

ERMANNIO GALLI *

LE ZEOLITI

Introduzione

Le zeoliti sono dei tetrasilicati caratterizzati da una impalcatura tridimensionale di tetraedri (Si, Al) O_4 molto aperta per la presenza di larghe cavità intercomunicanti tra di loro, i canali. Le dimensioni di questi sono strettamente legate al numero di tetraedri presenti negli anelli che ne costituiscono le «pareti»: maggiore è il numero dei tetraedri degli anelli, e più grande sarà il diametro libero interno dei canali. Queste dimensioni, essendo fisse e specifiche per ogni specie, permettono un assorbimento preferenziale, da cui il termine di «setacci molecolari» spesso usato per questi minerali. Nei canali trovano posto sia molecole d'acqua sia grossi cationi che bilanciano le cariche positive mancanti per la sostituzione di parte del silicio al centro dei tetraedri con alluminio. Tanto le molecole d'acqua quanto i cationi sono dotati di una notevole libertà di movimento, cosa che permette, almeno in parte, lo scambio ionico e la reversibilità della disidratazione.

La scoperta delle zeoliti cristalline risale al 1756 ad opera del barone A.F. CRONSTEDT il quale osservando la singolare proprietà di questi minerali di rigonfiare e di ribollire al momento della fusione, diede loro il nome di zeoliti, dal greco Zein = ribollire, e Lithos = pietra.

Le prime vere ricerche di carattere scientifico sulle zeoliti iniziarono solo un secolo più tardi, quando DAMOUR (1857) studiò la reversibilità della loro disidratazione ed EICHHORN (1858) ne scoprì la capacità di scambiare ioni in presenza di soluzioni saline; proprietà quest'ultima applicata su scala industriale solo nel 1905 per addolcire le acque. Secondo BRECK (1974) la notizia della prima sintesi risale al 1862, quando St. Claire Deville riferì di avere sintetizzato la levyna scaldando soluzioni acquose di silicato di potassio ed alluminato di sodio in tubi di vetro a 170° C. Notizie di questa ed altre sintesi però sono di significato incerto in quanto mancano dati essenziali per una sicura identificazione dei prodotti ottenuti. Il grande interesse per le zeoliti, sia dal punto di vista scientifico sia da quello applicativo, è incominciato intorno al 1948, quando cioè Milton e collaboratori alla Union Carbide Corporation effettuarono i primi sforzi per la produzione e la sintesi su scala

* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena.

TABELLA 1

Quadro riassuntivo delle zeoliti naturali e di alcune loro caratteristiche

N. Specie	Gruppo spaziale	Tipo di impalcatura	Rapporto $\frac{\text{Si}}{\text{Si}+\text{Al}+\text{Fe}^{3+}}$	Cationi extraimpalcatura più abbondanti	Sistema dei canali*	Dimensione libera (Å) del canale maggiore, ^b In parentesi il N. di tetraedri per anello.
Zeoliti fibrose						
1) Natrolite	Fdd2	Natrolite	0.58-0.60	Na >> Ca = K	II	2.6 x 3.9[8]
2) Tetranatrolite	I42d	idem	0.61	Na >> Ca	II	idem
3) Mesolite	Fdd2	idem	0.54-0.60	Ca ≈ Na >> K	II	2.6 x 3.9[8]
4) Scolecite	Cc	idem	0.59-0.61	Ca >> Na	II	2.6 x 3.9[8]
5) Thomsonite	Pnna	Thomsonite	0.50-0.55	Ca >≈ Na	II	2.6 x 3.9[8]
6) Gonnardite	Pbmn	idem	0.52-0.58	Na > Ca	II	idem
7) Edingtonite	P2 ₁ 2 ₁ 2	Edingtonite	0.60-0.61	Ba	II	2.8 x 3.8[8]*
Gruppo della Mordenite						
8) Mordenite	Cmcm	Mordenite	0.80-0.86	Na > Ca > K	II	6.7 x 7.0[12]
9) Dachardite	C2/m	Dachardite	0.78-0.82	Na ≈ Ca ≈ K > Mg	II	3.7 x 6.7[10]
10) Epistilbite	C2/m	Epistilbite	0.72-0.77	Ca > Na	II	3.2 x 5.3[10]
11) Ferrierite	Immm	Ferrierite	0.76-0.88	Mg ≈ Na > K ≈ Ca	II	4.3 x 5.5[10]*
12) Bikitaite	P2 ₁	Bikitaite	0.66	Li	I	3.2 x 4.9[8]
Gruppo della Heulandite						
13) Heulandite	C2/m	Heulandite	0.73-0.82	Ca ≈ Na ≈ K ≈ Mg ≈ Sr ≈ Ba	II	4.4 x 7.2[10]
14) Clinoptilolite	C2/m	idem	0.78-0.85	Na ≈ K ≈ Ca	II	idem
15) Stilbite	C2/m	Stilbite	0.71-0.75	Ca > Na >> K	II	4.1 x 6.2[10]
16) Stellerite	Fmmm	idem	0.78	Ca >> Na	II	idem
17) Barrerite	Amma	idem	0.77	Na >> Ca = K	II	idem
18) Brewsterite	P2 ₁ /m	Brewsterite	0.74-0.76	Sr >> Ba ≈ Ca	II	2.3 x 5.0[8]*
Gruppo della Chabasite						
19) Chabasite	R3m	Chabasite	0.59-0.79	Na ≈ Ca ≈ K ≈ Sr	III	3.7 x 4.2[8]*
20) Gmelinite	P6 ₃ /mmc	Gmelinite	0.67-0.69	Ca ≈ Na ≈ K	III	7.0[12]
21) Offretite	P6m2	Offretite	0.69-0.74	Mg ≈ K ≈ Ca	III	6.9[12]*
22) Erionite	P6 ₃ /mmc	Erionite	0.75-0.78	Na ≈ K ≈ Ca = Mg	III	3.6 x 5.2[8]
23) Levynite	R3m	Levynite	0.65-0.69	Ca > Na	III	3.2 x 5.1[8]
24) Mazzeite	P6 ₃ /mmc	Mazzeite	0.74	K ≈ Mg > Ca	I	7.4[12]*
Gruppo della Phillipsite						
25) Phillipsite	P2 ₁ /m	Phillipsite	0.57-0.74	Na ≈ K ≈ Ca	III	4.2 x 4.4[8]
26) Harmotome	P2 ₁ /m	idem	0.68-0.72	Ba >> K ≈ Na	III	4.2 x 4.4[8]
27) Gismondina	P2 ₁ /c	Gismondina	0.50-0.58	Ca >> Na ≈ K	III	2.8 x 4.9[8]
28) Garronite	I4 ₁ /amd	idem	0.60-0.62	Ca > Na	III	idem
29) Yugawaralite	Pc	Yugawaralite	0.70-0.75	Ca	II	3.6 x 2.8[8]**
Gruppo della Laumontite						
30) Laumontite	Am	Laumontite	0.65-0.69	Ca >> Na = K	I	4.6 x 6.3[10]*
Gruppo della Faujasite						
31) Faujasite	Fd3m	Faujasite	0.68-0.73	Na ≈ Ca ≈ Mg > K	III	7.4[12]
32) Paulingite	Im3m	Paulingite	0.77	K > Ca > Na	III	3.9[8]
Gruppo dell'Analcite						
33) Ancalcime	Ia3d	Analcite	0.63-0.73	Na >> K = Ca	I	2.6[6]
34) Wairakite	I2/a	idem	0.67	Ca >> Na	I	idem

