O7-Si2-O3</b>	106.89	104.18	106.80	104.13	107.10	104.06	106.89	104.14	107.00	104.31	106.59	104.41	106.93	103.91
<b>[2x]O8-Si2-O3 e O8-Si2-O7</b>	113.92	112.83	114.11	112.59	113.95	112.77	114.00	112.71	113.91	112.50	113.99	112.54	113.90	113.29
<b>Si1-O7-Si2</b>	168.05		167.71		168.86		168.49		167.45		167.70		169.76	

Tab. 7. Lunghezze degli spigoli dei poliedri C1, C2A, C2B, dei cristalli AZ1,AZ4gr e PN.

	AZ1	AZ4gr	PN	
<b>Spigoli di C1</b>	O4 <sup>II</sup> -O5 <sup>II</sup> e O4 <sup>I</sup> -O5 <sup>I</sup>	2,694	2,691	2,679
	O4 <sup>II</sup> -O5 <sup>I</sup> e O4 <sup>I</sup> -O5 <sup>II</sup>	2,891	2,889	2,892
	O1 <sup>I</sup> -O4 <sup>II</sup>	2,746	2,744	2,738
	O1 <sup>I</sup> -O5 <sup>I</sup>	2,902	2,891	2,893
	O1 <sup>I</sup> -O4 <sup>I</sup>	2,919	2,913	2,917
	O1 <sup>I</sup> -O5 <sup>II</sup>	2,738	2,737	2,736
<b>Spigoli di C2A</b>	O2 <sup>I</sup> -O2 <sup>II</sup>	2,773	2,767	2,753
	O2 <sup>I</sup> -O2 <sup>I</sup> e O2 <sup>II</sup> -O2 <sup>II</sup>	2,908	2,909	2,916
	O2 <sup>I</sup> -O5 <sup>I</sup>	2,930	2,930	2,929
	O2 <sup>II</sup> -O5 <sup>I</sup>	2,763	2,760	2,762
<b>Spigoli di C2B</b>	O2 <sup>I</sup> -O2 <sup>II</sup>	2,773	2,767	2,753
	O2 <sup>I</sup> -O2 <sup>I</sup> e O2 <sup>II</sup> -O2 <sup>II</sup>	2,829	2,826	2,829
	O2 <sup>I</sup> -O4 <sup>II</sup>	2,733	2,734	2,732
	O2 <sup>II</sup> -O4 <sup>II</sup>	2,921	2,910	2,909



Tab. 8. Condizioni di lavoro utilizzate nelle indagini chimiche quantitative.

	Prova 1						Prova 2						Prova 3					
tensione accelerazione	15 kV						20 kV						20 kV					
corrente fascio	15 nA						20 nA						20 nA					
elementi analizzati		lambda caratteristica	cristallo analizzatore	Pk Time (s)	Bg Time (s)	Standard		lambda caratteristica	cristallo analizzatore	Pk Time (s)	Bg Time (s)	Standard		lambda caratteristica	cristallo analizzatore	Pk Time (s)	Bg Time (s)	Standard
	Si	K $\alpha$	TAP	10	5	CaSiO <sub>3</sub>	Si	K $\alpha$	TAP	10	5	CaSiO <sub>3</sub>	Si	K $\alpha$	TAP	10	5	CaSiO <sub>3</sub>
	Ti	K $\alpha$	TAP	10	5	MnTiO <sub>3</sub>	Ti	K $\alpha$	PET	10	5	MnTiO <sub>3</sub>	Ti	K $\alpha$	PET	10	5	MnTiO <sub>3</sub>
	Al	K $\alpha$	PET	10	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	K $\alpha$	TAP	20	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	K $\alpha$	TAP	20	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ca	K $\alpha$	PET	10	5	CaSiO <sub>3</sub>	Ca	K $\alpha$	PET	20	10	CaSiO <sub>3</sub>	Ca	K $\alpha$	PET	20	10	CaSiO <sub>3</sub>
	Mn	K $\alpha$	LIF	10	5	MnTiO <sub>3</sub>	Mn	K $\alpha$	LIF	20	10	MnTiO <sub>3</sub>	Mn	K $\alpha$	LIF	20	10	MnTiO <sub>3</sub>
	Fe	K $\alpha$	LIF	10	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	K $\alpha$	LIF	10	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	K $\alpha$	LIF	10	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Nb	L $\alpha$	PET	10	5	Nb	Nb	L $\alpha$	PET	10	5	Nb	Nb	L $\alpha$	PET	10	5	Nb
	Ce	L $\alpha$	LIF	10	5	vetro 4% Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce	L $\alpha$	PET	10	5	CePO <sub>4</sub>	Ce	L $\alpha$	LIF	10	5	CePO <sub>4</sub>
	La	L $\alpha$	LIF	10	5	vetro 4% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La	L $\alpha$	LIF	10	5	LaPO <sub>4</sub>	La	L $\alpha$	LIF	10	5	LaPO <sub>4</sub>
	Pr	L $\alpha$	LIF	10	5	vetro 4% Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr	L $\beta$	LIF	10	5	PrPO <sub>4</sub>	Pr	L $\beta$	LIF	10	5	PrPO <sub>4</sub>
	Nd	L $\alpha$	LIF	10	5	vetro 4% Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd	L $\alpha$	LIF	10	5	NdPO <sub>4</sub>	Nd	L $\beta$	LIF	10	5	NdPO <sub>4</sub>
	Sm	L $\alpha$	LIF	10	5	vetro 4% Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm	L $\beta$	LIF	20	10	SmPO <sub>4</sub>	Sm	L $\beta$	LIF	20	10	SmPO <sub>4</sub>
Th	M $\alpha$	PET	10	5	ThO <sub>2</sub>	Th	M $\alpha$	PET	20	10	ThO <sub>2</sub>	Th	M $\alpha$	PET	20	10	ThO <sub>2</sub>	
													Mg	K $\alpha$	TAP	20	10	MgO

Tab. 8. continua. Condizioni di lavoro utilizzate nelle indagini chimiche quantitative.

	Prova 4						Prova 5					
tensione accelerazione	20 kV						20 kV					
corrente fascio	20 nA						20 nA					
elementi analizzati		lambda caratteristica	cristallo analizzatore	Pk Time (s)	Bg Time (s)	Standard		lambda caratteristica	cristallo analizzatore	Pk Time (s)	Bg Time (s)	Standard
	Si	K $\alpha$	TAP	10	5	CaSiO <sub>3</sub>	Si	K $\alpha$	TAP	10	5	CaSiO <sub>3</sub>
	Ti	K $\alpha$	PET	10	5	MnTiO <sub>3</sub>	Ti	K $\alpha$	PET	10	5	MnTiO <sub>3</sub>
	Al	K $\alpha$	TAP	10	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al	K $\alpha$	TAP	10	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Ca	K $\alpha$	PET	10	5	CaSiO <sub>3</sub>	Ca	K $\alpha$	PET	10	5	CaSiO <sub>3</sub>
	Mn	K $\alpha$	LIF	10	5	MnTiO <sub>3</sub>	Mn	K $\alpha$	LIF	10	5	MnTiO <sub>3</sub>
	Fe	K $\alpha$	LIF	10	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe	K $\alpha$	LIF	10	5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Nb	L $\alpha$	PET	10	5	Nb	Nb	L $\alpha$	PET	10	5	Nb
	Ce	L $\alpha$	LIF	10	5	CePO <sub>4</sub>	Ce	L $\alpha$	LIF	10	5	CePO <sub>4</sub>
	La	L $\alpha$	LIF	10	5	LaPO <sub>4</sub>	La	L $\alpha$	LIF	10	5	LaPO <sub>4</sub>
	Pr	L $\beta$	LIF	10	5	PrPO <sub>4</sub>	Pr	L $\beta$	LIF	10	5	PrPO <sub>4</sub>
	Nd	L $\beta$	LIF	10	5	NdPO <sub>4</sub>	Nd	L $\beta$	LIF	10	5	NdPO <sub>4</sub>
	Sm	L $\beta$	LIF	10	5	SmPO <sub>4</sub>	Sm	L $\beta$	LIF	10	5	SmPO <sub>4</sub>
	Th	M $\alpha$	PET	10	5	ThO <sub>2</sub>	Th	M $\alpha$	PET	10	5	ThO <sub>2</sub>
	Mg	K $\alpha$	TAP	10	5	MgO	Mg	K $\alpha$	TAP	10	5	MgO
	Sr	L $\alpha$	PET	10	10	SrSO <sub>4</sub>	Sr	L $\alpha$	PET	10	10	SrSO <sub>4</sub>
	Zr	L $\alpha$	PET	20	10	Zr	Zr	L $\alpha$	PET	20	10	Zr
	Y	L $\alpha$	TAP	10	5	vetro 4% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y	L $\alpha$	PET	10	5	YPO <sub>4</sub>
							Gd	L $\beta$	LIF	10	5	GdPO <sub>4</sub>
						F	K $\alpha$	TAP	10	5	FCa <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	

Tab.9.a. Composizione dei punti analisi del campione Pak2prova nella prova 1: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma
	0,11	18,89	2,12	16,99	0,55	11,36	0,61	10,72	22,73	2,94	7,16	0,78	1,00	95,97
	0,09	18,38	2,10	16,95	0,66	11,01	0,30	9,94	23,05	3,01	6,89	0,90	0,87	94,15
	0,10	18,70	2,13	17,07	0,65	10,94	0,63	10,60	23,49	2,89	7,07	0,51	1,04	95,81
	0,07	18,13	2,34	16,96	0,46	10,96	0,32	9,92	24,22	3,14	7,56	0,74	0,87	95,70
	0,09	18,81	2,03	16,98	0,55	10,86	0,32	11,19	23,48	2,64	7,06	0,60	0,81	95,42
	0,12	18,69	2,24	17,09	0,57	10,99	0,21	10,12	23,24	2,91	7,32	0,63	0,69	94,82
	0,09	18,62	2,23	17,69	0,63	11,34	0,53	10,25	23,42	3,47	7,35	0,63	0,80	97,05
	0,09	18,79	2,06	17,13	0,62	11,31	0,43	10,38	23,72	3,17	7,38	0,63	1,00	96,71
	0,13	18,46	2,09	16,94	0,60	11,13	0,44	10,66	23,33	3,01	7,36	0,99	1,03	96,17
	0,11	18,36	2,05	16,82	0,67	11,08	0,62	10,08	23,99	3,28	7,40	0,67	0,98	96,12
	0,06	18,87	2,22	17,11	0,71	11,12	0,26	10,80	22,49	3,15	7,30	0,67	1,11	95,86
	0,09	18,52	2,30	17,50	0,49	11,26	0,59	10,42	22,76	3,21	7,16	0,49	0,72	95,50
	0,14	18,83	2,38	16,95	0,67	11,05	0,28	9,65	23,14	3,08	7,36	0,94	0,89	95,36
<b>media</b>	<b>0,10</b>	<b>18,62</b>	<b>2,18</b>	<b>17,09</b>	<b>0,60</b>	<b>11,11</b>	<b>0,43</b>	<b>10,36</b>	<b>23,31</b>	<b>3,07</b>	<b>7,26</b>	<b>0,71</b>	<b>0,91</b>	<b>95,74</b>
<b>dev.st.</b>	0,02	0,23	0,12	0,24	0,07	0,16	0,16	0,43	0,50	0,21	0,18	0,16	0,13	
	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Nb</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Th</b>	
	0,029	4,107	0,494	2,779	0,102	2,066	0,060	0,860	1,810	0,233	0,556	0,058	0,050	13,202
	0,024	4,079	0,499	2,830	0,123	2,044	0,030	0,814	1,873	0,243	0,546	0,069	0,044	13,218
	0,025	4,081	0,499	2,801	0,119	1,997	0,063	0,853	1,876	0,229	0,551	0,038	0,052	13,185
	0,019	4,003	0,554	2,816	0,085	2,022	0,032	0,807	1,957	0,252	0,596	0,057	0,044	13,245
	0,024	4,121	0,478	2,798	0,103	1,990	0,031	0,904	1,884	0,210	0,553	0,045	0,041	13,183
	0,030	4,107	0,528	2,825	0,107	2,019	0,021	0,821	1,869	0,233	0,574	0,048	0,034	13,215
	0,023	4,013	0,514	2,868	0,115	2,044	0,052	0,814	1,848	0,272	0,565	0,047	0,039	13,217
	0,023	4,076	0,478	2,796	0,114	2,051	0,042	0,831	1,884	0,250	0,572	0,047	0,050	13,213
	0,033	4,043	0,491	2,790	0,111	2,038	0,044	0,861	1,870	0,240	0,576	0,074	0,051	13,223
	0,028	4,028	0,481	2,776	0,125	2,034	0,062	0,816	1,927	0,263	0,580	0,051	0,049	13,221
	0,015	4,113	0,517	2,804	0,131	2,026	0,026	0,868	1,794	0,250	0,568	0,050	0,055	13,217
	0,022	4,038	0,537	2,869	0,090	2,053	0,058	0,838	1,816	0,255	0,557	0,037	0,035	13,207
	0,036	4,116	0,558	2,787	0,124	2,021	0,027	0,778	1,852	0,246	0,574	0,071	0,044	13,233
<b>media</b>	<b>0,025</b>	<b>4,071</b>	<b>0,510</b>	<b>2,811</b>	<b>0,111</b>	<b>2,031</b>	<b>0,042</b>	<b>0,836</b>	<b>1,866</b>	<b>0,244</b>	<b>0,567</b>	<b>0,053</b>	<b>0,045</b>	<b>13,214</b>
<b>dev.st.</b>	0,006	0,042	0,028	0,030	0,014	0,022	0,015	0,033	0,045	0,016	0,014	0,012	0,006	

Tab.9.b. Composizione dei punti analisi del campione Pak2prova nella prova 2: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma
	0,11	18,83	2,03	16,99	0,60	10,97	0,28	10,88	24,31	2,28	8,16	0,10	0,84	96,37
	0,13	19,15	2,18	17,14	0,58	10,86	0,35	11,41	23,98	2,41	7,93	0,13	1,01	97,26
	0,15	19,39	2,77	17,58	0,39	11,28	0,42	10,08	23,54	2,49	8,53	0,22	0,70	97,54
	0,09	18,82	2,14	17,25	0,59	11,08	0,40	10,80	24,27	1,86	8,10	0,13	0,85	96,38
	0,11	18,92	2,16	17,07	0,65	11,04	0,44	10,72	24,31	1,89	8,34	0,21	0,90	96,78
	0,08	19,14	2,21	17,31	0,65	11,19	0,40	11,31	24,47	2,43	8,56	0,01	0,92	98,69
	0,10	18,99	1,94	17,14	0,59	11,20	0,44	10,91	24,50	2,42	8,27	0,24	0,91	97,64
	0,11	18,86	2,21	17,21	0,62	10,98	0,39	10,19	24,39	2,23	8,28	0,08	0,94	96,47
	0,08	19,09	2,01	17,27	0,66	11,05	0,40	11,00	24,51	2,16	8,41	0,08	0,88	97,61
	0,08	19,13	2,11	17,38	0,62	11,05	0,21	10,85	24,72	2,50	8,52	0,18	0,76	98,13
	0,13	19,05	2,56	17,67	0,47	11,22	0,45	10,75	24,17	2,37	8,06	0,25	0,92	98,06
	0,11	18,75	2,12	17,01	0,56	11,12	0,48	10,97	24,18	2,56	8,09	0,13	0,89	96,96
	0,11	19,10	2,14	17,21	0,60	11,16	0,47	10,98	24,82	2,57	8,33	0,15	0,89	98,54
<b>media</b>	<b>0,11</b>	<b>19,02</b>	<b>2,20</b>	<b>17,25</b>	<b>0,58</b>	<b>11,09</b>	<b>0,39</b>	<b>10,84</b>	<b>24,32</b>	<b>2,32</b>	<b>8,28</b>	<b>0,15</b>	<b>0,88</b>	<b>97,42</b>
<b>dev.st.</b>	0,02	0,18	0,23	0,20	0,08	0,12	0,08	0,37	0,33	0,23	0,20	0,07	0,08	
	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	
	0,028	4,102	0,474	2,784	0,111	1,999	0,027	0,874	1,938	0,181	0,635	0,007	0,041	13,201
	0,032	4,122	0,503	2,776	0,106	1,956	0,034	0,906	1,890	0,189	0,610	0,009	0,049	13,183
	0,039	4,119	0,631	2,809	0,070	2,004	0,040	0,790	1,831	0,192	0,647	0,016	0,034	13,221
	0,023	4,084	0,498	2,816	0,108	2,011	0,039	0,865	1,928	0,147	0,627	0,010	0,042	13,199
	0,029	4,097	0,501	2,780	0,119	1,999	0,043	0,856	1,927	0,149	0,645	0,016	0,044	13,205
	0,021	4,078	0,506	2,774	0,118	1,995	0,039	0,889	1,909	0,189	0,652	0,001	0,044	13,214
	0,025	4,090	0,448	2,777	0,108	2,017	0,043	0,866	1,931	0,190	0,636	0,018	0,044	13,192
	0,027	4,089	0,513	2,807	0,114	1,992	0,038	0,815	1,936	0,176	0,641	0,006	0,046	13,200
	0,021	4,101	0,462	2,791	0,121	1,986	0,039	0,872	1,928	0,169	0,645	0,006	0,043	13,185
	0,021	4,095	0,483	2,798	0,113	1,979	0,020	0,857	1,937	0,195	0,652	0,014	0,037	13,201
	0,032	4,057	0,583	2,830	0,085	1,998	0,044	0,844	1,884	0,184	0,613	0,018	0,044	13,216
	0,027	4,068	0,494	2,775	0,103	2,017	0,047	0,878	1,920	0,202	0,627	0,010	0,044	13,211
	0,027	4,079	0,489	2,765	0,109	1,994	0,046	0,865	1,941	0,200	0,636	0,011	0,043	13,204
<b>media</b>	<b>0,027</b>	<b>4,091</b>	<b>0,507</b>	<b>2,791</b>	<b>0,107</b>	<b>1,996</b>	<b>0,038</b>	<b>0,860</b>	<b>1,915</b>	<b>0,182</b>	<b>0,636</b>	<b>0,011</b>	<b>0,043</b>	<b>13,203</b>
<b>dev.st.</b>	0,005	0,018	0,049	0,020	0,014	0,016	0,007	0,030	0,031	0,017	0,013	0,005	0,004	

Tab.9.c. Composizione dei punti analisi del campione Pak2prova nella prova 3: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma
	0,34	0,13	19,14	2,42	17,53	0,54	10,86	0,35	10,49	23,52	2,47	7,86	0,22	0,93	96,80
	0,37	0,13	19,01	2,19	17,28	0,60	10,89	0,59	11,03	24,20	2,50	7,62	0,13	0,98	97,53
	0,32	0,10	18,74	2,03	17,01	0,66	11,14	0,47	10,72	23,65	2,26	7,74	0,22	0,91	95,96
	0,33	0,13	18,70	2,06	17,07	0,56	11,09	0,57	11,22	24,65	2,26	8,09	0,23	0,94	97,90
	0,36	0,10	18,95	2,03	17,23	0,63	11,13	0,52	11,38	24,44	2,49	8,10	0,25	1,02	98,63
	0,38	0,10	18,76	2,17	17,55	0,54	11,13	0,28	10,78	24,76	2,21	8,13	0,01	0,85	97,66
	0,32	0,09	19,25	2,02	17,38	0,59	11,18	0,65	11,17	24,20	2,41	8,35	0,33	1,00	98,94
	0,37	0,10	18,79	2,04	17,28	0,57	10,89	0,50	10,82	24,39	2,19	7,95	0,33	0,77	96,98
	0,36	0,20	19,43	3,00	18,08	0,39	11,00	0,38	10,39	22,92	2,35	7,71	0,28	0,72	97,21
	0,35	0,11	18,91	2,19	17,42	0,57	10,80	0,29	11,11	23,73	2,40	7,81	0,20	0,86	96,76
	0,34	0,13	18,97	2,15	17,31	0,64	10,88	0,55	11,13	23,63	2,23	8,04	0,09	0,91	96,99
	0,41	0,10	19,16	2,33	17,38	0,62	10,72	0,42	10,85	23,84	2,20	7,91	0,21	0,96	97,11
	0,37	0,09	18,85	2,31	17,49	0,61	10,91	0,67	10,50	24,31	2,11	7,89	0,25	0,84	97,19
<b>media</b>	<b>0,36</b>	<b>0,12</b>	<b>18,97</b>	<b>2,23</b>	<b>17,39</b>	<b>0,58</b>	<b>10,97</b>	<b>0,48</b>	<b>10,89</b>	<b>24,02</b>	<b>2,31</b>	<b>7,94</b>	<b>0,21</b>	<b>0,90</b>	<b>97,36</b>
<b>dev.st.</b>	0,03	0,03	0,22	0,27	0,26	0,07	0,15	0,13	0,31	0,52	0,13	0,20	0,09	0,09	
	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	
	0,108	0,034	4,099	0,555	2,824	0,098	1,945	0,033	0,828	1,844	0,193	0,601	0,016	0,045	13,224
	0,118	0,033	4,069	0,503	2,782	0,109	1,950	0,057	0,871	1,896	0,195	0,582	0,009	0,048	13,223
	0,103	0,026	4,076	0,474	2,783	0,122	2,027	0,046	0,860	1,884	0,179	0,602	0,016	0,045	13,243
	0,106	0,033	4,024	0,474	2,762	0,103	1,996	0,055	0,890	1,941	0,177	0,621	0,017	0,046	13,245
	0,115	0,026	4,041	0,464	2,764	0,113	1,986	0,050	0,896	1,908	0,194	0,617	0,018	0,050	13,241
	0,120	0,027	4,023	0,499	2,831	0,099	1,996	0,027	0,853	1,943	0,173	0,622	0,001	0,042	13,255
	0,102	0,023	4,075	0,458	2,768	0,105	1,980	0,062	0,872	1,875	0,186	0,631	0,024	0,048	13,210
	0,119	0,024	4,053	0,471	2,804	0,104	1,964	0,049	0,861	1,926	0,172	0,612	0,024	0,038	13,222
	0,115	0,049	4,097	0,678	2,867	0,070	1,939	0,036	0,808	1,769	0,181	0,580	0,020	0,035	13,243
	0,113	0,027	4,074	0,506	2,823	0,105	1,947	0,029	0,883	1,872	0,188	0,601	0,015	0,042	13,225
	0,109	0,032	4,076	0,494	2,798	0,117	1,956	0,053	0,882	1,858	0,174	0,617	0,007	0,044	13,217
	0,132	0,024	4,101	0,533	2,799	0,112	1,919	0,041	0,857	1,868	0,171	0,604	0,016	0,047	13,223
	0,117	0,022	4,040	0,531	2,820	0,111	1,955	0,065	0,830	1,908	0,165	0,604	0,018	0,041	13,228
<b>media</b>	<b>0,114</b>	<b>0,029</b>	<b>4,065</b>	<b>0,511</b>	<b>2,802</b>	<b>0,105</b>	<b>1,966</b>	<b>0,046</b>	<b>0,861</b>	<b>1,884</b>	<b>0,181</b>	<b>0,607</b>	<b>0,016</b>	<b>0,044</b>	<b>13,231</b>
<b>dev.st.</b>	0,008	0,007	0,027	0,058	0,031	0,013	0,029	0,012	0,026	0,046	0,010	0,015	0,007	0,004	





Tab. 10.b. Composizione dei punti analisi del campione AZ1 nella prova 5: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma
	0,00	0,08	19,21	2,89	15,78	0,52	11,38	0,00	0,42	0,74	3,97	13,97	22,84	1,75	5,16	0,51	0,24	0,91	100,39
	0,00	0,09	19,35	2,91	15,86	0,44	11,24	0,00	0,17	0,84	3,87	13,88	22,43	1,79	5,48	0,52	0,05	0,71	99,64
	0,00	0,12	19,33	2,82	15,60	0,59	11,40	0,00	0,21	0,60	3,96	13,96	22,93	2,21	5,33	0,37	0,01	0,81	100,24
	0,00	0,05	19,37	2,78	15,53	0,60	11,52	0,00	0,15	0,68	4,12	13,80	22,90	2,14	5,16	0,52	0,18	0,76	100,26
	0,02	0,05	19,25	2,74	15,74	0,56	11,49	0,00	0,00	0,57	4,01	13,87	22,31	1,66	5,51	0,21	0,32	0,86	99,18
	0,00	0,05	19,26	2,75	15,38	0,50	11,20	0,00	0,22	0,78	3,74	13,66	22,01	1,97	5,41	0,41	0,24	1,22	98,80
	0,06	0,14	19,34	2,97	15,81	0,42	11,17	0,00	0,31	0,87	3,34	13,63	22,49	1,66	5,17	0,58	0,22	0,97	99,14
	0,13	0,16	19,35	2,85	16,02	0,52	11,10	0,00	0,28	0,71	3,91	13,61	22,81	1,95	4,89	0,61	0,25	0,89	100,05
<b>media</b>	<b>0,03</b>	<b>0,09</b>	<b>19,31</b>	<b>2,84</b>	<b>15,71</b>	<b>0,52</b>	<b>11,31</b>	<b>0,00</b>	<b>0,22</b>	<b>0,72</b>	<b>3,87</b>	<b>13,80</b>	<b>22,59</b>	<b>1,89</b>	<b>5,27</b>	<b>0,47</b>	<b>0,19</b>	<b>0,89</b>	<b>99,71</b>
<b>dev.st.</b>	0,05	0,04	0,06	0,08	0,20	0,06	0,15	0,00	0,12	0,10	0,24	0,15	0,33	0,21	0,21	0,13	0,11	0,16	

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C
	0,000	0,020	3,960	0,639	2,446	0,091	1,532	0,429	0,000	0,046	0,074	0,370	1,062	1,724	0,132	0,380	0,036	0,017	0,043	0,219	4,031	5,009
	0,000	0,022	4,004	0,646	2,468	0,077	1,591	0,353	0,000	0,019	0,084	0,362	1,059	1,699	0,135	0,405	0,037	0,003	0,033	0,182	4,018	4,978
	0,000	0,030	3,988	0,622	2,421	0,103	1,521	0,445	0,000	0,023	0,060	0,370	1,062	1,731	0,166	0,393	0,026	0,000	0,038	0,226	4,039	4,973
	0,000	0,012	3,996	0,614	2,410	0,104	1,562	0,425	0,000	0,017	0,069	0,385	1,050	1,730	0,161	0,380	0,037	0,013	0,036	0,214	4,020	4,984
	0,007	0,013	4,002	0,609	2,461	0,099	1,601	0,398	0,000	0,000	0,058	0,377	1,063	1,698	0,126	0,409	0,015	0,022	0,041	0,199	3,984	5,013
	0,000	0,012	4,035	0,617	2,423	0,088	1,600	0,363	0,000	0,024	0,080	0,354	1,056	1,688	0,150	0,405	0,030	0,017	0,058	0,185	4,021	4,945
	0,019	0,034	4,013	0,660	2,466	0,074	1,486	0,452	0,000	0,034	0,088	0,313	1,043	1,708	0,125	0,383	0,042	0,015	0,046	0,233	4,022	4,966
	0,039	0,040	3,984	0,628	2,481	0,090	1,548	0,364	0,000	0,031	0,071	0,364	1,034	1,719	0,146	0,360	0,043	0,017	0,042	0,190	3,989	5,027
<b>media</b>	<b>0,008</b>	<b>0,023</b>	<b>3,998</b>	<b>0,629</b>	<b>2,447</b>	<b>0,091</b>	<b>1,555</b>	<b>0,404</b>	<b>0,000</b>	<b>0,024</b>	<b>0,073</b>	<b>0,362</b>	<b>1,054</b>	<b>1,712</b>	<b>0,143</b>	<b>0,389</b>	<b>0,033</b>	<b>0,013</b>	<b>0,042</b>	<b>0,206</b>	<b>4,015</b>	<b>4,987</b>
<b>dev.st.</b>	0,014	0,011	0,022	0,018	0,026	0,011	0,041	0,040	0,000	0,014	0,011	0,022	0,011	0,016	0,016	0,017	0,009	0,007	0,008			

n<sub>medio</sub>e<sup>-</sup><sub>chimici</sub> 336,53      ne<sup>-</sup><sub>raffinamento</sub> 337,45

Tab. 11.a. Composizione dei punti analisi del campione AZ4gr nella prova 4: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma			
	0,13	0,13	20,15	3,64	16,26	0,42	10,35	0,00	0,00	1,17	3,29	13,08	22,26	1,76	5,51	0,63	0,71	99,49			
	0,15	0,12	19,79	3,54	16,47	0,52	10,53	0,00	0,00	1,08	3,14	13,18	21,43	1,71	4,87	0,43	0,80	97,74			
	0,08	0,16	19,93	3,67	16,29	0,48	10,59	0,00	0,00	1,32	3,49	12,64	21,83	2,19	5,43	0,38	0,66	99,13			
	0,12	0,13	20,06	3,64	16,52	0,41	10,54	0,00	0,00	1,02	3,31	13,42	22,67	2,10	5,56	0,48	0,78	100,78			
	0,11	0,13	20,04	3,63	16,62	0,39	10,47	0,14	0,06	0,99	3,34	12,93	22,28	1,89	5,30	0,19	0,77	99,28			
	0,13	0,14	19,77	3,34	16,49	0,43	10,56	0,00	0,05	1,02	3,09	13,04	23,27	1,56	4,82	0,55	0,83	99,10			
	0,13	0,12	19,81	3,35	16,49	0,43	10,56	0,00	0,00	0,97	3,22	13,21	23,42	1,69	5,22	0,54	0,88	100,04			
	0,14	0,17	19,70	3,42	16,45	0,43	10,66	0,00	0,00	1,17	3,12	12,20	22,17	1,67	4,98	0,27	0,95	97,49			
	0,17	0,20	19,74	3,40	16,40	0,39	10,56	0,00	0,00	1,12	3,16	13,13	22,62	1,96	5,44	0,46	1,09	99,84			
	0,18	0,15	19,85	3,37	16,37	0,46	10,61	0,00	0,00	1,04	3,29	13,84	22,12	1,77	4,86	0,13	1,08	99,10			
	0,20	0,14	19,77	3,45	16,23	0,41	10,71	0,00	0,00	1,33	3,11	13,59	22,83	1,60	5,05	0,53	1,01	99,97			
	0,15	0,15	19,81	3,35	16,26	0,43	10,66	0,00	0,00	0,98	3,43	12,97	21,99	1,85	5,07	0,66	0,98	98,74			
	0,19	0,18	19,89	3,36	16,45	0,50	10,51	0,00	0,00	1,19	2,91	12,97	22,11	1,66	5,38	0,40	1,15	98,85			
	0,11	0,20	19,74	3,28	16,14	0,44	10,87	0,00	0,00	0,74	3,52	13,12	22,80	1,88	5,05	0,44	0,62	98,95			
<b>media</b>	<b>0,14</b>	<b>0,15</b>	<b>19,86</b>	<b>3,46</b>	<b>16,39</b>	<b>0,44</b>	<b>10,59</b>	<b>0,01</b>	<b>0,01</b>	<b>1,08</b>	<b>3,24</b>	<b>13,09</b>	<b>22,41</b>	<b>1,81</b>	<b>5,18</b>	<b>0,43</b>	<b>0,88</b>	<b>99,18</b>			
<b>dev.st.</b>	0,03	0,03	0,14	0,13	0,13	0,04	0,12	0,04	0,02	0,15	0,17	0,39	0,55	0,18	0,26	0,15	0,17				
	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C
	0,038	0,031	4,115	0,796	2,498	0,073	1,463	0,305	0,000	0,000	0,116	0,304	0,985	1,664	0,131	0,402	0,044	0,033	0,173	4,056	4,829
	0,045	0,028	4,089	0,783	2,559	0,091	1,462	0,358	0,000	0,000	0,109	0,293	1,004	1,621	0,129	0,359	0,030	0,038	0,197	3,964	4,946
	0,023	0,039	4,075	0,803	2,506	0,084	1,478	0,334	0,000	0,000	0,132	0,323	0,953	1,635	0,163	0,396	0,027	0,031	0,184	4,008	4,918
	0,036	0,031	4,061	0,790	2,516	0,069	1,424	0,361	0,000	0,000	0,101	0,303	1,002	1,680	0,155	0,402	0,034	0,036	0,202	4,099	4,840
	0,034	0,031	4,091	0,793	2,551	0,067	1,484	0,304	0,017	0,006	0,098	0,309	0,973	1,665	0,141	0,387	0,013	0,036	0,170	4,024	4,885
	0,041	0,034	4,064	0,735	2,550	0,075	1,479	0,336	0,000	0,005	0,102	0,287	0,989	1,752	0,117	0,354	0,039	0,039	0,185	4,025	4,910
	0,040	0,030	4,050	0,734	2,536	0,075	1,470	0,335	0,000	0,000	0,097	0,298	0,996	1,753	0,126	0,381	0,038	0,041	0,185	4,069	4,880
	0,043	0,043	4,083	0,760	2,564	0,075	1,516	0,332	0,000	0,000	0,118	0,292	0,933	1,682	0,126	0,369	0,019	0,045	0,180	3,934	4,984
	0,053	0,048	4,039	0,746	2,524	0,068	1,444	0,363	0,000	0,000	0,112	0,293	0,991	1,695	0,146	0,398	0,033	0,051	0,201	4,058	4,903
	0,055	0,036	4,073	0,741	2,527	0,079	1,490	0,332	0,000	0,000	0,104	0,305	1,048	1,662	0,132	0,356	0,009	0,051	0,182	3,999	4,928
	0,061	0,035	4,037	0,755	2,493	0,070	1,397	0,432	0,000	0,000	0,132	0,287	1,024	1,706	0,119	0,368	0,037	0,047	0,236	4,056	4,907
	0,048	0,037	4,080	0,740	2,519	0,075	1,520	0,316	0,000	0,000	0,099	0,319	0,986	1,658	0,139	0,373	0,047	0,046	0,172	3,988	4,932
	0,059	0,043	4,086	0,741	2,542	0,086	1,456	0,351	0,000	0,000	0,119	0,270	0,983	1,663	0,125	0,395	0,028	0,054	0,194	3,988	4,926
	0,033	0,047	4,062	0,723	2,498	0,077	1,486	0,385	0,000	0,000	0,074	0,327	0,996	1,718	0,141	0,371	0,031	0,029	0,206	4,009	4,929
<b>media</b>	<b>0,043</b>	<b>0,037</b>	<b>4,072</b>	<b>0,760</b>	<b>2,527</b>	<b>0,076</b>	<b>1,469</b>	<b>0,346</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,108</b>	<b>0,301</b>	<b>0,990</b>	<b>1,682</b>	<b>0,135</b>	<b>0,379</b>	<b>0,031</b>	<b>0,041</b>	<b>0,191</b>	<b>4,020</b>	<b>4,908</b>
<b>dev.st.</b>	0,011	0,007	0,021	0,027	0,024	0,007	0,033	0,034	0,004	0,002	0,015	0,016	0,028	0,039	0,013	0,017	0,011	0,008			
																			$n_{\text{medio}} e^-$ chimici	$n e^-$ raffinamento	
																			327,97	327,30	