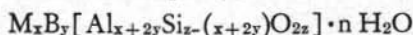
Note: a) I simboli I, II e III indicano rispettivamente un sistema di canali mono-, bi-, o tridirezionale. b) I valori non asteriscati sono quelli di Breck(1974); per i valori con asterisco vedi il corrispondente riferimento bibliografico sottoriportato. c) Nella struttura è presente anche un sistema di canali delimitati da anelli di 8 tetraedri, con un'apertura di 4.3 x 3.2 Å; la presenza di un catione sul piano della finestra ne riduce però il diametro libero a 3.2 x 2.3 Å (Kerr and Williams, 1969).

Origine dei dati: 1) Foster(1965a) - 2) Krogh Andersen *et al.*(1969) - 3) Foster(1965a); Foster(1965b) - 4) Foster(1965a) - 5) Hey(1932) - 6) Foster(1965b) - 7) Novak(1970); Galli(1975b)* - 8) Passaglia(1975) - 9) Gottardi(1960); Alberti(1975b) - 10) Galli and Rinaldi(1974) - 11) Alietti *et al.*(1967); Wise *et al.*(1969); Vaughan(1966)* - 12) Kocman *et al.*(1974) - 13) Alietti(1972); Boles(1972); Miller and Ghent(1973) - 14) Alietti(1972); Boles(1972) - 15) Deer *et al.*(1965); Niggli *et al.*(1940) - 16) Galli and Passaglia(1973) - 17) Passaglia and Pongiluppi(1974) - 18) Khomyakov *et al.*(1970); Perrotta and Smith(1964)* - 19) Passaglia(1970); Smith(1962)* - 20) Liversidge(1888); Deer *et al.*(1965) - 21) Rinaldi(1975); Gard and Tait(1972)* - 22) Sheppard and Gude(1969) - 23) Hey(*com.pers.*); Passaglia *et al.*(1974) - 24) Rinaldi *et al.*(1975); Galli(1975a)* - 25) Galli and Loschi Ghittoni(1972) - 26) Kostov(1962); Cerny and Povondra(1965) - 27) Walker(1962a) - 28) Walker(1962b) - 29) Harada *et al.*(1969); Eberlein *et al.*(1971); Kerr and Williams(1969)* - 30) Deer *et al.*(1965); Miller and Ghent(1973); Schramm and Fischer(1971)* - 31) Rinaldi *et al.*(1975) - 32) Gordon *et al.*(1966) - 33) Saha(1959) - 34) Steiner(1955)

industriale di questi minerali. In queste ultime decine di anni infatti sono stati pubblicati migliaia di lavori scientifici e rilasciati moltissimi brevetti, tutti aventi come oggetto la scienza e la tecnologia delle zeoliti.

Nelle zeoliti naturali le posizioni all'interno dei tetraedri, genericamente indicate con la lettera T, sono occupate quasi esclusivamente da Si^{IV} ed Al^{III} , mentre nelle zeoliti sintetiche questi ioni possono essere sostituiti da Ga^{III} , Ge^{IV} e P^{IV} . I grossi cationi che trovano posto nelle cavità delle zeoliti naturali sono monovalenti e bivalenti (Na^{I} , K^{I} , Li^{I} , Ca^{II} , Mg^{II} , Ba^{II} , Sr^{II}), e sono strettamente legati all'ambiente di formazione. In laboratorio una larga varietà di altri ioni può essere scambiata nelle zeoliti, od esservi incorporata durante la sintesi.

La formula ideale di una zeolite può essere scritta nel modo seguente:



da cui si deduce immediatamente che il numero di ossigeni deve essere doppio di quello degli atomi T, e che il bilancio delle cariche richiede un numero di Al pari alla somma degli x atomi monovalenti M, più due volte gli y atomi bivalenti B.

Le zeoliti naturali note sono oltre una trentina, e sono state elencate in Tabella 1 assieme ad alcune loro caratteristiche essenziali. Per l'incertezza insita nella definizione di zeolite, non vi è concordanza generale di opinioni sul numero di minerali da inserire in una tabella di questo tipo; anche questa tabella pertanto non ha pretese di completezza in quanto alcune specie possono essere aggiunte o tolte a seconda della rigidità della definizione adottata. In questa tabella le zeoliti sono state raggruppate secondo lo schema proposto da MEIER (1968). Vi sono riportati inoltre alcuni dati relativi al tipo di canali, ed alle dimensioni del canale maggiore, ricalcolando quei valori della letteratura in cui il diametro libero era stato calcolato attribuendo all'ossigeno un raggio diverso da 1,35 Å. Vengono distinti sistemi di canali mono-, bi- e tridirezionali, che vengono indicati rispettivamente con i numeri romani I, II e III. Da notare che nelle zeoliti sino ad ora studiate i sistemi di canali di tipo II e III si intersecano sempre, anche se in teoria è possibile la presenza di sistemi pluridirezionali di canali non intersecantisi. Per i canali che non hanno un'apertura circolare sono stati riportati il valore del diametro minore e quello del maggiore. Occorre tener presente infine che questi dati da soli non rappresentano i valori che guidano la capacità di scambio ionico o molecolare, anche se sono molto indicativi.

Chimismo delle zeoliti

Le possibilità di variazioni del chimismo ammesso per le zeoliti in generale ed in particolare per ciascun tipo di impalcatura, sono state discusse ampiamente da GOTTARDI (1972, e comunicazione personale), la cui analisi può essere riassunta come segue: le composizioni delle zeoliti possono essere rappresentate in modo appropriato in un diagramma triangolare $[\text{Si}_4\text{O}_8] - \text{B}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] - \text{M}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$, dove B = Mg, Ca, Sr, Ba e M = Na, K (vedi fig. 1). Il diagramma è coperto quasi

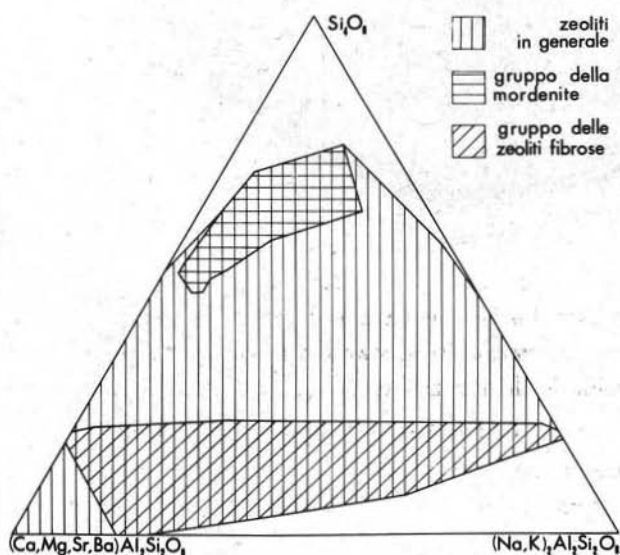


Fig. 1. — Diagramma triangolare $[\text{Si}_2\text{O}_5] - [(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] - [(\text{Na}, \text{K})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ normalmente usato per rappresentare la composizione chimica delle zeoliti. Si osserva che l'area coperta dal tratteggio delle zeoliti in generale, lascia libere solo una piccola superficie in alto, corrispondente a composizioni molto ricche in silice, ed una seconda superficie in basso, a destra, corrispondente a composizioni che a prescindere dal contenuto in H_2O sono prossime a quelle della nefelina e della kalsilite. Gli altri tipi di tratteggio danno un'idea di quanto possa essere ampia la variazione di composizione all'interno di un gruppo strutturale.

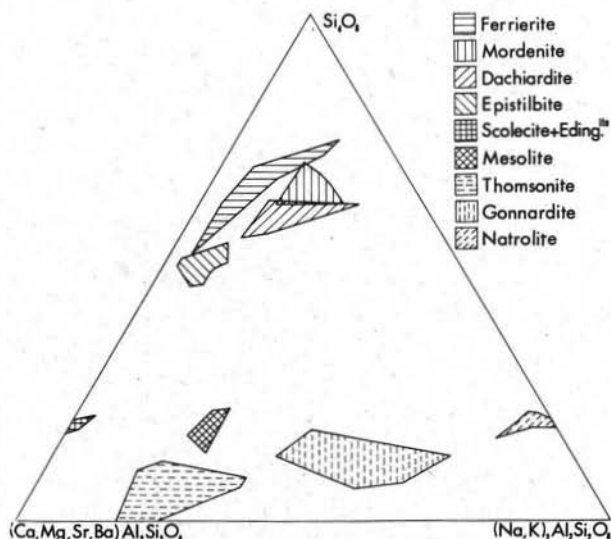


Fig. 2. — Diagramma triangolare analogo a quello della fig. 1. Le aree diversamente tratteggiate danno un'idea della variazione di composizione chimica delle singole zeoliti che costituiscono i due gruppi di cui alla fig. 1. Nei casi qui illustrati le aree che competono alle singole specie zeolitiche sono piuttosto ristrette e non danno quasi luogo a sovrapposizioni.

completamente dai punti rappresentanti le formule delle zeoliti con esclusione delle aree prossime ai vertici $[\text{Si}_4\text{O}_8]$ e $\text{M}_2[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$; sono rarissime le zeoliti nelle quali Al supera Si, e se ciò avviene, la differenza è minima. Nel triangolo l'area che compete a ciascun tipo strutturale a volte è molto circoscritta, e ciò accade ad esempio per le zeoliti fibrose, per la laumontite, per la mordenite, per l'epistilbite (vedi fig. 2), mentre a volte è molto ampia, ad esempio per la phillipsite, la chabasite, la heulandite-clinoptilolite (vedi fig. 3); in questi ultimi casi le variazioni sono ampie non solo per quanto riguarda il rapporto Si : (Si + Al), ma anche per quello M : (M + B). A volte, ad esempio per la heulandite-clinoptilolite, vi è una correlazione positiva tra i due rapporti, ma ciò non è vero sempre, ad esempio non è vero per la phillipsite.

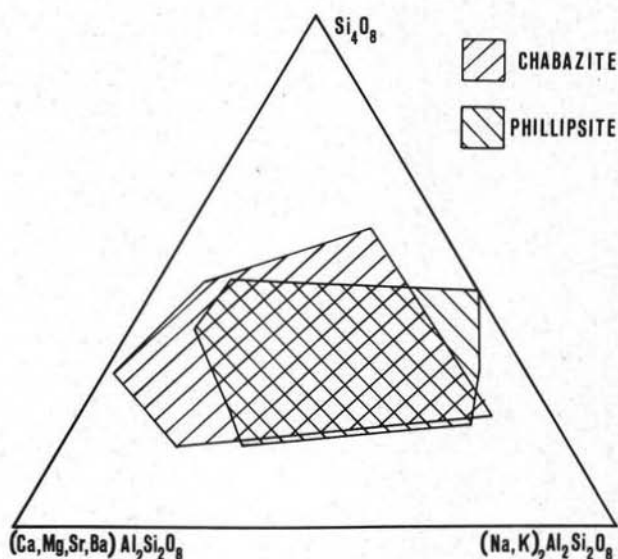


Fig. 3. — Diagramma triangolare analogo a quello delle figure precedenti. Le aree diversamente tratteggiate danno un'idea della variabilità di composizione chimica della chabasite e della phillipsite. Questi campi sono entrambi molto ampi ed in buona parte sovrapposti.

Ordine-disordine nella distribuzione (Si, Al) al centro dei tetraedri

Le posizioni centro-tetraedriche T possono essere assegnate ad Si od Al statisticamente o con regole precise, e di conseguenza si parla di distribuzioni (Si, Al) disordinate od ordinate. Tale distribuzione viene determinata nella maggior parte dei casi analizzando le distanze T-O che variano con continuità secondo JONES (1968) da 1,603 Å (per Si-O) a 1,761 Å (per Al-O). Ci si avvale anche del differente potere di diffusione atomico del Si e dell'Al (FISCHER, 1965) e dell'adattabilità dei vari tipi di ordine alle dimensioni reticolari (MEIER and VILLINGER, 1969). Ven-

gono scartate ipotesi di ordine che violino la regola di LOEWENSTEIN (1954), secondo la quale quando due tetraedri hanno un vertice in comune, il centro di uno solo può essere occupato da alluminio. Recentemente è stata proposta anche una applicazione della teoria dei grafi per la soluzione di questo problema (KLEE, 1974).