Tab. 12.a. Composizione dei punti analisi del campione AZ4A nella prova 4: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma				
	0,21	0,20	19,81	3,25	16,39	0,42	10,74	0,00	0,00	0,83	3,03	13,31	22,57	2,07	5,10	0,58	1,01	99,52				
	0,12	0,16	19,69	3,19	16,61	0,42	10,57	0,00	0,00	0,75	3,19	12,49	22,06	2,05	5,01	0,49	0,86	97,66				
	0,16	0,15	19,65	3,35	16,40	0,43	10,59	0,00	0,00	1,21	3,34	12,90	21,58	1,99	5,18	0,35	0,90	98,18				
	0,20	0,16	19,87	3,35	16,43	0,46	10,57	0,00	0,00	1,00	3,12	13,07	22,30	1,89	5,19	0,49	0,91	99,01				
	0,11	0,18	19,74	3,21	16,47	0,41	10,71	0,01	0,00	0,78	3,14	13,02	22,55	1,63	5,53	0,59	1,05	99,14				
	0,11	0,13	19,64	3,24	16,30	0,51	10,84	0,00	0,03	0,62	2,83	12,59	21,94	1,72	5,25	0,27	0,90	96,92				
	0,18	0,18	19,62	3,12	16,31	0,47	10,72	0,00	0,00	0,69	3,36	13,69	22,29	1,63	5,45	0,27	0,82	98,80				
	0,12	0,16	19,78	3,22	16,18	0,50	10,72	0,00	0,00	0,69	3,09	13,19	22,40	1,76	5,67	0,41	1,07	98,97				
	0,20	0,15	19,54	3,41	16,53	0,43	10,64	0,00	0,00	1,00	3,00	13,81	22,69	1,78	5,25	0,50	0,86	99,79				
	0,20	0,21	19,54	3,43	16,77	0,43	10,78	0,00	0,10	1,03	3,03	12,98	22,36	1,92	4,77	0,27	1,00	98,82				
	0,20	0,20	19,76	3,42	16,59	0,46	10,75	0,00	0,00	0,98	2,94	12,87	22,67	1,94	5,39	0,43	0,77	99,36				
	0,11	0,15	19,72	3,35	16,44	0,41	10,60	0,00	0,00	1,03	3,14	13,51	22,45	2,05	5,62	0,06	0,79	99,43				
	0,17	0,14	19,89	3,42	16,71	0,44	10,57	0,00	0,00	0,98	2,74	13,87	22,22	1,86	5,64	0,40	0,83	99,86				
<b>media</b>	<b>0,16</b>	<b>0,17</b>	<b>19,71</b>	<b>3,30</b>	<b>16,47</b>	<b>0,45</b>	<b>10,68</b>	<b>0,00</b>	<b>0,01</b>	<b>0,89</b>	<b>3,07</b>	<b>13,18</b>	<b>22,31</b>	<b>1,87</b>	<b>5,31</b>	<b>0,39</b>	<b>0,90</b>	<b>98,88</b>				
<b>dev.st.</b>	0,04	0,03	0,11	0,11	0,17	0,03	0,09	0,00	0,03	0,18	0,18	0,44	0,31	0,15	0,27	0,15	0,10					
	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>3+</sup></b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Th</b>	<b>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub></b>	<b>Siti A</b>	<b>Siti B+C</b>	
	0,064	0,049	4,059	0,713	2,525	0,074	1,425	0,414	0,000	0,000	0,083	0,281	1,006	1,693	0,154	0,373	0,041	0,047	0,225	4,026	4,915	
	0,038	0,038	4,092	0,709	2,596	0,075	1,582	0,256	0,000	0,000	0,076	0,300	0,958	1,678	0,155	0,372	0,035	0,041	0,139	3,947	4,961	
	0,050	0,036	4,063	0,741	2,551	0,074	1,538	0,294	0,000	0,000	0,122	0,312	0,984	1,634	0,150	0,383	0,025	0,042	0,161	3,959	4,978	
	0,063	0,038	4,078	0,737	2,537	0,080	1,459	0,355	0,000	0,000	0,101	0,290	0,989	1,676	0,141	0,380	0,035	0,043	0,196	4,000	4,922	
	0,035	0,044	4,065	0,708	2,551	0,072	1,512	0,332	0,001	0,000	0,078	0,292	0,989	1,700	0,122	0,407	0,042	0,049	0,180	4,019	4,916	
	0,033	0,031	4,101	0,726	2,561	0,090	1,454	0,439	0,000	0,003	0,063	0,268	0,970	1,677	0,131	0,391	0,020	0,043	0,232	3,958	4,941	
	0,055	0,045	4,052	0,690	2,533	0,082	1,493	0,358	0,000	0,000	0,070	0,314	1,043	1,685	0,122	0,402	0,019	0,038	0,193	3,999	4,949	
	0,038	0,038	4,080	0,711	2,511	0,087	1,451	0,399	0,000	0,000	0,069	0,289	1,003	1,692	0,133	0,418	0,029	0,050	0,216	4,036	4,883	
	0,061	0,037	3,999	0,749	2,546	0,075	1,356	0,466	0,000	0,000	0,100	0,277	1,042	1,701	0,133	0,384	0,035	0,040	0,256	4,083	4,917	
	0,061	0,051	4,007	0,755	2,587	0,074	1,415	0,434	0,000	0,011	0,103	0,281	0,982	1,679	0,143	0,350	0,019	0,046	0,235	3,975	5,018	
	0,062	0,048	4,037	0,748	2,549	0,080	1,372	0,465	0,000	0,000	0,098	0,271	0,970	1,696	0,145	0,393	0,030	0,036	0,253	4,018	4,945	
	0,033	0,036	4,049	0,738	2,539	0,071	1,469	0,351	0,000	0,000	0,103	0,292	1,024	1,688	0,153	0,412	0,005	0,037	0,193	4,056	4,894	
	0,052	0,033	4,058	0,747	2,564	0,075	1,389	0,413	0,000	0,000	0,097	0,253	1,043	1,659	0,138	0,411	0,028	0,038	0,229	4,065	4,877	
<b>media</b>	<b>0,050</b>	<b>0,040</b>	<b>4,057</b>	<b>0,729</b>	<b>2,550</b>	<b>0,078</b>	<b>1,455</b>	<b>0,383</b>	<b>0,000</b>	<b>0,001</b>	<b>0,090</b>	<b>0,286</b>	<b>1,000</b>	<b>1,681</b>	<b>0,140</b>	<b>0,390</b>	<b>0,028</b>	<b>0,042</b>	<b>0,208</b>	<b>4,011</b>	<b>4,932</b>	
<b>dev.st.</b>	0,012	0,006	0,030	0,020	0,023	0,006	0,065	0,065	0,000	0,003	0,017	0,017	0,030	0,018	0,011	0,020	0,010	0,005				
																				$n_{\text{medio}} e^-$ chimici	$n e^-$ raffinamento	
																				328,63	329,56	

Tab. 12.b. Composizione dei punti analisi del campione AZ4A nella prova 5: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma
	0,13	0,15	19,36	3,34	16,65	0,56	10,79	0,00	0,28	0,94	3,24	12,98	22,13	1,56	5,10	0,48	0,34	0,98	99,02
	0,22	0,21	19,35	3,25	16,62	0,39	10,89	0,00	0,37	0,86	3,08	13,02	21,18	1,61	5,58	0,70	0,37	1,11	98,79
	0,11	0,14	19,32	3,20	16,29	0,49	11,04	0,05	0,29	0,74	3,41	12,83	22,21	1,78	6,05	0,54	0,27	1,30	100,07
	0,17	0,13	19,43	3,06	16,32	0,48	11,09	0,00	0,29	0,83	3,58	13,26	22,84	1,80	5,74	0,36	0,33	1,05	100,79
	0,16	0,16	19,45	3,27	16,64	0,51	10,66	0,00	0,30	0,74	3,24	13,15	22,50	2,02	5,46	0,42	0,31	1,14	100,13
	0,10	0,16	19,38	3,31	16,37	0,51	10,93	0,00	0,22	0,88	3,26	13,13	21,27	1,72	5,49	0,36	0,11	1,11	98,32
	0,12	0,18	19,48	3,04	16,26	0,43	11,06	0,00	0,32	0,84	3,44	13,19	22,88	1,95	5,79	0,42	0,22	0,82	100,45
	0,18	0,20	19,74	3,32	16,56	0,46	11,09	0,00	0,35	1,09	3,14	13,62	22,51	1,78	5,41	0,71	0,10	1,05	101,31
	0,12	0,17	19,31	3,38	16,83	0,48	10,73	0,00	0,14	0,92	3,07	13,47	22,13	1,73	5,55	0,57	0,16	1,09	99,84
	0,18	0,16	19,61	3,44	16,70	0,41	10,81	0,00	0,17	1,14	2,86	12,95	21,39	1,76	5,32	0,31	0,12	0,99	98,33
	0,18	0,12	19,61	3,19	16,57	0,47	10,92	0,00	0,26	0,65	3,08	13,52	22,24	2,09	5,37	0,59	0,35	1,13	100,34
<b>media</b>	<b>0,15</b>	<b>0,16</b>	<b>19,46</b>	<b>3,26</b>	<b>16,53</b>	<b>0,47</b>	<b>10,91</b>	<b>0,00</b>	<b>0,27</b>	<b>0,88</b>	<b>3,22</b>	<b>13,19</b>	<b>22,12</b>	<b>1,80</b>	<b>5,53</b>	<b>0,50</b>	<b>0,24</b>	<b>1,07</b>	<b>99,76</b>
<b>dev.st.</b>	0,04	0,03	0,14	0,12	0,19	0,05	0,15	0,01	0,07	0,15	0,21	0,25	0,60	0,16	0,26	0,13	0,11	0,12	

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C	
	0,040	0,038	3,983	0,736	2,577	0,098	1,428	0,429	0,000	0,031	0,094	0,301	0,985	1,666	0,117	0,375	0,034	0,023	0,046	0,231	3,982	5,035	
	0,068	0,051	3,987	0,717	2,576	0,068	1,422	0,454	0,000	0,041	0,086	0,287	0,989	1,597	0,121	0,410	0,049	0,025	0,052	0,242	3,961	5,052	
	0,033	0,034	3,967	0,704	2,517	0,085	1,424	0,472	0,005	0,032	0,074	0,317	0,972	1,670	0,133	0,444	0,038	0,019	0,061	0,249	4,045	4,988	
	0,053	0,030	3,966	0,670	2,506	0,083	1,459	0,434	0,000	0,032	0,082	0,331	0,998	1,707	0,134	0,418	0,025	0,023	0,049	0,229	4,023	5,010	
	0,050	0,039	3,981	0,717	2,562	0,089	1,412	0,412	0,000	0,033	0,074	0,299	0,993	1,686	0,151	0,399	0,030	0,021	0,053	0,226	4,049	4,970	
	0,032	0,038	4,011	0,734	2,549	0,089	1,458	0,435	0,000	0,024	0,089	0,306	1,003	1,612	0,130	0,406	0,026	0,007	0,052	0,230	3,969	5,020	
	0,037	0,045	3,985	0,667	2,502	0,074	1,469	0,424	0,000	0,034	0,084	0,318	0,995	1,714	0,146	0,423	0,030	0,015	0,038	0,224	4,028	4,987	
	0,054	0,047	3,983	0,718	2,514	0,079	1,375	0,496	0,000	0,037	0,107	0,287	1,014	1,663	0,131	0,390	0,049	0,006	0,048	0,265	4,020	4,997	
	0,036	0,040	3,958	0,743	2,594	0,083	1,401	0,437	0,000	0,015	0,091	0,284	1,018	1,660	0,129	0,406	0,040	0,011	0,051	0,238	4,059	4,983	
	0,055	0,039	4,036	0,759	2,584	0,072	1,427	0,434	0,000	0,019	0,115	0,266	0,983	1,612	0,132	0,391	0,022	0,008	0,046	0,233	3,953	5,011	
	0,054	0,028	4,006	0,698	2,545	0,081	1,403	0,462	0,000	0,028	0,065	0,284	1,018	1,663	0,156	0,392	0,041	0,024	0,053	0,248	4,044	4,950	
<b>media</b>	<b>0,047</b>	<b>0,039</b>	<b>3,988</b>	<b>0,715</b>	<b>2,548</b>	<b>0,082</b>	<b>1,425</b>	<b>0,445</b>	<b>0,001</b>	<b>0,030</b>	<b>0,088</b>	<b>0,298</b>	<b>0,997</b>	<b>1,659</b>	<b>0,134</b>	<b>0,405</b>	<b>0,035</b>	<b>0,017</b>	<b>0,050</b>	<b>0,238</b>	<b>4,012</b>	<b>5,000</b>	
<b>dev.st.</b>	0,011	0,007	0,022	0,029	0,034	0,008	0,028	0,024	0,002	0,008	0,015	0,019	0,015	0,038	0,012	0,019	0,009	0,007	0,006				
																					n <sub>medio</sub> e <sup>-</sup> <sub>chimici</sub>	n <sub>e</sub> <sup>-</sup> <sub>raffinamento</sub>	
																					331,98	329,56	









Tab. 16. Composizione dei punti analisi del campione P2 nella prova 4: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma			
	0,29	0,18	18,22	1,93	15,91	0,41	11,91	0,20	0,00	0,06	0,44	10,65	23,53	2,14	7,30	0,68	1,97	95,81			
	0,33	0,15	18,04	1,90	15,94	0,44	11,80	0,15	0,00	0,14	0,50	10,92	23,94	2,24	7,33	0,61	2,05	96,48			
	0,30	0,17	18,17	1,89	16,13	0,46	11,74	0,09	0,00	0,00	0,32	11,07	23,77	2,25	7,61	0,77	2,09	96,84			
	0,35	0,15	18,22	1,88	16,13	0,47	11,72	0,00	0,00	0,05	0,40	10,44	23,69	2,23	7,73	0,56	2,06	96,07			
	0,29	0,13	18,28	1,98	16,32	0,55	11,72	0,05	0,00	0,02	0,35	10,90	23,25	2,29	7,80	0,49	2,14	96,58			
	0,26	0,21	18,11	1,86	16,12	0,49	11,64	0,14	0,00	0,09	0,15	10,93	23,83	2,55	7,28	0,68	1,99	96,33			
	0,28	0,19	18,28	1,86	16,24	0,48	11,65	0,16	0,00	0,15	0,32	10,84	23,33	2,29	7,56	0,59	2,29	96,52			
	0,31	0,22	18,19	1,90	16,27	0,43	11,74	0,34	0,00	0,00	0,38	10,89	24,69	2,01	7,50	0,70	2,16	97,73			
<b>media</b>	<b>0,30</b>	<b>0,17</b>	<b>18,19</b>	<b>1,90</b>	<b>16,13</b>	<b>0,47</b>	<b>11,74</b>	<b>0,14</b>	<b>0,00</b>	<b>0,06</b>	<b>0,36</b>	<b>10,83</b>	<b>23,75</b>	<b>2,25</b>	<b>7,51</b>	<b>0,64</b>	<b>2,09</b>	<b>96,54</b>			
<b>dev.st.</b>	0,03	0,03	0,08	0,04	0,15	0,04	0,08	0,10	0,00	0,06	0,10	0,20	0,45	0,15	0,20	0,09	0,10				
	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C
	0,095	0,046	3,937	0,446	2,586	0,075	1,072	1,080	0,025	0,000	0,006	0,043	0,848	1,862	0,169	0,563	0,050	0,097	0,502	4,060	5,003
	0,106	0,039	3,892	0,440	2,587	0,080	1,048	1,081	0,019	0,000	0,014	0,049	0,869	1,891	0,176	0,565	0,045	0,101	0,508	4,105	5,003
	0,097	0,043	3,908	0,436	2,609	0,084	1,055	1,057	0,011	0,000	0,000	0,031	0,878	1,871	0,176	0,584	0,057	0,102	0,501	4,116	4,975
	0,114	0,037	3,932	0,436	2,618	0,086	1,099	1,017	0,000	0,000	0,005	0,039	0,831	1,872	0,176	0,596	0,042	0,101	0,481	4,053	5,014
	0,093	0,032	3,925	0,456	2,636	0,101	1,079	1,026	0,006	0,000	0,002	0,034	0,864	1,827	0,179	0,598	0,037	0,104	0,487	4,072	5,003
	0,083	0,053	3,912	0,431	2,620	0,090	1,048	1,056	0,018	0,000	0,009	0,015	0,871	1,885	0,201	0,562	0,051	0,098	0,502	4,115	4,973
	0,091	0,047	3,935	0,428	2,630	0,087	1,129	0,969	0,020	0,000	0,016	0,031	0,861	1,839	0,180	0,581	0,044	0,112	0,462	4,065	5,001
	0,097	0,055	3,881	0,434	2,611	0,078	1,019	1,075	0,042	0,000	0,000	0,037	0,857	1,929	0,156	0,571	0,051	0,105	0,513	4,145	4,974
<b>media</b>	<b>0,097</b>	<b>0,044</b>	<b>3,915</b>	<b>0,438</b>	<b>2,612</b>	<b>0,085</b>	<b>1,069</b>	<b>1,045</b>	<b>0,018</b>	<b>0,000</b>	<b>0,007</b>	<b>0,035</b>	<b>0,860</b>	<b>1,872</b>	<b>0,177</b>	<b>0,578</b>	<b>0,047</b>	<b>0,103</b>	<b>0,494</b>	<b>4,091</b>	<b>4,993</b>
<b>dev.st.</b>	0,009	0,008	0,021	0,009	0,018	0,008	0,034	0,039	0,013	0,000	0,006	0,010	0,015	0,031	0,012	0,015	0,007	0,005			
																			$n_{\text{medio}} e^-_{\text{chimici}}$	$n e^-_{\text{raffinamento}}$	
																			342,21	335,43	