Sono sin'ora noti i seguenti casi di ordine pressochè perfetto nella distribuzione (Si, Al) (vedi Tabella 2): natrolite (MEIER, 1960); mesolite e scolecite

TABELLA 2

Distanze T-O nelle zeoliti ordinate

Nome	Gruppo spaziale	Numero di atomi T per cella elementare		Distanze medie T-O(Å) dei tetraedri simmetricamente indipendenti. In parentesi quadra è riportato il numero delle posizioni equivalenti.						
		Si	Al							
Natrolite	Fdd2	24	16	1.63[8]	1.62[16]	1.75[16]				
Mesolite	Fdd2	72	48	1.62[8]	1.62[16]	1.62[16]	1.62[16]	1.62[16]	1.74[16]	1.75[16] 1.74[16]
Scolecite	Cc	12	8	1.62[4]	1.62[4]	1.62[4]	1.75[4]	1.73[4]		
Thomsonite	Pnna	20	20	1.62[4]	1.62[8]	1.62[8]	1.74[4]	1.74[8]	1.74[8]	
Edingtonite	P2 ₁ 2 ₁ 2	6	4	1.61[2]	1.62[4]	1.75[4]				
Gismondina	P2 ₁ /a	8	8	1.62[4]	1.62[4]	1.74[4]	1.74[4]			
Yugawaralite	Pc	12	4	1.61[2]	1.61[2]	1.61[2]	1.61[2]	1.60[2]	1.61[2]	1.74[2] 1.73[2]
Laumontite	Am	16	8	1.60[4]	1.62[4]	1.63[4]	1.63[4]	1.71[4]	1.74[4]	
Leonhardite	A2/m	16	8	1.61[8]	1.62[8]	1.75[8]				

ORIGINE DEI DATI

Natrolite: MEIER (1960) - Mesolite e scolecite: ADIWIDJAJA (1972) - Thomsonite: DAL NEGRO et al. (1975) - Edingtonite: GALLI (1957 b) - Gismondina: FISCHER and SCHRAMM (1971) - Yugawaralite: KERR and WILLIAMS (1969) - Laumontite: SCHRAMM and FISCHER (1971) - Leonhardite: BARTL (1970).

(ADIWIDJAJA, 1972); thomsonite (DAL NEGRO et al., 1975); edingtonite (GALLI, 1975 b); gismondina (FISCHER and SCHRAMM, 1971); laumontite (SCHRAMM and FISCHER, 1971); yugawaralite (KERR and WILLIAM, 1969).

HARADA (comunicazione personale) suggerisce che anche la wairakite abbia una distribuzione ordinata, sulla base delle considerazioni seguenti. Per sintesi (AMES, 1966) si può ottenere tanto un'ancime di calcio, cubica o pseudocubica (tetragonale?), quanto una wairakite monoclinale pseudocubica; entrambe hanno una impalcatura del tipo dell'ancime. Harada ritiene che anche in questo caso si tratti di un polimorfismo ordine-disordine nel quale la wairakite rappresenterebbe la fase ordinata e l'ancime di calcio quella disordinata. Se ciò fosse vero, sarebbe anche molto verosimile che l'ancime pseudocubico, probabilmente tetragonale (MAZZI et al., 1975) avesse una distribuzione disordinata, come del resto ce l'ha la leucite tetragonale.

In due casi sono note anche le fasi disordinate corrispondenti a quelle ordinate sopracitate: la tetranatrolite (KROGH ANDERSEN et al., 1969), corrispondente alla

natrolite, e la garronite (GOTTARDI and ALBERTI, 1974) corrispondente alla gismondina. In entrambi i casi le fasi disordinate hanno già iniziato, per domini variamente orientati, la trasformazione nella fase ordinata. Notiamo che la natrolite $Fdd2$ ordinata ha una simmetria inferiore a quella della tetranatrolite $I\bar{4}2d$ disordinata, che ha la simmetria massima compatibile con la sua impalcatura (ALBERTI and GOTTARDI, 1975); anche la gismondina $P2_1/c$ ordinata ha una simmetria inferiore a quella della garronite $I4_1/amd$ disordinata, e quest'ultima simmetria è ancora la massima compatibile con questa impalcatura.

Per qualche altra zeolite i raffinamenti strutturali indicano un ordine parziale così come si ha ad esempio per i minerali del gruppo heulandite-clinoptilolite sui quali sono stati fatti cinque raffinamenti (vedi Tabella 3); gli autori concordano quasi tutti nel trovare una prevalenza di Si nel tetraedro dell'ultima colonna di questa tabella (distanza T-O $\approx 1,62$ Å), ed una concentrazione di Al nel tetraedro della seconda colonna (distanza T-O $\approx 1,66$ Å); l'esame dei dati raccolti in questa tabella rileva peraltro che, se da un lato la totalità delle misure permette di fare le deduzioni di cui sopra, dall'altro lato le variazioni osservate in ogni singolo raffinamento sono troppo piccole per essere di sicura significatività. Si osservi anche che i tetraedri della seconda colonna, che risultano più ricchi in Al, sono quelli più vicini alla più importante posizione occupata dai cationi scambiabili. Questo tetraedro si trova inoltre con un vertice su un piano (010) che nei gruppi spaziali $C2/m$ e Cm è un piano di simmetria, per cui passando oltre detto vertice si entra in un altro tetraedro simmetricamente equivalente: ora se il primo è centrato da Al dovrebbe esserlo anche il secondo e si avrebbe così un ponte Al-O-Al non permesso dalla regola di LOEWENSTEIN (1954). Questa contraddizione può essere facilmente spiegata dal fatto che le dimensioni di questo tetraedro indicano che esso è occupato pressapoco nel 40 % dei casi da Al, e nel 60 % dei casi da Si, per cui in media si avrà che quando da un lato del piano di simmetria c'è Al, dall'altro c'è Si, e viceversa. Situazioni del genere sono abbastanza comuni nella struttura delle zeoliti.

I raffinamenti fatti per altre zeoliti danno distanze T-O corrispondenti a distribuzioni con perfetto disordine o con ordini parziali la cui significatività è incerta. Ciononostante è molto probabile che in realtà molte zeoliti abbiano distribuzioni ordinate mascherate dalla presenza di dominî, nei quali vi sono diversi tipi di ordine oppure vi è lo stesso tipo di ordine sviluppato però con orientazioni diverse; le dimensioni dei dominî possono essere superiori od anche inferiori al limite di risoluzione dei microscopi per la luce visibile. Ci si può spiegare meglio con un esempio concreto, quello della chabasite che normalmente viene considerata romboedrica. I raffinamenti sin'ora fatti sulla struttura di questa zeolite indicano un disordine perfetto. La sua struttura rientra tra quelle che possono essere descritte come somma di anelli esagonali di tetraedri, ed ha un rapporto Si : (Si + Al) = 2 : 3. È quindi normale prevedere che in ogni anello due tetraedri opposti siano occupati da Al ed i quattro rimanenti da Si: un dominio ordinato è quindi caratterizzato da vettori Al-Al che hanno la stessa direzione in anelli corrispondenti, e la simmetria del

cristallo non è più romboedrica; nel dominio vicino il corrispondente vettore Al-Al è ruotato di 60° , mentre l'impalcatura nel suo complesso prosegue quasi senza cambiamenti dal primo al secondo dominio. È chiaro che in totale sono possibili tre tipi di dominî e che tali dominî non sono altro che i tre individui di un trigeminato per pseudomeroedria. L'esame al microscopio polarizzante di sezioni sottili perpendicolari all'asse ottico di chabasiti rivela birifrazioni incompatibili con la simmetria romboedrica e presenza di geminati, purtroppo in lamelle larghe a sufficienza per essere viste al microscopio, ma troppo piccole per estrarne dei frammenti adatti alle riprese con i raggi X. In altre parti del cristallo le geminazioni divengono via via più fitte sino a sfumare in zone apparentemente omogenee, ma in realtà geminate su scala submicroscopica.