Tab.17. Composizione dei punti analisi del campione PN nella prova 4: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma				
	0,35	0,16	18,60	2,31	16,98	0,57	11,56	0,14	0,00	0,13	0,59	11,00	24,18	2,04	7,62	0,76	1,66	98,64				
	0,30	0,15	18,93	2,45	17,12	0,50	11,10	0,17	0,00	0,22	0,32	10,86	23,35	2,36	7,38	0,53	1,14	96,88				
	0,31	0,13	18,54	2,13	16,70	0,38	11,85	0,11	0,00	0,00	0,53	10,84	24,20	2,11	7,63	0,43	0,95	96,85				
	0,34	0,19	18,86	2,46	17,06	0,51	11,19	0,33	0,00	0,13	0,41	10,97	23,75	2,10	7,45	0,59	1,31	97,65				
	0,32	0,08	18,54	1,69	17,10	0,40	11,35	0,12	0,00	0,01	0,28	10,93	23,99	2,34	8,44	0,56	0,88	97,04				
	0,34	0,20	18,73	2,34	16,99	0,46	11,15	0,04	0,00	0,12	0,49	11,03	23,55	2,12	7,59	0,53	1,44	97,12				
	0,39	0,18	18,68	2,36	17,04	0,49	11,53	0,28	0,00	0,14	0,53	10,52	24,04	2,54	7,48	0,57	1,48	98,25				
	0,36	0,17	18,81	2,33	17,01	0,55	11,29	0,23	0,00	0,04	0,41	9,96	24,23	2,47	7,27	0,68	1,48	97,31				
	0,40	0,12	18,65	2,00	16,85	0,52	11,20	0,28	0,00	0,13	0,57	10,86	23,74	2,16	7,04	0,44	2,06	97,04				
	0,33	0,15	18,68	2,30	16,92	0,51	11,20	0,50	0,00	0,21	0,36	10,42	24,14	2,30	7,18	0,69	1,44	97,32				
	0,33	0,16	18,60	2,30	16,84	0,49	11,28	0,34	0,00	0,10	0,36	10,96	23,40	2,30	7,28	0,53	1,46	96,76				
	0,29	0,11	18,88	2,46	17,22	0,57	11,27	0,38	0,00	0,26	0,54	10,79	23,52	2,35	7,66	0,58	1,24	98,13				
<b>media</b>	<b>0,34</b>	<b>0,15</b>	<b>18,71</b>	<b>2,26</b>	<b>16,99</b>	<b>0,50</b>	<b>11,33</b>	<b>0,24</b>	<b>0,00</b>	<b>0,12</b>	<b>0,45</b>	<b>10,76</b>	<b>23,84</b>	<b>2,27</b>	<b>7,50</b>	<b>0,57</b>	<b>1,38</b>	<b>97,42</b>				
<b>dev.st.</b>	0,03	0,03	0,13	0,22	0,14	0,06	0,21	0,13	0,00	0,08	0,11	0,31	0,33	0,16	0,36	0,10	0,32					
	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C	
	0,108	0,040	3,893	0,519	2,672	0,101	1,026	0,997	0,017	0,000	0,013	0,056	0,849	1,852	0,155	0,570	0,055	0,079	0,493	4,094	5,013	
	0,096	0,036	3,993	0,554	2,717	0,090	1,089	0,871	0,021	0,000	0,023	0,031	0,845	1,804	0,181	0,556	0,038	0,055	0,444	4,055	4,952	
	0,099	0,033	3,935	0,484	2,666	0,068	1,085	1,018	0,014	0,000	0,000	0,051	0,849	1,880	0,163	0,578	0,031	0,046	0,484	4,046	5,020	
	0,107	0,046	3,958	0,553	2,692	0,090	1,013	0,950	0,040	0,000	0,013	0,039	0,849	1,825	0,161	0,558	0,042	0,062	0,484	4,091	4,951	
	0,101	0,019	3,957	0,387	2,747	0,073	1,225	0,801	0,015	0,000	0,001	0,027	0,861	1,875	0,182	0,644	0,041	0,043	0,395	4,048	4,994	
	0,107	0,049	3,963	0,530	2,703	0,082	1,117	0,856	0,005	0,000	0,012	0,047	0,860	1,823	0,164	0,574	0,039	0,069	0,434	4,064	4,973	
	0,122	0,045	3,906	0,529	2,680	0,087	0,997	1,020	0,034	0,000	0,014	0,050	0,811	1,841	0,194	0,559	0,041	0,071	0,506	4,080	5,014	
	0,112	0,043	3,963	0,527	2,696	0,098	1,048	0,942	0,029	0,000	0,004	0,039	0,774	1,869	0,190	0,547	0,049	0,071	0,474	4,055	4,982	
	0,128	0,031	3,966	0,455	2,696	0,094	1,173	0,820	0,035	0,000	0,013	0,054	0,852	1,849	0,168	0,534	0,033	0,100	0,411	4,025	5,009	
	0,103	0,037	3,947	0,520	2,688	0,092	1,019	0,960	0,061	0,000	0,022	0,034	0,812	1,867	0,177	0,542	0,050	0,069	0,485	4,098	4,955	
	0,106	0,040	3,949	0,524	2,689	0,088	1,029	0,972	0,042	0,000	0,011	0,035	0,858	1,819	0,178	0,552	0,039	0,071	0,486	4,083	4,969	
	0,092	0,028	3,945	0,552	2,707	0,101	1,050	0,920	0,046	0,000	0,026	0,051	0,831	1,800	0,179	0,572	0,041	0,059	0,467	4,080	4,975	
<b>media</b>	<b>0,107</b>	<b>0,037</b>	<b>3,948</b>	<b>0,511</b>	<b>2,696</b>	<b>0,089</b>	<b>1,072</b>	<b>0,927</b>	<b>0,030</b>	<b>0,000</b>	<b>0,013</b>	<b>0,043</b>	<b>0,838</b>	<b>1,842</b>	<b>0,174</b>	<b>0,565</b>	<b>0,042</b>	<b>0,066</b>	<b>0,464</b>	<b>4,068</b>	<b>4,984</b>	
<b>dev.st.</b>	0,010	0,009	0,027	0,048	0,021	0,010	0,069	0,075	0,016	0,000	0,008	0,010	0,026	0,028	0,012	0,028	0,007	0,015				
																						$n_{\text{medio}}e^-_{\text{chimici}}$
																						336,24
																						$ne^-_{\text{raffinamento}}$
																						331,11







Tab. 19.b. Composizione dei punti analisi del campione P5 nella prova 5: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma
	0,35	0,11	19,46	1,99	16,77	0,55	11,53	0,21	0,00	0,00	0,47	10,75	23,68	2,31	8,03	0,62	0,09	2,37	99,27
	0,26	0,19	19,33	1,92	17,00	0,47	11,35	0,43	0,16	0,05	0,38	10,68	24,06	2,03	7,92	0,47	0,20	1,27	98,15
	0,35	0,18	19,32	2,08	16,78	0,59	11,88	0,26	0,00	0,21	0,47	10,96	22,87	2,54	7,57	0,65	0,08	2,10	98,88
	0,38	0,15	19,31	2,01	16,85	0,49	11,72	0,38	0,00	0,13	0,35	10,61	23,14	2,39	7,63	0,73	0,09	2,07	98,43
	0,36	0,13	19,32	2,00	16,84	0,52	11,37	0,44	0,14	0,11	0,39	10,65	23,38	2,51	7,49	0,54	0,20	2,17	98,58
	0,38	0,16	19,09	2,01	16,75	0,60	11,67	0,06	0,09	0,00	0,33	10,37	23,22	2,03	7,33	0,66	0,20	2,21	97,16
	0,34	0,24	19,28	1,95	16,70	0,63	11,78	0,08	0,20	0,00	0,54	10,87	23,10	2,36	7,51	0,85	0,25	2,08	98,76
<b>media</b>	<b>0,35</b>	<b>0,16</b>	<b>19,30</b>	<b>1,99</b>	<b>16,81</b>	<b>0,55</b>	<b>11,61</b>	<b>0,27</b>	<b>0,08</b>	<b>0,07</b>	<b>0,42</b>	<b>10,70</b>	<b>23,35</b>	<b>2,31</b>	<b>7,64</b>	<b>0,65</b>	<b>0,16</b>	<b>2,04</b>	<b>98,46</b>
<b>dev.st.</b>	0,04	0,04	0,11	0,05	0,10	0,06	0,20	0,16	0,08	0,08	0,08	0,19	0,40	0,20	0,25	0,12	0,07	0,35	

	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C
	0,108	0,026	4,053	0,444	2,627	0,097	1,207	0,802	0,025	0,000	0,000	0,044	0,826	1,806	0,175	0,597	0,045	0,006	0,113	0,399	4,036	4,911
	0,081	0,046	4,051	0,431	2,680	0,083	1,222	0,768	0,052	0,017	0,005	0,036	0,825	1,846	0,155	0,593	0,034	0,014	0,061	0,386	4,011	4,938
	0,108	0,043	4,014	0,463	2,623	0,103	1,140	0,924	0,031	0,000	0,022	0,044	0,840	1,740	0,192	0,562	0,047	0,006	0,099	0,448	3,980	5,006
	0,119	0,036	4,032	0,450	2,647	0,086	1,153	0,892	0,046	0,000	0,013	0,033	0,817	1,768	0,182	0,568	0,053	0,006	0,099	0,436	3,989	4,979
	0,111	0,033	4,041	0,448	2,648	0,093	1,171	0,818	0,054	0,016	0,011	0,037	0,822	1,790	0,191	0,560	0,039	0,014	0,103	0,411	4,021	4,938
	0,121	0,039	4,030	0,454	2,660	0,107	1,170	0,891	0,007	0,010	0,000	0,031	0,807	1,795	0,157	0,553	0,048	0,014	0,106	0,432	3,941	5,029
	0,105	0,060	4,019	0,435	2,618	0,111	1,175	0,878	0,010	0,022	0,000	0,051	0,836	1,763	0,179	0,559	0,061	0,017	0,099	0,428	3,960	5,022
<b>media</b>	<b>0,108</b>	<b>0,040</b>	<b>4,034</b>	<b>0,447</b>	<b>2,643</b>	<b>0,097</b>	<b>1,177</b>	<b>0,853</b>	<b>0,032</b>	<b>0,009</b>	<b>0,007</b>	<b>0,039</b>	<b>0,825</b>	<b>1,787</b>	<b>0,176</b>	<b>0,570</b>	<b>0,047</b>	<b>0,011</b>	<b>0,097</b>	<b>0,420</b>	<b>3,991</b>	<b>4,975</b>
<b>dev.st.</b>	0,013	0,011	0,015	0,011	0,022	0,011	0,029	0,057	0,019	0,009	0,008	0,007	0,011	0,034	0,015	0,018	0,009	0,005	0,017	0,022	0,034	0,046

$n_{\text{medio}} e^-$  chimici       $n e^-$  raffinamento  
 335,17                      332,71



Tab. 20.b. Composizione dei punti analisi del campione P6 nella prova 5: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma			
	0,31	0,11	19,28	1,94	16,84	0,60	11,53	0,12	0,00	0,19	0,44	10,93	24,24	2,28	7,81	0,53	0,12	1,959	99,23			
	0,40	0,21	19,52	2,36	17,08	0,55	11,44	0,12	0,07	0,21	0,48	10,03	23,31	2,12	7,80	0,66	0,17	1,338	97,85			
	0,37	0,19	19,45	2,45	17,32	0,63	11,39	0,54	0,06	0,23	0,35	11,17	22,85	2,04	7,56	0,43	0,12	1,418	98,55			
	0,21	0,23	19,55	2,42	17,37	0,55	11,45	0,18	0,00	0,12	0,39	10,29	23,16	1,70	8,16	0,52	0,18	1,322	97,80			
	0,27	0,19	19,50	2,35	17,21	0,45	11,43	0,00	0,00	0,29	0,45	10,78	23,14	2,05	7,86	0,72	0,39	1,560	98,66			
	0,36	0,17	19,60	2,39	17,33	0,47	11,36	0,39	0,00	0,13	0,43	10,83	23,42	2,26	8,16	0,49	0,05	1,379	99,23			
	0,25	0,17	19,32	2,00	17,03	0,63	11,54	0,19	0,08	0,23	0,50	10,81	23,71	2,35	7,96	0,49	0,22	2,031	99,50			
	0,27	0,16	19,81	2,28	17,25	0,58	11,32	0,22	0,11	0,13	0,49	10,46	23,25	2,82	7,91	0,73	0,22	1,250	99,25			
	0,34	0,18	19,50	2,39	17,13	0,62	11,51	0,41	0,12	0,31	0,28	11,05	23,80	2,40	7,61	0,58	0,27	1,736	100,23			
<b>media</b>	<b>0,31</b>	<b>0,18</b>	<b>19,50</b>	<b>2,29</b>	<b>17,17</b>	<b>0,56</b>	<b>11,44</b>	<b>0,24</b>	<b>0,05</b>	<b>0,20</b>	<b>0,42</b>	<b>10,70</b>	<b>23,43</b>	<b>2,22</b>	<b>7,87</b>	<b>0,57</b>	<b>0,19</b>	<b>1,55</b>	<b>98,92</b>			
<b>dev.st.</b>	0,06	0,03	0,15	0,19	0,17	0,07	0,08	0,17	0,05	0,07	0,07	0,37	0,42	0,31	0,21	0,11	0,10	0,29				
	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C
	0,096	0,026	4,022	0,433	2,643	0,106	1,212	0,800	0,015	0,000	0,020	0,042	0,841	1,851	0,174	0,582	0,038	0,009	0,093	0,397	4,035	4,943
	0,124	0,052	4,055	0,525	2,670	0,097	1,139	0,848	0,014	0,007	0,021	0,045	0,768	1,773	0,160	0,579	0,047	0,012	0,063	0,427	3,941	5,004
	0,113	0,045	4,014	0,543	2,689	0,110	1,026	0,941	0,065	0,006	0,023	0,032	0,850	1,726	0,153	0,557	0,030	0,008	0,067	0,478	4,000	4,985
	0,064	0,056	4,066	0,540	2,717	0,096	1,207	0,784	0,022	0,000	0,012	0,036	0,790	1,764	0,129	0,606	0,037	0,012	0,063	0,394	3,962	4,972
	0,085	0,048	4,048	0,523	2,687	0,080	1,236	0,748	0,000	0,000	0,029	0,042	0,825	1,759	0,155	0,583	0,052	0,027	0,074	0,377	3,997	4,955
	0,109	0,041	4,037	0,527	2,685	0,082	1,114	0,843	0,047	0,000	0,013	0,040	0,823	1,766	0,170	0,600	0,035	0,004	0,065	0,431	4,036	4,927
	0,078	0,041	4,013	0,445	2,660	0,111	1,229	0,776	0,023	0,009	0,023	0,047	0,828	1,803	0,178	0,591	0,035	0,015	0,096	0,387	4,014	4,973
	0,084	0,039	4,083	0,503	2,674	0,101	1,204	0,747	0,026	0,012	0,013	0,046	0,795	1,754	0,212	0,582	0,052	0,015	0,059	0,383	3,998	4,919
	0,105	0,043	3,994	0,525	2,640	0,107	1,012	0,959	0,049	0,013	0,031	0,026	0,835	1,785	0,179	0,556	0,041	0,018	0,081	0,487	4,069	4,937
<b>media</b>	<b>0,095</b>	<b>0,043</b>	<b>4,037</b>	<b>0,507</b>	<b>2,674</b>	<b>0,099</b>	<b>1,153</b>	<b>0,827</b>	<b>0,029</b>	<b>0,005</b>	<b>0,021</b>	<b>0,040</b>	<b>0,817</b>	<b>1,776</b>	<b>0,168</b>	<b>0,582</b>	<b>0,041</b>	<b>0,013</b>	<b>0,073</b>	<b>0,418</b>	<b>4,006</b>	<b>4,957</b>
<b>dev.st.</b>	0,019	0,009	0,029	0,040	0,024	0,012	0,086	0,078	0,021	0,005	0,007	0,007	0,027	0,035	0,023	0,017	0,008	0,007	0,014			

n<sub>medio</sub>e<sup>-</sup><sub>chimici</sub>  
332,74

n<sub>e</sub><sup>-</sup><sub>raffinamento</sub>  
329,25



Tab. 21.a. Composizione dei punti analisi del campione P7 nella prova 4: percentuale in peso degli ossidi e formula calcolata sulla base di 22 ossigeni.