L'esempio ora fatto per la chabasite può essere valido anche per altre zeoliti di media acidità, per zeoliti ancor più povere di Al come le mordeniti o le heulanditi, è probabile invece che si abbiano non solo dominî con diversa orientazione, ma anche con diversi schemi di ordine, quindi non assimilabili a geminati.

Influenza del chimismo sulla simmetria

Sono noti due (o tre) casi di zeoliti con la stessa impalcatura, ma con una differente simmetria causata dal chimismo. Il primo caso è dato da

Natrolite	$\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<i>Fdd2</i>
Mesolite	$\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	<i>Fdd2</i>
Scolecite	$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	<i>Cc</i>

Il caso è ben noto, ed è stato ampiamente spiegato da MEIER (1968). Qui notiamo solo che la simmetria massima, compatibile con l'impalcatura e con il tipo di ordine (ALBERTI and GOTTARDI, 1975), coincide con quella della natrolite e che natrolite e scolecite hanno suppergiù le stesse dimensioni reticolari, ma la seconda ha una simmetria molto inferiore, causata dal fatto che su ogni coppia di posizioni Na della natrolite, nella scolecite una è occupata dal catione Ca e l'altra è occupata da una molecola H_2O : ciò abbassa la simmetria.

Il secondo caso è dato dalla terna stellerite, stilbite, barrerite. La stellerite ha la simmetria massima *Fmmm* compatibile con l'impalcatura. La Fig. 4 spiega come tale simmetria si abbassi in due modi diversi dando luogo alle simmetrie della barrerite *Amma* e della stilbite *C2/m*.

Il terzo caso, che però secondo i dati più recenti non è più tale, è quello phillipsite-harmotomo. Sin'ora per i due minerali venivano riportati due gruppi spaziali diversi $\text{P2}_1/\text{m}$ e P2_1 , ma RINALDI et al. (1974) ritengono che entrambi appartengono a quello $\text{P2}_1/\text{m}$.

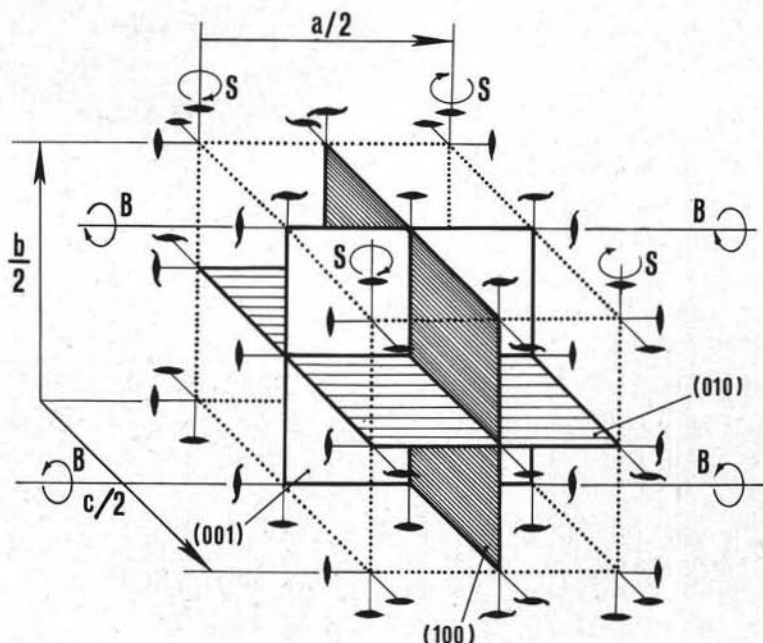


Fig. 4. — Simmetria massima dell'impalcatura di tetraedri comune ai minerali stilbite, barrerite e stellerite, coincidente con quella di quest'ultimo minerale (gruppo spaziale rombico $Fm\bar{3}m$). Nella stilbite l'impalcatura è leggermente ruotata intorno agli assi binari indicati con la lettera S (la rotazione avviene nello stesso senso per tutti gli assi), con conseguente scomparsa dei piani di simmetria paralleli a (100) ed a (001) e passaggio al gruppo spaziale monoclinico $C2/m$; scompaiono ovviamente anche tutti gli assi 2 e 2_1 paralleli a (010).

Nella barrerite l'impalcatura è leggermente ruotata intorno alle elicogire indicate con la lettera B (la rotazione avviene alternativamente nei due sensi), con conseguente scomparsa dei piani di simmetria paralleli a (001) e passaggio al gruppo spaziale rombico $Amma$; scompaiono inoltre la metà degli assi 2 e 2_1 .

Posizione e coordinazione dei cationi scambiabili

Se il problema della distribuzione (Si, Al) nei tetraedri dell'impalcatura è di difficile risoluzione soprattutto nei casi di cristalli pseudosimmetrici o geminati, una conoscenza approfondita della distribuzione dei cationi e dell'acqua nelle cavità e nei canali delle zeoliti, specie in quelli più grandi, è ancora più problematica in quanto agli inconvenienti sopra descritti normalmente si aggiungono un forte disordine termico e posizionale, e l'occupanza statistica delle posizioni.

Prima di passare ad analizzare i vari tipi di coordinazione, vediamo di elencare brevemente le diverse cavità in cui i cationi possono essere alloggiati, le più semplici delle quali sono rappresentate in fig. 5. Possiamo distinguere per forma e dimensioni nove tipi di cavità diverse e precisamente:

a) anello esagonale semplice. In prima approssimazione possiamo considerare una «cavità» anche lo spazio delimitato da questo poliedro planare e ritenere farne

- parte anche lo spazio immediatamente adiacente alla superficie dell'esagono stesso. Questo poliedro coincide con la SBU (= Secondary Building Unit) S6R di MEIER (1968);
- b) doppio anello esagonale o prisma esagonale. Coincide con la SBU D6R di MEIER (1968);
- c) gabbia tipo cancrinite coincide con la gabbia ϵ di BRECK (1970);
- d) gabbia tipo sodalite, o cubo-ottaedro. Coincide con la gabbia β di BRECK (1970);
- e) gabbia tipo gmelinite;
- f) gabbia tipo chabasite;
- g) gabbia tipo levyna;
- h) gabbia tipo erionite;
- i) cavità più complesse delle precedenti, come quelle che si formano all'intersezione di sistemi pluridirezionali di canali, o nei punti più larghi dei canali stessi, come ad esempio si ha nella ferrierite (VAUGHAN, 1966).

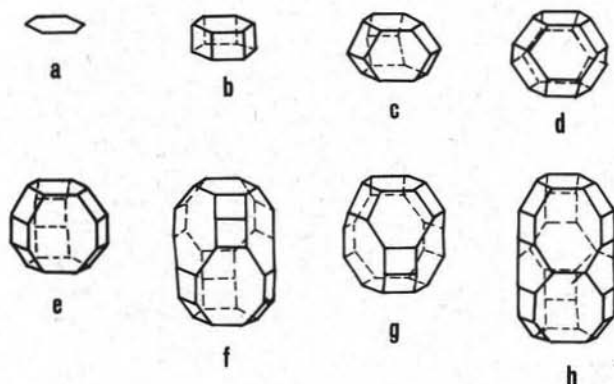


Fig. 5. — Rappresentazione schematica dei tipi di cavità più semplici presenti nelle zeoliti: a) anello esagonale semplice (qui considerato come gabbia per avere una serie completa di cavità, dalla più semplice alla più complessa). Coincide con la SBU (= Secondary Building Unit) S6R di MEIER (1968); b) doppio anello esagonale, o prisma esagonale. Coincide con la SBU D6R di MEIER (1968); c) gabbia tipo cancrinite. Coincide con la gabbia ϵ di BRECK (1970); d) gabbie tipo sodalite, o cubo ottaedro. Coincide con la gabbia β di BRECK (1970); e) gabbia tipo gmelinite; f) gabbia tipo chabasite; g) gabbia tipo levyna; h) gabbia tipo erionite.

È necessario altresì precisare che tra gabbie e canali non c'è una differenza sostanziale, in quanto l'unione delle prime dà luogo ai secondi che normalmente hanno un andamento rettilineo. Una gabbia infatti può essere definita come una porzione di canale delimitata da due strozzature la cui sezione libera è inferiore alla sezione media del canale stesso.

Per quanto riguarda la coordinazione dei cationi, nelle zeoliti naturali idrate possiamo distinguere quattro tipi diversi:

1) Il catione coordina unicamente ossigeni dell'impalcatura. È il tipo meno

frequente, essendo stato riscontrato fino ad ora solo nell'offretite (GARD and TAIT, 1972) e nella levyna (MERLINO et al., 1975). Nell'offretite due sono i cationi caratterizzati da questo tipo di coordinazione: il Ca^{++} che si trova all'interno del prisma esagonale, ma spostato dal centro, ed il K^+ che si trova esattamente al centro delle gabbie tipo cancrinite. Entrambi questi cationi sono legati solamente alla metà degli ossigeni dell'impalcatura che li circondano. Il Ca^{++} , infatti, dista alternativamente 2,51 e 3,17 Å dai 6 ossigeni dell'anello esagonale a cui è addossato; il K^+ dista 2,96 Å da 6 degli ossigeni costituenti le basi della gabbia tipo cancrinite, disposti secondo i vertici di un prisma trigonale, mentre dagli altri 6, disposti in modo analogo, ma ruotati di 60° rispetto ai primi, dista 3,33 Å. Evidentemente i cationi contenuti in queste cavità piuttosto piccole possono attirare verso di loro tre ossigeni di ciascun anello esagonale, abbassando in tal modo la simmetria da esagonale a trigonale.

TABELLA 3

Distanze T-O nelle heulanditi (l.s.)

Nome	Gruppo spaziale	Numero di ato- mi T per cella elementare		Distanze medie T-O(Å) dei tetraedri simmetricamente indipendenti. In parentesi quadra è riportato il numero delle posizioni equivalenti.									
		Si	Al										
1) Heulandite (Giebelbach, Svizzera)	Cm	27	9	1.65[4]	1.64[4]	1.66[4]	1.66[4]	1.62[4]	1.62[4]	1.66[4]	1.63[4]	1.60[4]	
2) Heulandite (Farðer)	Cm	27	9	1.63[4]	1.63[4]	1.65[4]	1.67[4]	1.65[4]	1.62[4]	1.63[4]	1.63[4]	1.63[4]	
2') idem	C2	idem		1.63[4]	1.64[4]	1.66[4]	1.67[4]	1.64[4]	1.63[4]	1.62[4]	1.64[4]	1.63[2]	
2'') idem	C2/m	idem			1.63[8]		1.66[8]		1.64[8]		1.62[8]	1.64[4]	
3) Heulandite (Islanda)	I2/m	27	9		1.63[8]		1.66[8]		1.64[8]		1.63[8]	1.65[4]	
4) Clinoptilolite (Agoura, California)	C2/m	30	6		1.63[8]		1.65[8]		1.61[8]		1.61[8]	1.62[4]	
5) Clinoptilolite (Alpe di Siusi)	C2/m	29	7		1.61[8]		1.67[8]		1.62[8]		1.62[8]	1.62[4]	

ORIGINE DEI DATI

1) MERKLE and SLAUGHTER (1968); 2) ALBERTI (1972); 3) BARTL (1973); 4-5) ALBERTI (1975 a).

Una coordinazione analoga è già stata messa in evidenza da SMITH (1962) per la chabasite disidratata, dove il calcio, che durante la disidratazione va a finire esattamente al centro del prisma esagonale, è legato solamente a 6 dei 12 ossigeni del doppio anello.

Nella levyna il catione che presenta questo tipo di coordinazione si trova lungo l'asse ternario, esattamente al centro dell'anello esagonale semplice comune a due gabbie di tipo «g». La sua è una coordinazione quasi planare, ed è legato a tutti e sei gli ossigeni dell'anello esagonale, distanti 2,59 Å.