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	FeO	SrO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ThO <sub>2</sub>	Somma			
	0,21	0,06	19,52	1,62	16,81	0,86	11,16	0,15	0,00	0,11	0,59	11,04	25,21	2,69	8,25	0,74	0,71	99,73			
	0,38	0,12	19,60	2,52	17,47	0,49	11,18	0,34	0,00	0,22	0,53	11,28	23,57	2,24	7,85	0,54	1,08	99,42			
	0,29	0,11	19,75	2,58	17,50	0,53	11,01	0,26	0,00	0,30	0,40	10,41	23,81	2,21	7,13	0,78	0,81	97,86			
	0,24	0,03	19,25	1,68	17,20	0,78	11,33	0,37	0,00	0,09	0,54	10,54	24,67	2,34	7,98	0,55	0,74	98,34			
	0,33	0,08	19,46	1,85	17,33	0,74	10,89	0,24	0,00	0,00	0,42	10,74	24,50	2,38	8,07	0,62	0,82	98,48			
	0,31	0,06	19,25	1,59	16,72	0,76	11,18	0,29	0,00	0,00	0,56	10,05	25,18	2,24	8,65	0,66	0,64	98,15			
	0,30	0,01	19,37	1,69	17,01	0,78	11,06	0,14	0,00	0,12	0,66	10,40	24,59	2,36	8,72	0,92	0,78	98,93			
	0,31	0,14	19,56	2,64	17,41	0,52	11,03	0,20	0,00	0,18	0,45	11,02	24,06	2,24	7,60	0,61	0,96	98,91			
	0,32	0,10	19,57	2,33	17,05	0,57	11,27	0,34	0,00	0,26	0,54	10,46	24,58	2,40	7,67	0,70	1,08	99,24			
	0,30	0,06	19,33	1,74	16,98	0,70	11,22	0,17	0,00	0,04	0,39	10,64	25,17	2,47	8,26	0,48	0,80	98,75			
<b>media</b>	<b>0,30</b>	<b>0,08</b>	<b>19,46</b>	<b>2,02</b>	<b>17,15</b>	<b>0,67</b>	<b>11,13</b>	<b>0,25</b>	<b>0,00</b>	<b>0,13</b>	<b>0,51</b>	<b>10,66</b>	<b>24,53</b>	<b>2,36</b>	<b>8,02</b>	<b>0,66</b>	<b>0,84</b>	<b>98,78</b>			
<b>dev.st.</b>	0,05	0,04	0,16	0,44	0,28	0,13	0,13	0,08	0,00	0,11	0,09	0,37	0,58	0,14	0,49	0,13	0,15				
	Mg	Al	Si	Ca	Ti	Mn	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Sr	Y	Zr	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Th	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sub>tot</sub>	Siti A	Siti B+C
	0,066	0,015	4,066	0,361	2,634	0,152	1,259	0,687	0,018	0,000	0,011	0,055	0,848	1,923	0,204	0,614	0,053	0,034	0,353	4,055	4,879
	0,116	0,029	4,024	0,555	2,698	0,086	1,096	0,824	0,041	0,000	0,022	0,049	0,855	1,772	0,168	0,576	0,038	0,051	0,429	4,054	4,921
	0,090	0,026	4,094	0,572	2,728	0,093	1,179	0,729	0,031	0,000	0,030	0,037	0,796	1,807	0,167	0,528	0,055	0,038	0,382	3,993	4,913
	0,076	0,007	4,037	0,378	2,712	0,139	1,258	0,729	0,044	0,000	0,010	0,051	0,815	1,894	0,178	0,598	0,040	0,035	0,367	3,982	4,981
	0,104	0,019	4,066	0,415	2,724	0,131	1,229	0,674	0,030	0,000	0,000	0,039	0,827	1,874	0,181	0,602	0,045	0,039	0,354	4,013	4,921
	0,098	0,014	4,057	0,360	2,651	0,135	1,217	0,753	0,035	0,000	0,000	0,053	0,781	1,943	0,172	0,651	0,048	0,031	0,382	4,021	4,922
	0,094	0,002	4,055	0,379	2,678	0,138	1,280	0,657	0,018	0,000	0,012	0,063	0,803	1,885	0,180	0,652	0,066	0,037	0,339	4,021	4,925
	0,094	0,034	4,036	0,583	2,702	0,090	1,094	0,810	0,024	0,000	0,019	0,042	0,838	1,817	0,169	0,560	0,043	0,045	0,425	4,080	4,885
	0,100	0,024	4,043	0,517	2,649	0,100	1,113	0,834	0,040	0,000	0,026	0,051	0,797	1,859	0,181	0,566	0,050	0,051	0,428	4,060	4,896
	0,095	0,015	4,046	0,390	2,674	0,125	1,205	0,759	0,021	0,000	0,004	0,037	0,822	1,930	0,189	0,618	0,035	0,038	0,386	4,041	4,913
<b>media</b>	<b>0,093</b>	<b>0,019</b>	<b>4,052</b>	<b>0,451</b>	<b>2,685</b>	<b>0,119</b>	<b>1,193</b>	<b>0,745</b>	<b>0,030</b>	<b>0,000</b>	<b>0,013</b>	<b>0,048</b>	<b>0,818</b>	<b>1,870</b>	<b>0,179</b>	<b>0,596</b>	<b>0,047</b>	<b>0,040</b>	<b>0,385</b>	<b>4,032</b>	<b>4,916</b>
<b>dev.st.</b>	0,014	0,010	0,020	0,094	0,033	0,024	0,070	0,063	0,010	0,000	0,011	0,009	0,024	0,057	0,011	0,040	0,009	0,007			

$n_{\text{medio}}e^-$ chimici	$n_{e^-}$ raffinamento
334,44	329,70



Tab. 22. Limiti di rivelabilità riferiti al cristallo AZ4gr.

	<b>Mg</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>Ca</b>	<b>Ti</b>	<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Gd</b>	<b>Th</b>
<b>% elemento</b>	0,0842	0,0843	9,1240	2,3958	9,9222	0,3545	8,4233	0,0073	0,1986	0,7062	2,2991	11,2334	18,8534	1,4832	4,7038	0,4202	0,2001	0,8590
<b>Limite rivelabilità</b>	0,0170	0,0179	0,0129	0,0171	0,0173	0,0292	0,0364	0,0699	0,0793	0,0605	0,0798	0,0996	0,0943	0,1178	0,1051	0,1030	0,1085	0,0810

Tab. 23. Ripartizione cationica nei siti A1, A2, B, C1, C2A, C2B, Si1, Si2, di alcuni cristalli del Pakistan e delle Azzorre.

A1										A2										
	P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>		P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>	
Ce	0,422	0,441	0,440	0,452	0,452	0,539	0,508	0,504	0,512	Ce	0,483	0,453	0,440	0,455	0,452	0,315	0,311	0,315	0,310	
La	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	La	0,390	0,413	0,404	0,405	0,408	0,526	0,486	0,497	0,494	
Nd	0,295	0,285	0,289	0,298	0,285	0,193	0,196	0,199	0,193	Nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Pr	0,091	0,088	0,080	0,087	0,087	0,070	0,060	0,066	0,064	Pr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Sm	0,022	0,023	0,020	0,022	0,022	0,016	0,016	0,017	0,015	Sm	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Gd	0,008	0,005	0,006	0,007	0,007	0,006	0,006	0,008	0,007	Gd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Th	0,041	0,038	0,032	0,021	0,027	0,021	0,020	0,024	0,020	Th	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Ca	0,122	0,121	0,133	0,113	0,120	0,154	0,194	0,182	0,189	Ca	0,107	0,108	0,140	0,123	0,125	0,158	0,202	0,188	0,195	
Sr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Sr	0,021	0,026	0,017	0,017	0,015	0,000	0,001	0,000	0,001	
B										C1										
	P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>		P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>	
Fe <sup>2+</sup>	0,839	0,788	0,814	0,778	0,799	0,878	0,859	0,865	0,851	Fe <sup>2+</sup>	0,000	0,012	0,008	0,016	0,000	0,253	0,172	0,162	0,177	
Mg	0,089	0,099	0,081	0,081	0,096	0,001	0,039	0,023	0,045	Mg	0,006	0,002	0,009	0,006	0,004	0,000	0,000	0,011	0,000	
Mn	0,062	0,098	0,100	0,126	0,095	0,090	0,077	0,082	0,076	Fe <sup>3+</sup>	0,513	0,503	0,489	0,467	0,509	0,166	0,239	0,247	0,231	
Ca	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	Ti	0,457	0,464	0,473	0,500	0,469	0,574	0,566	0,562	0,571	
Y	0,004	0,011	0,005	0,010	0,008	0,028	0,025	0,030	0,028	Nb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,000	0,001	
Zr	0,005	0,004	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
										Al	0,024	0,018	0,022	0,010	0,018	0,007	0,019	0,019	0,020	
C2A										C2B										
	P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>		P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>	
Fe <sup>2+</sup>	0,160	0,184	0,150	0,183	0,178	0,122	0,111	0,128	0,117	Fe <sup>2+</sup>	0,048	0,060	0,043	0,054	0,051	0,084	0,066	0,069	0,076	
Mg	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	Mg	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Fe <sup>3+</sup>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Fe <sup>3+</sup>	0,067	0,010	0,028	0,034	0,037	0,040	0,000	0,000	0,000	
Ti	0,786	0,791	0,816	0,789	0,793	0,615	0,661	0,669	0,656	Ti	0,880	0,912	0,905	0,891	0,893	0,660	0,753	0,745	0,735	
Nb	0,031	0,021	0,015	0,018	0,021	0,181	0,124	0,114	0,121	Nb	0,005	0,018	0,023	0,021	0,018	0,215	0,181	0,185	0,188	
Zr	0,008	0,004	0,020	0,009	0,008	0,081	0,104	0,089	0,105	Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	Al	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	
Si1										Si2										
	P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>		P4	P5	P6	P7	P <sub>medio</sub>	AZ1	AZ4gr	AZ4A	AZ4 <sub>medio</sub>	
Si	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	Si	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Tab. 24. Grandezze del programma di minimizzazione: osservate, calcolate, relativo errore e somma dei quadrati dei residui (SSQ).

	P4			P5			P6		P7			P <sub>medio</sub>		AZ1			AZ4A			AZ4gr			AZ4 <sub>medio</sub>				
	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore	Calc	Oss	Errore
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	1,047	1,093	0,472	1,056	1,177	0,472	1,023	1,153	0,472	1,047	1,169	0,472	1,028	1,112	0,472	1,591	1,555	0,472	1,386	1,425	0,472	1,381	1,447	0,472	1,400	1,415	0,472
<b>Mg</b>	0,117	0,116	0,013	0,104	0,108	0,013	0,099	0,095	0,019	0,093	0,091	0,017	0,103	0,103	0,015	0,001	0,008	0,014	0,045	0,047	0,011	0,039	0,039	0,017	0,045	0,052	0,020
<b>Mn</b>	0,062	0,062	0,007	0,098	0,097	0,011	0,100	0,099	0,012	0,126	0,126	0,011	0,095	0,093	0,023	0,090	0,091	0,011	0,082	0,082	0,008	0,077	0,077	0,008	0,076	0,076	0,009
<b>Ca</b>	0,458	0,454	0,012	0,458	0,447	0,011	0,545	0,507	0,040	0,476	0,434	0,072	0,490	0,473	0,051	0,625	0,629	0,018	0,739	0,715	0,029	0,792	0,754	0,037	0,769	0,736	0,032
<b>Y</b>	0,004	0,005	0,005	0,011	0,009	0,009	0,005	0,005	0,005	0,010	0,011	0,012	0,008	0,008	0,008	0,028	0,024	0,014	0,030	0,030	0,008	0,025	0,025	0,010	0,028	0,027	0,007
<b>Fe<sup>3+</sup></b>	1,093	1,008	0,500	1,015	0,853	0,500	1,006	0,827	0,500	0,969	0,788	0,500	1,056	0,897	0,500	0,372	0,404	0,500	0,493	0,445	0,500	0,478	0,395	0,500	0,461	0,422	0,500
<b>Ti</b>	2,579	2,582	0,017	2,632	2,643	0,022	2,666	2,674	0,024	2,680	2,693	0,026	2,624	2,653	0,049	2,424	2,447	0,026	2,537	2,548	0,034	2,546	2,550	0,020	2,534	2,544	0,038
<b>Nb</b>	0,036	0,038	0,007	0,039	0,039	0,007	0,038	0,040	0,007	0,040	0,044	0,011	0,039	0,041	0,009	0,396	0,362	0,022	0,299	0,298	0,019	0,312	0,310	0,025	0,310	0,295	0,031
<b>Zr</b>	0,013	0,013	0,006	0,008	0,007	0,008	0,020	0,021	0,007	0,009	0,012	0,011	0,010	0,011	0,008	0,081	0,073	0,011	0,089	0,088	0,015	0,104	0,102	0,019	0,105	0,100	0,018
<b>Al</b>	0,048	0,048	0,010	0,037	0,040	0,011	0,043	0,043	0,009	0,021	0,022	0,013	0,036	0,037	0,013	0,014	0,023	0,011	0,039	0,039	0,007	0,037	0,038	0,007	0,041	0,042	0,010
<b>Sm</b>	0,044	0,046	0,012	0,046	0,047	0,009	0,040	0,041	0,008	0,044	0,045	0,007	0,044	0,045	0,009	0,033	0,033	0,009	0,033	0,035	0,009	0,032	0,034	0,009	0,030	0,032	0,008
<b>Th</b>	0,081	0,083	0,007	0,076	0,097	0,017	0,064	0,073	0,014	0,042	0,046	0,009	0,053	0,070	0,024	0,041	0,042	0,008	0,048	0,050	0,006	0,039	0,042	0,006	0,039	0,043	0,007
<b>Sr</b>	0,042	0,040	0,013	0,052	0,032	0,019	0,034	0,029	0,021	0,033	0,033	0,013	0,029	0,029	0,014	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,003	0,001	0,001	0,002
<b>Ce</b>	1,808	1,822	0,038	1,788	1,787	0,034	1,759	1,776	0,035	1,815	1,844	0,042	1,809	1,833	0,045	1,710	1,712	0,016	1,638	1,659	0,038	1,640	1,651	0,022	1,645	1,667	0,034
<b>La</b>	0,779	0,782	0,018	0,825	0,825	0,011	0,808	0,817	0,027	0,810	0,817	0,020	0,817	0,829	0,033	1,052	1,054	0,011	0,994	0,997	0,015	0,971	0,993	0,030	0,988	1,002	0,029
<b>Nd</b>	0,590	0,598	0,027	0,569	0,570	0,018	0,578	0,582	0,017	0,597	0,618	0,034	0,570	0,580	0,029	0,387	0,389	0,017	0,399	0,405	0,019	0,391	0,398	0,016	0,385	0,394	0,019
<b>Pr</b>	0,181	0,183	0,012	0,176	0,176	0,015	0,160	0,168	0,023	0,173	0,179	0,019	0,174	0,177	0,015	0,140	0,143	0,016	0,132	0,134	0,012	0,120	0,125	0,014	0,127	0,131	0,013
<b>Gd</b>	0,016	0,017	0,008	0,011	0,011	0,005	0,012	0,013	0,007	0,013	0,015	0,009	0,014	0,014	0,004	0,013	0,013	0,007	0,016	0,017	0,007	0,012	0,015	0,009	0,015	0,016	0,006
<b>Si</b>	4,000	4,011	0,027	4,001	4,034	0,015	4,000	4,037	0,029	4,000	4,014	0,016	4,000	3,995	0,029	4,000	3,998	0,022	4,000	3,988	0,022	4,000	4,004	0,021	4,000	4,003	0,026
<b>d<sub>media</sub>B</b>	2,148	2,156	0,085	2,150	2,164	0,085	2,151	2,158	0,086	2,154	2,148	0,083	2,150	2,156	0,085	2,158	2,155	0,048	2,156	2,161	0,048	2,154	2,154	0,047	2,155	2,156	0,084
<b>d<sub>media</sub>C1</b>	1,995	1,987	0,025	1,996	1,991	0,027	1,995	1,988	0,026	1,996	1,986	0,027	1,995	1,987	0,027	2,025	1,991	0,014	2,013	1,990	0,014	2,013	1,989	0,013	2,014	1,988	0,024
<b>d<sub>media</sub>C2A</b>	2,007	2,007	0,005	2,008	2,008	0,004	2,004	2,004	0,007	2,009	2,008	0,007	2,008	2,008	0,008	2,012	2,012	0,002	2,012	2,011	0,002	2,011	2,010	0,003	2,012	2,011	0,005
<b>d<sub>media</sub>C2B</b>	1,986	1,984	0,022	1,987	1,985	0,021	1,984	1,982	0,020	1,987	1,983	0,021	1,986	1,984	0,022	1,999	1,991	0,009	1,993	1,988	0,010	1,993	1,987	0,009	1,995	1,988	0,018
<b>ne<sup>-</sup>B</b>	24,811	24,635	0,768	24,722	25,074	0,433	24,833	24,688	0,584	24,847	24,670	1,131	24,687	24,740	0,740	26,252	26,358	0,205	25,993	26,038	0,245	25,692	25,576	0,657	25,664	25,857	0,402
<b>ne<sup>-</sup>C1</b>	23,772	23,760	0,150	23,872	23,900	0,085	23,700	23,690	0,113	23,778	23,770	0,218	23,837	23,843	0,143	23,611	23,617	0,022	23,349	23,360	0,073	23,545	23,557	0,072	23,461	23,467	0,046
<b>ne<sup>-</sup>C2A</b>	23,222	23,210	0,216	23,212	23,240	0,120	23,230	23,220	0,162	23,249	23,240	0,318	23,265	23,271	0,205	27,397	27,468	0,104	26,265	26,375	0,331	26,664	26,799	0,343	26,660	26,717	0,206
<b>ne<sup>-</sup>C2B</b>	22,561	22,550	0,213	22,623	22,650	0,119	22,730	22,720	0,162	22,757	22,750	0,311	22,695	22,701	0,206	26,585	26,652	0,101	25,799	25,917	0,341	25,701	25,833	0,337	25,884	25,944	0,211
<b>ne<sup>-</sup>A1</b>	55,469	54,590	0,756	55,389	54,670	0,417	54,743	54,170	0,610	55,192	54,160	1,124	55,068	54,664	0,742	53,384	53,397	0,118	52,426	52,144	0,352	51,802	51,477	0,355	51,985	51,792	0,261
<b>ne<sup>-</sup>A2</b>	53,131	52,300	0,732	52,942	52,300	0,394	51,952	51,460	0,564	52,578	51,590	1,094	52,556	52,186	0,706	51,458	51,470	0,113	50,365	50,094	0,344	49,817	49,513	0,343	50,063	49,888	0,248
<b>ne<sup>-</sup>tot</b>	335,339	336,168	4,913	334,962	335,173	4,842	331,582	332,736	5,145	333,951	336,329	5,513	333,569	336,431	5,974	337,138	336,531	2,858	330,338	331,982	3,331	328,385	330,180	3,651	329,227	330,740	3,689
<b>Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub></b>	0,511	0,550	0,050	0,490	0,550	0,050	0,496	0,550	0,050	0,480	0,550	0,050	0,507	0,550	0,050	0,190			0,263		0,257			0,248			
<b>SSQ</b>	6,556			19,828			9,491			9,587			5,717			15,273			8,489			10,582			7,779		

Tab. 25. Valenze di legame (Brown, 2002) dei cristalli AZ1, AZ4gr, AZ4A, P4, P5, P6, P7.