II) Il catione coordina almeno su due lati opposti ossigeni dell'impalcatura e nelle parti rimaste libere, molecole d'acqua. È il caso tipico delle strutture relativamente compatte, caratterizzate da cavità e canali molto piccoli in cui i cationi

TABELLA 4

I cationi scambiabili nelle zeoliti naturali idrate: loro posizione e coordinazione

N. Specie	Catione(i) ritenuto(i) presente(i) nella posizione. In parentesi la percentuale di ciascuna specie, se $\neq$ da 100%	Occorrenza della cavità	Tipo di coordinazione	Tipo di coordinazione	Distanze di legame catione-ossigeno(Å)	Distanze di legame catione-H ₂ O(Å). Altre distanze riportate dall'Autore: In parentesi il fattore di occupanza (%) dell'H ₂ O, se $\neq$ da 100%	Altre distanze riportate dall'Autore: catione-ossigeno catione-H ₂ O. In parentesi il fattore di occupanza (%) dell'H ₂ O, se $\neq$ da 100%
1) Natrolite	Na	100	i	II	2.36-2.39-2.51-2.62	2.36-2.40	
2) Mesolite	Ca	100	i	II	2.50-2.51-2.51-2.52	2.28-2.35-2.40	
	Na	100	i	II	2.39-2.42-2.57-2.73	2.33-2.36	
3) Scolecite	Ca	100	i	II	2.51-2.53-2.54-2.62	2.31-2.34-2.35	
4) Thomsonite	Ca(50)Na(50)	100	i	II	2.70-2.65-2.43-2.47	2.44-2.50-2.59-2.58	
	Ca	50	i	II	2.44-2.46-2.63-2.68	2x2.34	
5) Edingtonite	Ba	100	i	II	2x2.89-2x2.96-2x3.04	2x2.81-2x2.83	
6) Epistilbite	Ca(69)Na(28)K(3)	100	i	III	2.60-2x2.60	2.31-2x2.48-2x2.61-2.77	
7) Ferrierite	Mg	100	i	IV	2x1.96-2x2.00-2x2.09	2.00	
8) Berkite	Li	100	i	III	1.95-1.97-1.97	2.45(75)-2.47-2.49(76)-2x2.90	3.10-2x3.12
9) Heulandite	Ca(66)Na(23)K(8) Ba(1)Sr(1)Mg(1)	70	i	III	2x2.65		
	idem	46	i	III	2.59-2x2.76	2x2.40-2x2.56-2.62	
10) Clinoptilolite	Ca(45)K(36)Mg(13) Na(12)Ba(2)Sr(2)	34	i	III	2x2.86	1.75(49)-2.33-2x2.54(48)-2.73(68)	2x3.12-3.39
	idem	34	i	III	2.54-2x2.78	2x2.40(91)-2.53-2x2.68(91)	
	idem	22	i	IV		2x1.79(68)-2x2.47(49)	3.15
11) Stilbite	Ca	100	i	IV		2x2.38(91)-2.38(85)-2.40-2.51-2x2.51(84)	2.70
	Na	22	i	III	2.46-2.63	2.25-2.25-2.53-3.07(91)	3.25
12) Stellerite	Ca(92)Na(4)K(4)	100	i	IV		4x2.32(20)-2x2.34(80)-2x2.39(43)-2x2.42(37)-2x2.44(45)-2x2.56(64)-4x2.54(20)	
13) Barrerite	Na(73)K(14)Ca(11) Mg(2)	72	i	IV		4x2.27(49)-2x2.30(32)-2x2.37(42)-2x2.59(50)-2x2.61(38)-2x2.99(50)	3.22(50)
	idem	61	i	IV		2x1.86(50)-2x2.40(91)-2x2.43(46)-2x2.47(20)-2x2.53(83)-4x2.66(41)	
	idem	14	i	III	2.86	1.88(50)-2.13(50)-2.18(49)-2.31(50)-2.99(32)	3.13(38)-3.27(42)
	idem	25	i	III	2.92-3.02	1.11(41)-2.21(83)-2.32(41)-2.52(50)-2.59(83)-2.86(41)	3.23(91)
	idem	25	i	II	2x2.47-2.96-2x3.01	1.12(38)-1.68(46)-2.22(46)-2.29(50)-2.50(38)-2.65(50)	
14) Brewsterite	Sr(57)Ba(29)Ca(14)	100	i	II	2x2.85-2x2.87	2.66-2.68-2.71-2x2.81	
15) Chabasite	Ca	100	f	IV		1.79-2.25-2.51-2.87	3.30
16) Offretite	K	100	c	I	6x2.96		6x3.33
	Ca	7	b	I	3x2.51		3x3.17
	Mg	82	e	IV		2x1.98(90)-3x2.08(34)-6x2.14(14)	
	Ca	39	i	IV		1.02(30)-3x2.29(58)-3x2.87(47)-2.89(30)	6x3.47(17)
17) Levynite	Ca	100	g	III	3x2.49	3x2.40	3x3.15
	Ca(46)Na(41)K(13)	28	g	IV		3x2.38-3x2.49(54)-3x2.83(73)	
	idem	27	g	III	3x3.14	3x2.25(54)-3x2.95(27)	
	idem	15	g	III	3x2.71-3x2.95	3x2.89(54)	3x3.30(27)
	idem	25	a	I	6x2.59		
18) Nazareite	K(83)Na(10)Ca(7)	50	i	II	4x2.89-2x3.06	2x1.63(50)-2x2.80(50)	
	Mg	100	e	IV		3x1.99(44)-2x2.03-6x2.08(44)	
	Ca	22	i	IV		6x2.52(23)-6x2.62(23)-3x2.78(45)	3x3.11(89)
19) Phillipsite	K	100	i	II	2x2.94-2x2.99	3.09-2x3.11-3.29	3.35-2x3.48-3.51
	Ca(81)Na(19)	41	i	III	2.51-2.58-2.60	2.20-2.30-2.47-2.63	
20) Harmotome	Ba(96)K(4)	100	i	II	2x2.90-2x3.01-3.09	2x2.83-2.86-2.89	2x3.29-3.68
	Ca	15	i	III	2.73-2.78	2.06-2.23-2.69-2.71	
21) Gismondina	Ca	92	i	III	2.45-2.55	2.17(61)-2.24-2.39(88)-2.41(95)-2.49(40)-2.62(48)	
22) Yugawaralite	Ca	100	i	III	2.45-2.49-2.55-2.56	2.41-2.44(75)-2.47(75)-2.53(75)	
23) Laumontite	Ca	90	i	III	2x2.48-2x2.50	2x2.42	
	Ca	88	i	III	2x2.45-2x2.47	2x2.35	
24) Leonhardite	Ca	100	i	III	2x2.43-2x2.44	2x2.41	