AZ1	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	<sup>2x</sup> 0,28	<sup>2x</sup> 0,27		<sup>2x</sup> 0,52			<sup>2x</sup> 0,98		<b>2,06</b>
O2	<sup>2x</sup> 0,36	<sup>2x</sup> 0,35			<sup>4x</sup> 0,62	<sup>4x</sup> 0,66			<b>1,98</b>
O3	<sup>2x</sup> 0,35	<sup>2x</sup> 0,26	<sup>4x</sup> 0,29					<sup>2x</sup> 1,00	<b>1,91</b>
O4		0,25		<sup>2x</sup> 0,58		<sup>2x</sup> 0,59			<b>2,01</b>
O5	0,13			<sup>2x</sup> 0,61	<sup>2x</sup> 0,61				<b>1,96</b>
O6		<sup>2x</sup> 0,10	<sup>2x</sup> 0,48				1,12		<b>1,80</b>
O7							1,07	1,02	<b>2,10</b>
O8	0,37	0,46						1,10	<b>1,93</b>
<b>BVS</b>	<b>2,48</b>	<b>2,68</b>	<b>2,11</b>	<b>3,43</b>	<b>3,69</b>	<b>3,83</b>	<b>4,16</b>	<b>4,13</b>	
Vi	2,82	2,84	2,03	3,32	3,94	4,01	4,00	4,00	

AZ4gr	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	<sup>2x</sup> 0,28	<sup>2x</sup> 0,26		<sup>2x</sup> 0,53		<sup>4x</sup>	<sup>2x</sup> 0,98		<b>2,05</b>
O2	<sup>2x</sup> 0,35	<sup>2x</sup> 0,34	<sup>4x</sup>		<sup>4x</sup> 0,62	0,67			<b>1,97</b>
O3	<sup>2x</sup> 0,34	<sup>2x</sup> 0,26	0,29			<sup>2x</sup>		<sup>2x</sup> 1,00	<b>1,88</b>
O4		0,25		<sup>2x</sup> 0,58		0,60			<b>2,01</b>
O5	0,13		<sup>2x</sup>	<sup>2x</sup> 0,62	<sup>2x</sup> 0,60				<b>1,97</b>
O6		<sup>2x</sup> 0,10	0,48				1,13		<b>1,81</b>
O7							1,06	1,05	<b>2,10</b>
O8	0,37	0,45						1,09	<b>1,91</b>
<b>BVS</b>	<b>2,44</b>	<b>2,61</b>	<b>2,10</b>	<b>3,46</b>	<b>3,68</b>	<b>3,86</b>	<b>4,16</b>	<b>4,13</b>	
Vi	2,83	2,80	2,02	3,40	3,90	4,05	4,00	4,00	

AZ4A	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	<sup>2x</sup> 0,28	<sup>2x</sup> 0,26		<sup>2x</sup> 0,53			<sup>2x</sup> 0,98		<b>2,05</b>
O2	<sup>2x</sup> 0,35	<sup>2x</sup> 0,34			<sup>4x</sup> 0,61	<sup>4x</sup> 0,66			<b>1,97</b>
O3	<sup>2x</sup> 0,34	<sup>2x</sup> 0,26	<sup>4x</sup> 0,29					<sup>2x</sup> 1,01	<b>1,90</b>
O4		0,25		<sup>2x</sup> 0,58		<sup>2x</sup> 0,60			<b>2,01</b>
O5	0,13			<sup>2x</sup> 0,61	<sup>2x</sup> 0,60				<b>1,95</b>
O6		<sup>2x</sup> 0,10	<sup>2x</sup> 0,48				1,13		<b>1,80</b>
O7							1,06	1,04	<b>2,10</b>
O8	0,36	0,45						1,10	<b>1,92</b>
<b>BVS</b>	<b>2,44</b>	<b>2,64</b>	<b>2,10</b>	<b>3,43</b>	<b>3,63</b>	<b>3,86</b>	<b>4,15</b>	<b>4,17</b>	
Vi	2,84	2,81	2,03	3,39	3,86	4,05	4,00	4,00	

Tab. 25. *continua*. Valenze di legame (Brown, 2002) dei cristalli AZ1, AZ4gr, AZ4A, P4, P5, P6, P7.

P4	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	2x 0,28	2x 0,28		2x 0,52			2x 0,98		<b>2,06</b>
O2	2x 0,36	2x 0,36			4x 0,58	4x 0,65			<b>1,94</b>
O3	2x 0,34	2x 0,26	4x 0,28					2x 0,99	<b>1,88</b>
O4		0,26		2x 0,59		2x 0,56			<b>1,99</b>
O5	0,14			2x 0,61	2x 0,57				<b>1,93</b>
O6		2x 0,10	2x 0,47				1,12		<b>1,79</b>
O7							1,07	1,04	<b>2,11</b>
O8	0,36	0,47						1,09	<b>1,92</b>
<b>BVS</b>	<b>2,47</b>	<b>2,73</b>	<b>2,05</b>	<b>3,44</b>	<b>3,47</b>	<b>3,71</b>	<b>4,14</b>	<b>4,12</b>	
Vi	2,92	2,87	2,01	3,45	3,68	3,84	4,00	4,00	

P5	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	2x 0,29	2x 0,27		2x 0,52			2x 0,98		<b>2,06</b>
O2	2x 0,36	2x 0,36			4x 0,58	4x 0,65			<b>1,94</b>
O3	2x 0,35	2x 0,26	4x 0,28					2x 0,99	<b>1,88</b>
O4		0,26		2x 0,58		2x 0,57			<b>2,00</b>
O5	0,14			2x 0,61	2x 0,56				<b>1,93</b>
O6		2x 0,10	2x 0,46				1,13		<b>1,80</b>
O7							1,05	1,06	<b>2,11</b>
O8	0,36	0,47						1,09	<b>1,91</b>
<b>BVS</b>	<b>2,50</b>	<b>2,72</b>	<b>2,03</b>	<b>3,43</b>	<b>3,44</b>	<b>3,73</b>	<b>4,13</b>	<b>4,13</b>	
Vi	2,92	2,87	2,02	3,45	3,65	3,89	4,00	4,00	

P6	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	2x 0,29	2x 0,27		2x 0,52			2x 0,98		<b>2,06</b>
O2	2x 0,36	2x 0,35			4x 0,59	4x 0,65			<b>1,96</b>
O3	2x 0,34	2x 0,26	4x 0,28					2x 1,00	<b>1,88</b>
O4		0,25		2x 0,59		2x 0,58			<b>2,00</b>
O5	0,14			2x 0,62	2x 0,57				<b>1,94</b>
O6		2x 0,10	2x 0,47				1,14		<b>1,81</b>
O7							1,07	1,04	<b>2,10</b>
O8	0,36	0,47						1,09	<b>1,92</b>
<b>BVS</b>	<b>2,48</b>	<b>2,68</b>	<b>2,05</b>	<b>3,45</b>	<b>3,51</b>	<b>3,76</b>	<b>4,17</b>	<b>4,13</b>	
Vi	2,90	2,84	2,01	3,46	3,71	3,91	4,00	4,00	

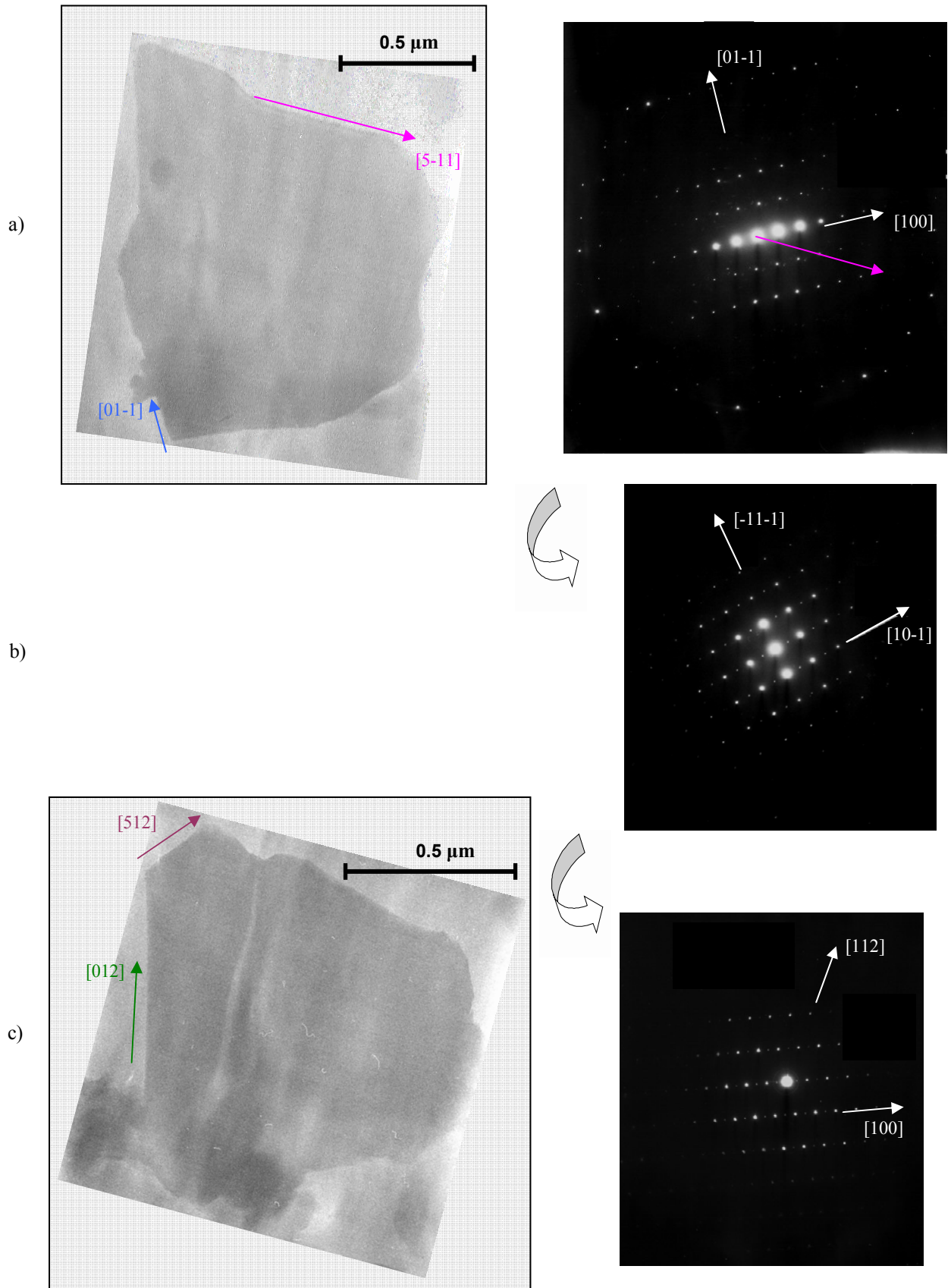
P7	A1	A2	B	C1	C2A	C2B	Si1	Si2	
O1	2x 0,29	2x 0,28		2x 0,52			2x 0,98		<b>2,07</b>
O2	2x 0,36	2x 0,36			4x 0,58	4x 0,65			<b>1,95</b>
O3	2x 0,35	2x 0,26	4x 0,29					2x 0,98	<b>1,88</b>
O4		0,25		2x 0,59		2x 0,57			<b>2,00</b>
O5	0,14			2x 0,62	2x 0,56				<b>1,94</b>
O6		2x 0,10	2x 0,48				1,11		<b>1,80</b>
O7							1,08	1,03	<b>2,11</b>
O8	0,36	0,47						1,09	<b>1,93</b>
<b>BVS</b>	<b>2,49</b>	<b>2,71</b>	<b>2,13</b>	<b>3,47</b>	<b>3,44</b>	<b>3,74</b>	<b>4,16</b>	<b>4,09</b>	
Vi	2,91	2,86	2,01	3,48	3,65	3,88	4,00	4,00	





**APPENDICE I**  
**Immagini TEM**





Figg. 1. Immagini ottenute dalla rotazione dello stesso cristallo (Azz700): a) cristallo visto secondo la direzione [011] ingrandito 45000 volte e relativo SAED; b) SAED visto lungo [121]; c) cristallo visto secondo la direzione [02-1] ingrandito 60000 volte e relativo SAED.

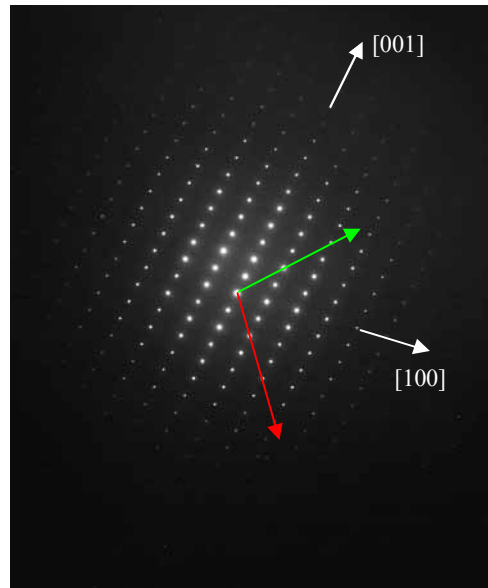
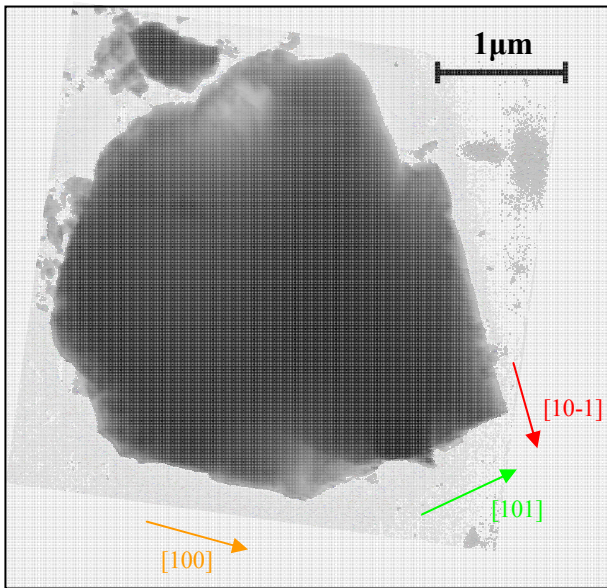


Fig. 2. Immagine ingrandita 17000 volte del micro frammento Azz33 visto secondo la direzione [010] e relativo SAED.

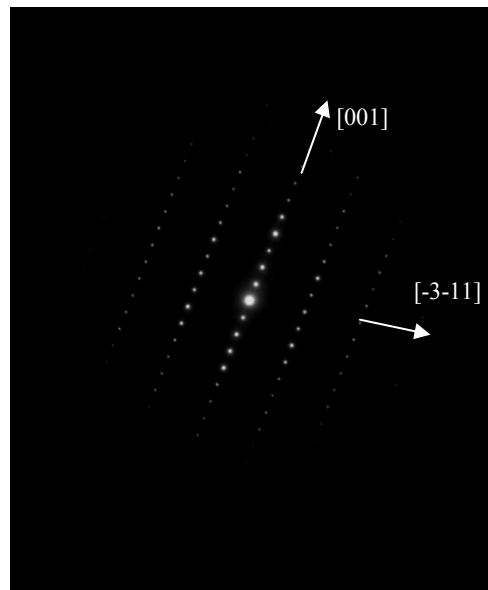
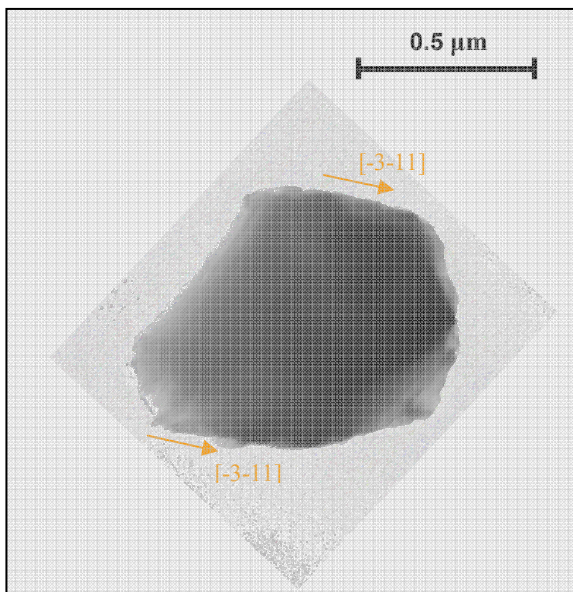


Fig. 3. Immagine ingrandita 45000 volte del micro frammento Azz37 visto secondo la direzione [-130] e relativo SAED.

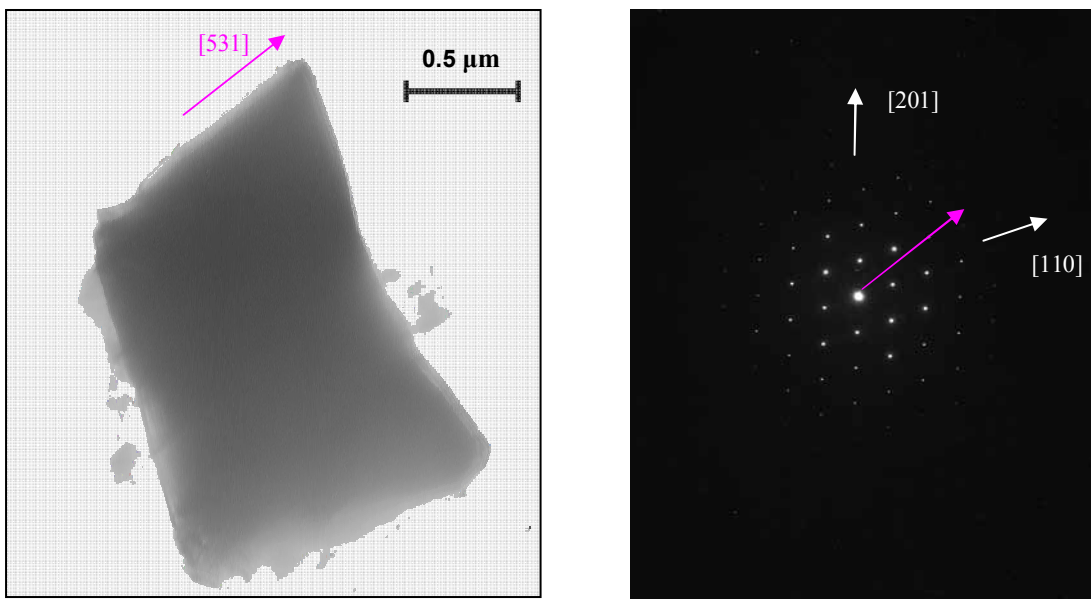


Fig. 4. Immagine ingrandita 28000 volte del micro frammento Azz39 visto secondo la direzione  $[1-1-2]$  e relativo SAED.

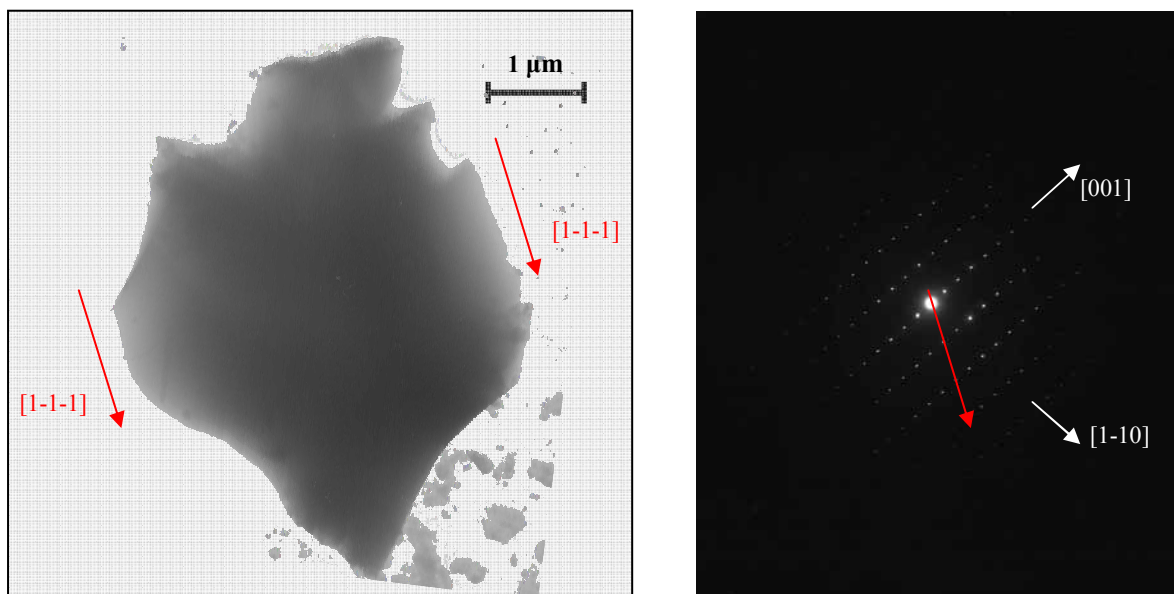


Fig. 5. Immagine ingrandita 13000 volte del micro frammento Azz89 visto secondo la direzione  $[110]$  e relativo SAED.

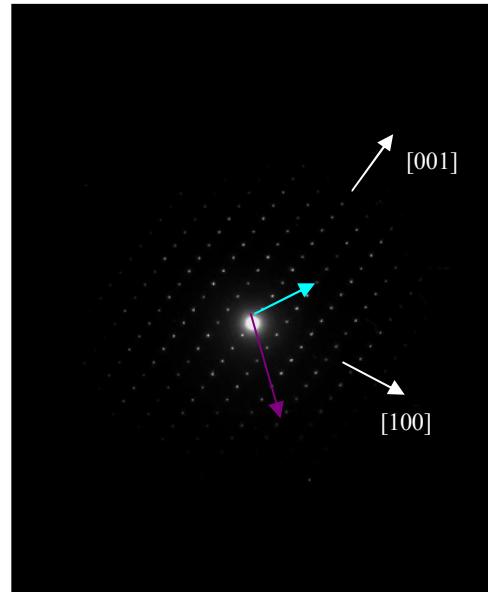
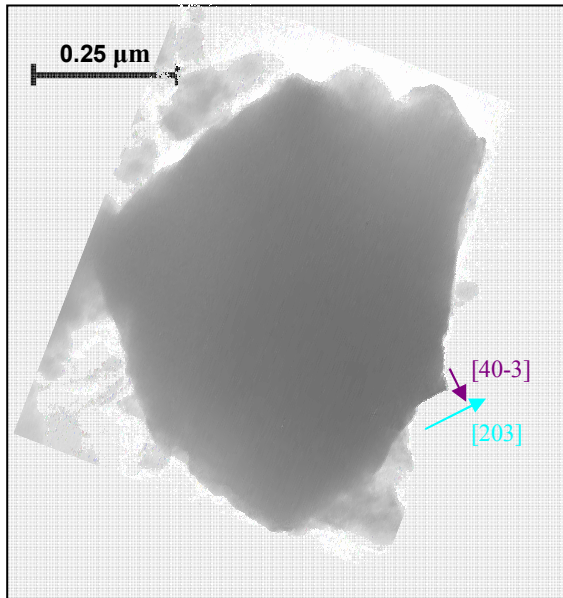


Fig. 6. Immagine ingrandita 76000 volte del micro frammento P118 visto secondo la direzione [010] e relativo SAED.

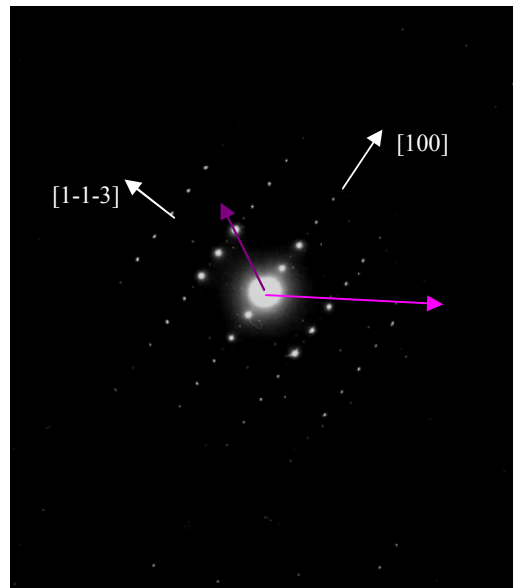
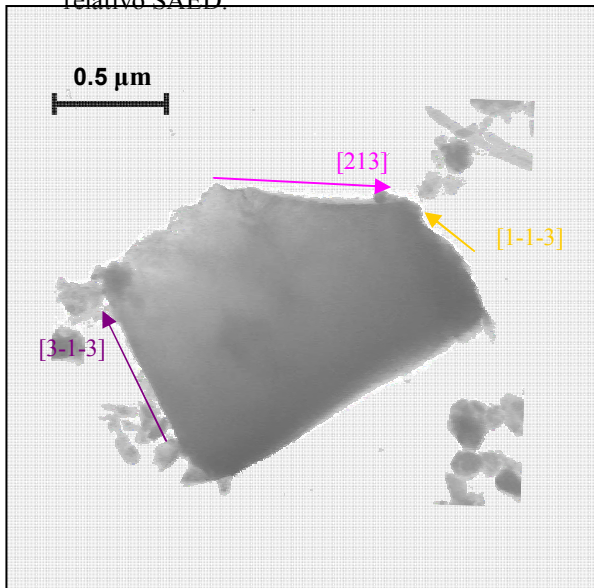


Fig. 7. Immagine ingrandita 28000 volte del micro frammento P130 visto secondo la direzione [0-31] e relativo SAED.

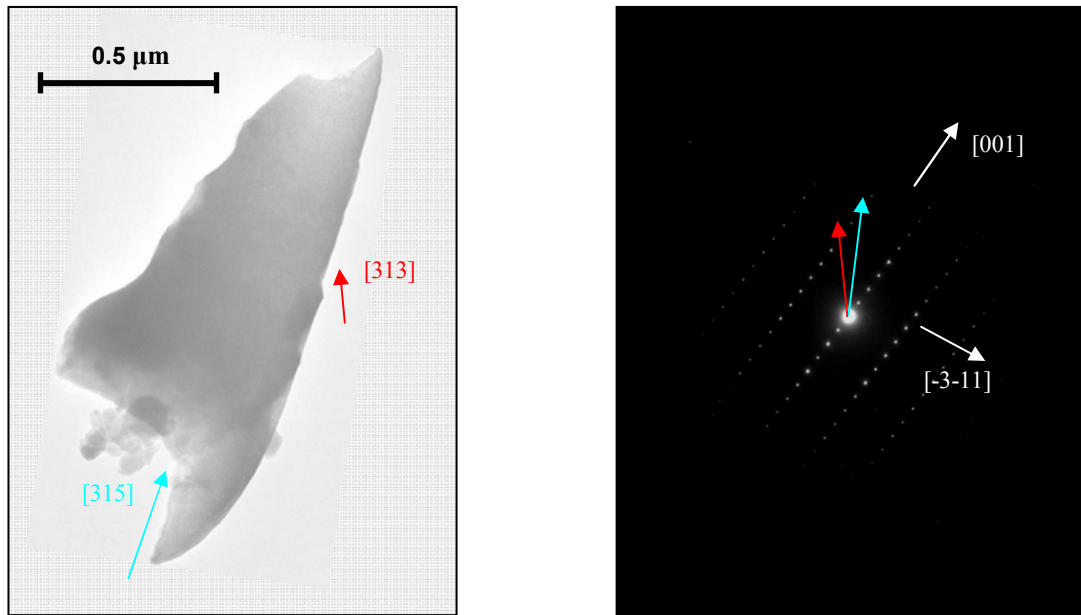
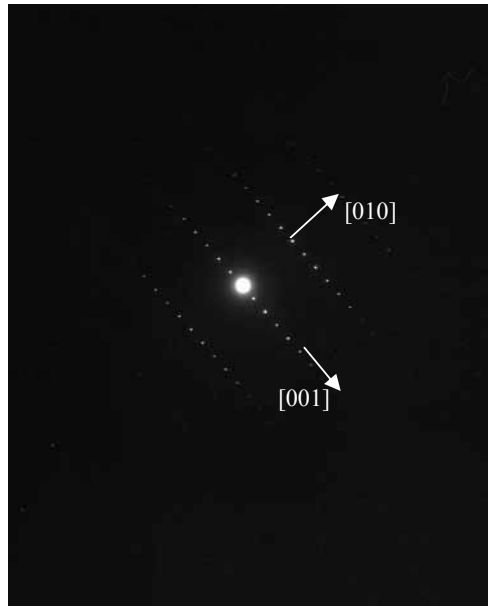


Fig. 8. Immagine ingrandita 46000 volte del micro frammento P116 visto secondo la direzione  $[-130]$  e relativo SAED.

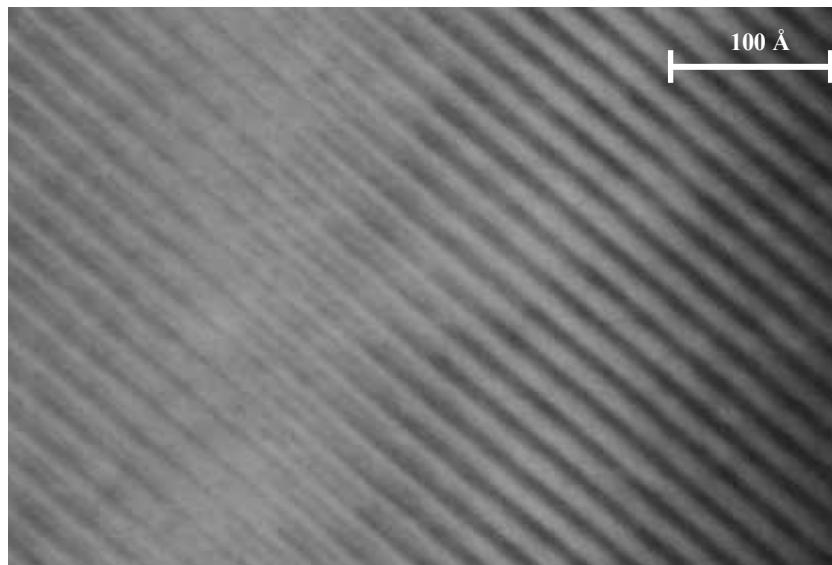
Spigoli	frequenza
100	1
101	1
10-1	1
01-1	1
012	1
1-1-1	1
1-1-3	1
203	1
213	1
3-1-3	1
313	1
315	1
-3-11	1
40-3	1
512	1
5-11	1
531	1

Tabella 1. Frequenze degli spigoli osservati nei diversi microcristalli.

a)



b)



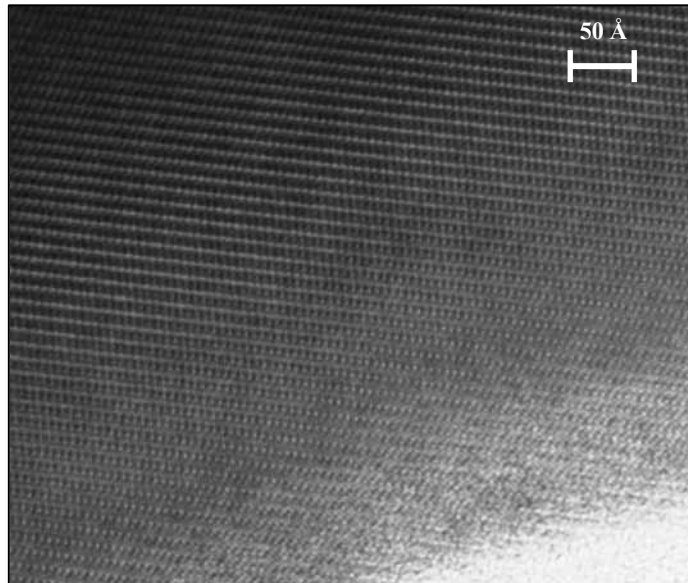
Figg. 9. a) SAED visto lungo la direzione [100] e b) relative frange.



a)



b)



c)

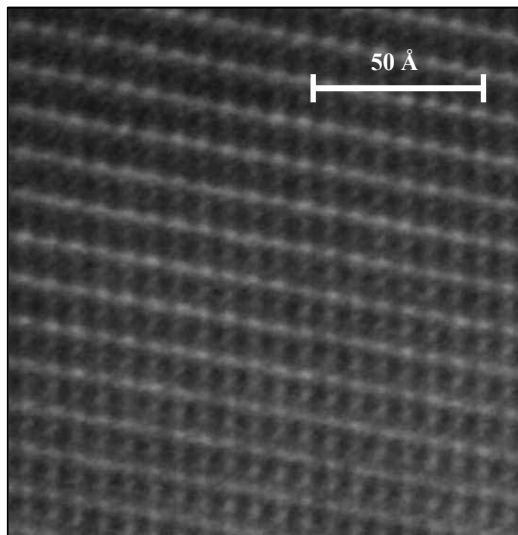
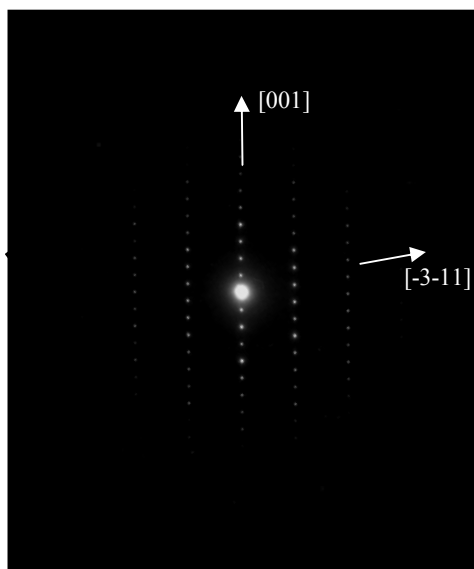
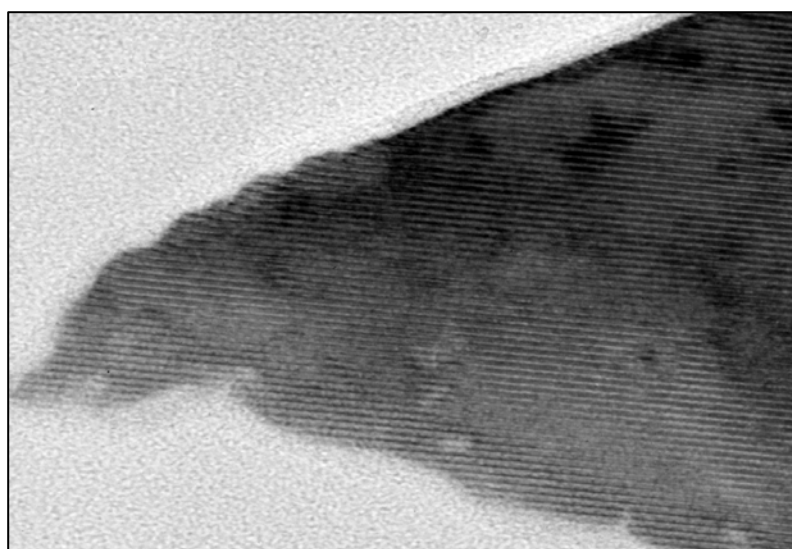


Fig. 10. a) SAED, b) immagine a ingrandimenti medi, c) immagine ad alta risoluzione del micro frammento AZ33 visto secondo la direzione [010].

a)



b)



c)

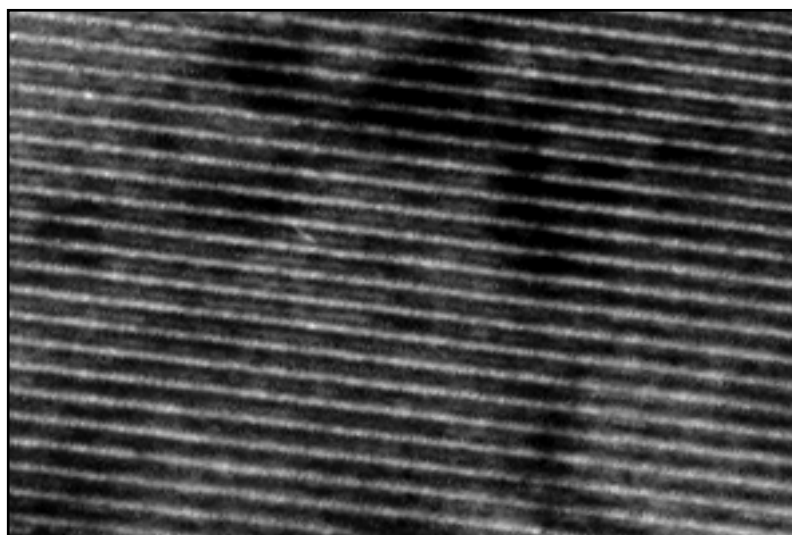


Fig. 11. a) SAED, b) immagine a ingrandimenti medi, c) immagine ad alta risoluzione del micro frammento P116 visto secondo la direzione  $[-130]$ .

## **APPENDICE II**

**Minerali metamittici e studio  
preliminare di un campione di  
chevkinite-(Ce) metamittico**



## MINERALI METAMITTICI E STUDIO PRELIMINARE DI UN CAMPIONE DI CHEVKINITE-(Ce) METAMITTICO

I minerali metamittici sono caratterizzati dalla parziale perdita dell'originaria distribuzione ordinata degli atomi.

Il termine metamittico ha più di cento anni; fu proposto nel 1893 dal danese Brøgger per indicare quelle sostanze che in origine erano cristalline e che nel corso del tempo hanno acquisito le caratteristiche delle sostanze amorfe. La parola metamittico deriva dal greco μεταμικτὸν che significa mescolato in modo diverso: Brøgger riteneva infatti che nei minerali metamittici fosse avvenuto un riarrangiamento “molecolare” a causa di “influenze esterne”.

Prima della scoperta della radioattività (Becquerel, 1914) nessuno poteva ipotizzare che lo stato metamittico fosse causato dalle radiazioni emesse da elementi radioattivi presenti nella struttura originaria (in particolare U e Th) (Fig. 1).

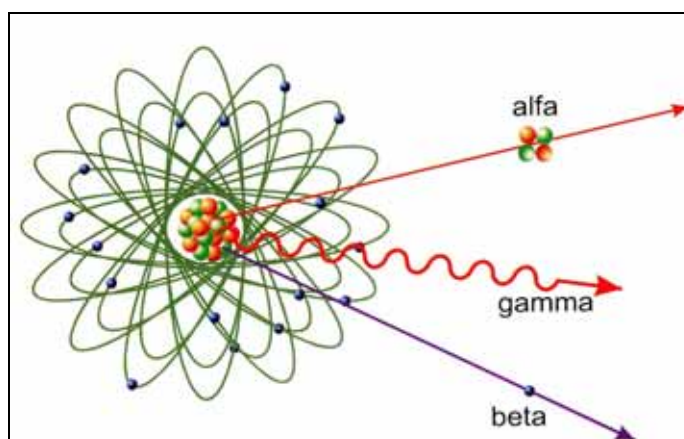


Fig. 1. Radiazioni emesse da isotopi energeticamente instabili.

Per primo Hamberg (1914) suggerì che soprattutto il decadimento  $\alpha$  fosse responsabile del processo di metamittizzazione e quindi del passaggio da struttura periodica a struttura aperiodica.

Il danneggiamento è causato da due processi, associati al decadimento  $\alpha$ , che avvengono simultaneamente ma separatamente:

1. Le particelle  $\alpha$ , formate da 2 protoni e 2 neutroni e caratterizzate da un'alta energia cinetica ( $\sim 4.5$  MeV), dissipano la maggior parte della loro energia attraverso interazioni elettroniche con un cammino libero medio dell'ordine della decina di  $\mu\text{m}$  e provocano verso la fine della loro traiettoria lo spostamento

di molte centinaia di atomi creando isolati difetti di Frenkel ( difetti puntuali caratterizzati dall'assenza di uno ione in una determinata posizione strutturale, ione che si va a sistemare in un sito interstiziale).

2. I nuclidi figli, decisamente più pesanti rispetto alle particelle  $\alpha$  e aventi un'energia cinetica più bassa, causano dislocamenti di migliaia di atomi in un range dell'ordine della decina di nm, creando in tal modo delle tracce di materiale disordinato.

Durante il processo di metamittizzazione si verifica una variazione delle proprietà ottiche e fisiche caratteristiche del minerale; si osservano:

- variazioni del colore;
- diminuzione degli indici di rifrazione e della birifrangenza;
- diminuzione della durezza;
- diminuzione della densità;
- progressiva idratazione;
- aumento del volume;
- presenza di microfratture (fratture interne al minerale o nei minerali adiacenti).

Uno studio con il microscopio elettronico in trasmissione, combinato con un'indagine diffrattometrica a raggi X, è indispensabile per comprendere cosa avvenga effettivamente all'interno della struttura. Nella figura 2 vengono presentate alcune immagini HRTEM tratte dal lavoro di Murakami et al. (1991) su zirconi metamittici nel quale vengono individuati quattro possibili stadi di danneggiamento.

#### Stadio 1: zircone perfettamente cristallino

Il reticolo non presenta irregolarità, gli spot di diffrazione sono puntiformi, i riflessi di Bragg sono stretti ed intensi.

#### Stadio 2: zircone con inizio di danneggiamento

Si vedono delle zone in cui non è possibile distinguere le frange reticolari, ma ci sono ancora ampie regioni cristalline; gli spot di diffrazione sono meno puntiformi, più diffusi. In questo stadio si ha l'accumulo di difetti di Frenkel che causa un allargamento dei riflessi di Bragg e uno spostamento dei massimi di diffrazione verso valori più bassi di  $2\theta$ . Si verifica un aumento dei parametri di cella.

#### Stadio 3: zircone moderatamente danneggiato

Nella microstruttura si osservano zone cristalline distorte e zone aperiodiche nelle quali si ha una sovrapposizione di tracce di materiale disordinato dovute ai nuclidi figli. Ciò

comporta una diminuzione dell'intensità dei massimi di diffrazione che diventano anche asimmetrici.

Stadio 4: zircono fortemente danneggiato

La periodicità a lungo raggio è stata completamente persa: vi è una completa sovrapposizione di tracce causate dai nuclidi figli. Il pattern di diffrazione mostra solo alcuni anelli diffusi per cui il materiale è diventato amorfo.

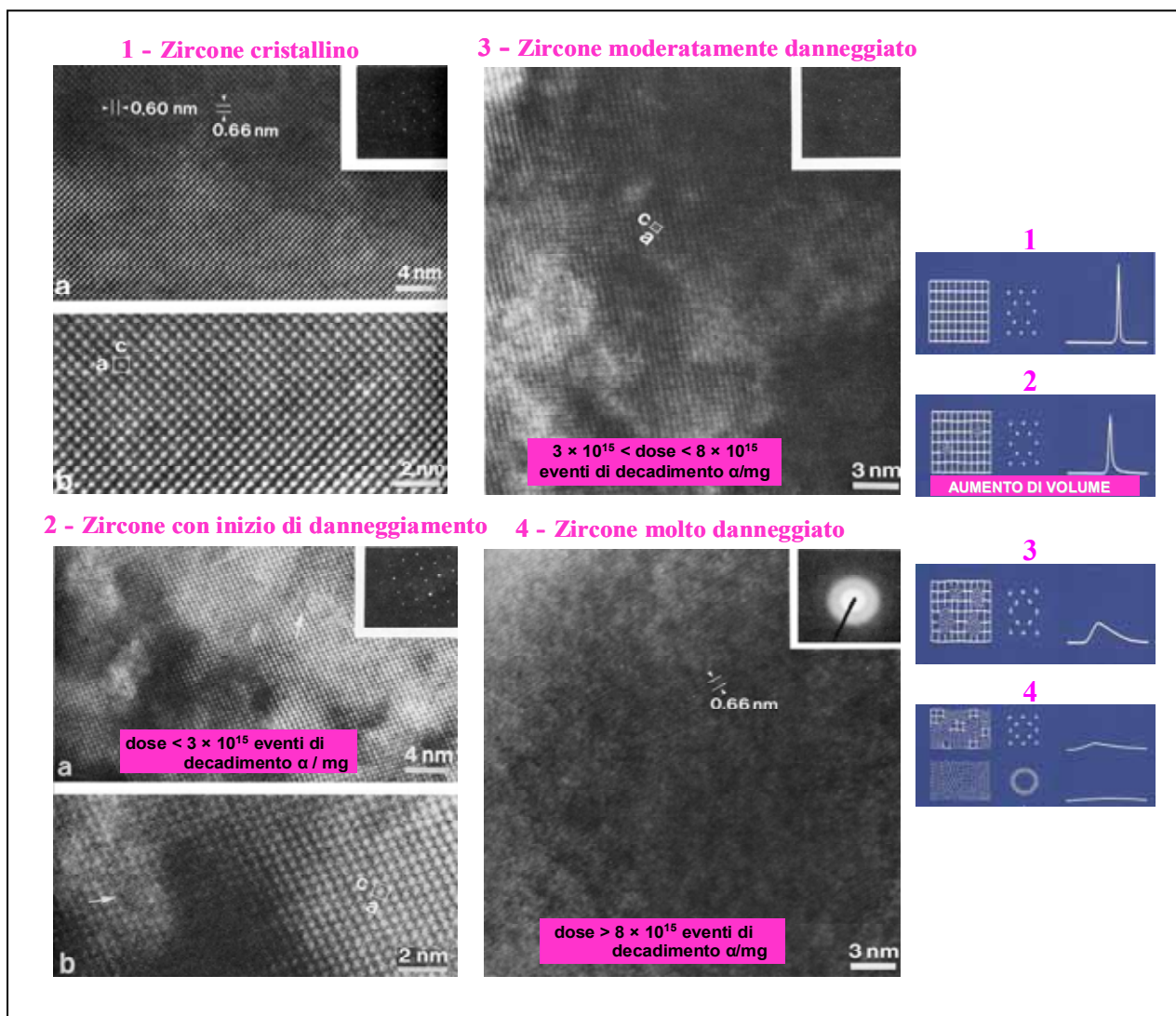


Fig. 2. Immagini HRTEM di zirconi con diverso grado di metamittizzazione (Murakami et al., 1991).

Nell'ultima parte della tesi, i petrologi dell'Università di Urbino ci hanno inviato un campione di quarzo sienite, geologicamente molto antico ( $1156 \pm 1.1$  milioni di anni, Alberto Renzulli, comunicazione personale), del complesso Tugtutoq della Provincia di Gardar (Groenlandia), nel quale avevano individuato dei cristalli di chevkiniti-(Ce).

Dal campione macinato sono stati separati, al binoculare, alcuni cristalli di chevkinite. La separazione si è rivelata molto più difficile rispetto all'esperienza con il materiale delle Azzorre, in quanto la concentrazione di chevkiniti nella roccia di Tugtutoq era più bassa; inoltre il minerale presentava al microscopio caratteri un po' diversi rispetto ai campioni di São Miguel: il colore rosso era poco marcato e la birifrangenza era più bassa (fig. 3).

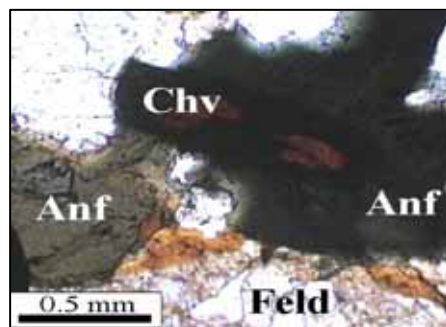


Fig. 3. Cristallo di chevkinite di colore rosso-bruno associata ad anfiboli bruni e bruno-verdastri e feldspati (fotografia di F. Ridolfi, comunicazione personale).

Lo studio con diffrattometro a cristallo singolo con rivelatore areale ha messo in evidenza la parziale metamitticità del materiale della Groenlandia. Nella tabella 1 dell'Appendice vengono confrontate le riprese di un cristallo di Tugtutoq e uno delle Azzorre, con le stesse dimensioni, effettuate con le stesse condizioni di lavoro: il numero di riflessi rilevati nel primo caso è estremamente basso (circa 70) rispetto al secondo caso (circa 5000) e questo è un chiaro indizio della parziale perdita della cristallinità. Altro dato a favore della metamitticità del campione è il significativo aumento dei lati di cella  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , e della diminuzione dell'angolo  $\beta$ .

Dall'esame delle indagini chimiche quantitative delle chevkiniti di Tugtutoq, effettuate dai colleghi di Urbino, con microsonda elettronica, su sezioni sottili, e presentate nella tabella 2 dell'Appendice, si può inoltre osservare che la variabilità del Th è decisamente maggiore rispetto a quella dei campioni di Pakistan e Azzorre.

Campione	Condizioni di lavoro	r (mm)	n.picchi osservati con $3^\circ < 2\theta < 80^\circ$	a	b	c	$\beta$
Groenlandia	50KV 40mA 0.5°x30s	0,067	70	13.51(2)	5.76(1)	11.11(2)	100.4(1)
Azzorre	50KV 40mA 0.5°x20s	0,067	5687	13.406(1)	5.7336(3)	11.058(1)	100.67(1)

Tab. 1. Parametri di cella e condizioni delle raccolte dati diffrattometriche di un campione della Groenlandia e di uno delle Azzorre.



Campione P. A.	CTG1 2 / 1 .	CTG1 6 / 2 .	CTG1 7 / 8 .	CTG1 16 / 1 .	CTG1 16 / 2 .	CTG1 19 / 8 .	CTG1 19 / 10 .
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40	0,26	0,71	2,21	2,00	1,49	1,67
SiO <sub>2</sub>	19,31	18,81	18,69	18,41	18,32	18,85	19,36
TiO <sub>2</sub>	17,27	16,99	17,55	14,86	14,92	16,36	16,49
ZrO <sub>2</sub>	1,33	0,01	0,30	0,19	0,10	0,31	0,35
HfO <sub>2</sub>	0,52	0,43	0,45	0,34	0,38	0,45	0,44
ThO <sub>2</sub>	0,67	0,38	0,80	2,44	1,87	4,14	0,96
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,18	0,21	0,12	0,11	0,35	0,28
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	1,07	0,27	0,73	0,81	0,86	0,47
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,92	9,46	11,62	10,92	10,26	11,42	12,17
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,26	22,36	22,92	20,48	20,96	19,72	21,67
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,47	2,42	2,16	1,91	1,96	1,62	1,89
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,70	8,90	7,37	6,67	7,14	5,40	6,19
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,69	1,35	0,90	0,94	0,98	0,78	0,81
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28	0,55	0,25	0,46	0,49	0,36	0,32
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,19	0,23	0,11	0,19	0,19	0,22	0,18
CaO	2,90	1,76	1,84	2,10	1,66	2,93	2,64
MnO	0,19	0,27	0,25	0,23	0,21	0,16	0,21
FeO <sub>tot</sub>	9,73	12,61	10,83	11,85	11,77	11,50	10,74
SrO	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
Na <sub>2</sub> O	0,16	0,00	0,09	0,10	0,18	0,00	0,03
K <sub>2</sub> O	0,10	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
F	0,17	0,18	0,17	0,15	0,07	0,15	0,26
Cl	0,13	0,06	0,17	0,05	0,06	0,03	0,03
<b>Somma</b>	<b>95,15</b>	<b>98,29</b>	<b>97,67</b>	<b>95,34</b>	<b>94,43</b>	<b>97,08</b>	<b>97,15</b>
O = F, Cl	-0,10	-0,09	-0,11	-0,07	-0,04	-0,07	-0,12
<b>Totale</b>	<b>95,05</b>	<b>98,21</b>	<b>97,56</b>	<b>95,27</b>	<b>94,39</b>	<b>97,01</b>	<b>97,03</b>

Formula strutturale: A (O, F, Cl) = 22

Th	0,033	0,019	0,039	0,123	0,095	0,202	0,047
Y	0,042	0,122	0,030	0,086	0,097	0,098	0,053
La	1,179	0,747	0,919	0,891	0,846	0,904	0,955
Ce	1,511	1,752	1,799	1,659	1,715	1,549	1,689
Pr	0,115	0,189	0,169	0,154	0,160	0,126	0,147
Nd	0,360	0,681	0,564	0,527	0,569	0,414	0,470
Sm	0,051	0,100	0,067	0,072	0,075	0,057	0,059
Gd	0,020	0,039	0,018	0,034	0,036	0,026	0,023
Dy	0,013	0,016	0,007	0,014	0,014	0,015	0,013
Ca	0,665	0,404	0,423	0,499	0,398	0,674	0,601
Sr	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
Na	0,066	0,000	0,035	0,043	0,076	0,000	0,012
K	0,027	0,004	0,004	0,002	0,004	0,000	0,001
<b>Somma A</b>	<b>4,080</b>	<b>4,073</b>	<b>4,074</b>	<b>4,102</b>	<b>4,084</b>	<b>4,065</b>	<b>4,068</b>
Fe <sup>2+</sup> (B)	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>	<b>1,000</b>
Nb	0,039	0,025	0,069	0,221	0,202	0,144	0,160
Ti	0,78	0,74	0,83	0,47	0,51	0,64	0,64
Zr	0,139	0,001	0,032	0,020	0,011	0,033	0,036
Hf	0,032	0,026	0,028	0,021	0,024	0,027	0,027
Al	0,100	0,045	0,052	0,030	0,029	0,089	0,069
Mn	0,035	0,049	0,045	0,043	0,040	0,029	0,038
Fe	0,744	1,259	0,942	1,192	1,199	1,064	0,911
<b>Somma C</b>	<b>1,871</b>	<b>2,141</b>	<b>1,998</b>	<b>2,000</b>	<b>2,010</b>	<b>2,028</b>	<b>1,880</b>
<b>Ti (D)</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>	<b>2,000</b>
Si	<b>4,137</b>	<b>4,027</b>	<b>4,008</b>	<b>4,073</b>	<b>4,093</b>	<b>4,046</b>	<b>4,119</b>
F	0,117	0,121	0,113	0,106	0,046	0,103	0,174
Cl	0,049	0,020	0,063	0,018	0,022	0,012	0,012

Tab. 2. Composizione chimica della chevkinite-(Ce) nelle rocce sienitiche del complesso centrale di Tugtutoq. Da Ridolfi, 2000.