Note: *Le lettere indicano: a) Anello esagonale semplice; b) Doppio anello esagonale, o prima esagonale; c) Gabbia tipo cancrinite; d) Gabbia tipo sodalite; e) Gabbia tipo gmelinite; f) Gabbia tipo chabasite; g) Gabbia tipo levynite; h) Gabbia tipo erionite; i) Cavità più complesse delle precedenti. **I numeri romani stanno ad indicare: I) Il catione coordina solo ossigeni; II) Il catione coordina ossigeni almeno su due lati opposti, e molecole di H₂O; III) Il catione coordina ossigeni da un solo lato, e molecole di H₂O; IV) Il catione coordina solo molecole di H₂O.
Origine dei dati: 1) Meier(1960) - 2-3) Advidjaja(1972) - 4) Del Negro et al.(1975) - 5) Galli(1975b) - 6) Perrotta(1967) - 7) Vaughan(1966) - 8) Xocman et al.(1974) - 9) Alberti(1972) - 10) Alberti(1975a) - 11) Galli(1971) - 12) Galli and Alberti(1975a) - 13) Galli and Alberti(1975b) - 14) Perrotta and Smith(1964) - 15) Smith et al.(1964) - 16) Gard and Tait(1972) - 17) Merlini et al.(1975) - 18) Galli(1975a) - 19-20) Rinaldi et al.(1974) - 21) Fischer and Schramm(1971) - 22) Kerr and Williams(1969) - 23) Schramm and Fischer(1971) - 24) Bartl(1970)

si trovano esattamente al centro dello spazio vuoto. Presentano questo tipo di coordinazione oltre alle zeoliti fibrose, lo Sr^{++} nella brewsterite (PERROTTA and SMITH, 1964), il K^+ nella phillipsite ed il Ba^{++} nell'harmotomo (RINALDI et al., 1974).

III) Il catione è legato agli ossigeni dell'impalcatura da un lato solamente, mentre in tutta la parte di superficie rimasta libera questi cationi sono « aggrappati » alle pareti delle cavità. È il tipo di coordinazione più frequente, ed è proprio dei cationi che stanno nelle grosse cavità di tipo « i ».

IV) Il catione è completamente circondato da molecole d'acqua che lo isolano dal contatto diretto con gli ossigeni dell'impalcatura. Coordinazioni di questo tipo sono state descritte per la chabasite (SMITH et al., 1964), la stilbite (GALLI, 1971), la ferrierite (VAUGHAN, 1966), l'offretite (GARD and TAIT, 1972), la stellerite (GALLI and ALBERTI, 1975 a), la barrerite (GALLI and ALBERTI, 1975 b), la levyna (MERLINO et al., 1975) e la mazzite (GALLI, 1975 a). Si noti che questo tipo di coordinazione è il solo sino ad ora segnalato per il Mg^{++} , e ciò in ovvio accordo con le sue particolari caratteristiche chimiche rispetto a quelle degli altri ioni scambiabili.

I dati relativi alla posizione ed alla coordinazione dei cationi scambiabili di alcune zeoliti naturali sono stati riassunti in Tabella 4. Da questo elenco mancano i valori della faujasite perchè già ampiamente commentati sia da SMITH (1971) sia da BRECK (1974).

Dall'esame di questa tabella si nota come in alcuni casi sia molto difficile stabilire con precisione la coordinazione dei cationi, in quanto la distribuzione quasi continua delle distanze catione-ossigeno e catione-acqua non permette di distinguere chiaramente quali siano gli atomi legati e quali no. Se molte distanze di legame sono considerevolmente più lunghe dei valori prevedibili, altre sono notevolmente più corte; quest'ultima condizione può essere facilmente spiegata tenendo presente l'occupanza statistica o delle posizioni occupate dai cationi o di quelle occupate dall'acqua. Il Mg^{++} è il solo catione circondato da un poliedro di coordinazione molto regolare.

Al termine di questo lavoro desidero ringraziare il Prof. GOTTARDI per i suggerimenti fornitimi durante la stesura e per la lettura critica del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- ADIWIDJAJA G. (1972) - *Strukturbeziehungen in der Natrolithgruppe und das Entwässerungsverhalten des Skolezits*. Doktor. Dissert., Hamburg Univ., Germania.
- ALBERTI A. (1972) - *On the crystal structure of the zeolite heulandite*. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 18, 129-146.
- ALBERTI A. (1975 a) - *The crystal structure of two clinoptilolites*. *TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt.*, 22, 25-37.
- ALBERTI A. (1975 b) - *Sodium-rich dachiardite from Alpe di Siusi, Italy*. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 49, 63-66.
- ALBERTI A. and GOTTARDI G. (1975) - *Possible structures in fibrous zeolites* (In corso di stampa).

- ALIETTI A. (1972) - *Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites*. Amer. Mineral., 57, 1448-1462.
- ALIETTI A., PASSAGLIA E. and SCAINI G. (1967) - *A new occurrence of ferrierite*. Amer. Mineral., 52, 1562-1563.
- AMES Jr. L. L. (1966) - *Cation exchange properties of wairakite and analcime*. Amer. Mineral., 51, 903-909.
- BARTL H. (1970) - *Strukturverfeinerung von Leonhardt $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mittels Neutronenbeugung*. Neues Jb. Min. Mh., 1970, 298-310.
- BARTL H. (1973) - *Neutronenbeugungsuntersuchung des Zeolithes Heulandit, $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* . Z. Kristallogr., 137, 440-441.
- BOLES J. R. (1972) - *Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites*. Amer. Mineral., 57, 1463-1493.
- BRECK D. W. (1971) - *Recent advances in zeolite science*. «Molecular Sieves Zeolites», Advan. Chem. Ser., 101, American Chemical Society, Washington, D.C., 1-18.
- BRECK D. W. (1974) - *Zeolite molecular sieves*. John Wiley and Sons, New York.
- ČERNÝ P. and POVONDRA P. (1965) - *Harmotome from desilicated pegmatites at Hrubšice, Western Moravia*. Acta Univ. Carolinae-Geol., No. 1, 31-43.
- CRONSTEDT A. F. (1756) - *Rön och beskrifning om en obekant barg art, som kallas zeolites*. Kongl. Vetenskaps Academics Handlingar, 17, 120-123.
- DAL NEGRO A., ROSSI G., TAZZOLI V. and SABELLI C. (1975) - *The crystal structure of thomsonite*. (Pronto per la stampa).
- DAMOUR A. (1857) - *Recherches sur les propriétés hygroscopiques des minéraux de la famille des zéolites*. Compt. Rend. Acad. Sci., 44, 975-980.
- DEER W. A., HOWIE R. A. and ZUSSMAN J. (1965) - *Roch forming minerals*. Vol. 4. Framework silicates. Longmans, London.
- EBERLEIN G. D., ERD R. C., WEBER F. and BEATTY L. B. (1971) - *New occurrence of yugawaralite from the Chena Hot Springs area, Alaska*. Amer. Mineral., 56, 1699-1717.
- EICHHORN N. (1858) - *Ueber die Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Silikat*. Poggendorff Annalen der Physik, 105, 126-133.
- FISCHER K. (1965) - *Röntgenographische Unterscheidung von Silizium- und Aluminium-Punktlagen durch Verfeinerung des atomaren Streuvermögens*. TMPM Tschermaks Min. Petr. Mitt., 10, 203-208.
- FISCHER K. and SCHRAMM V. (1971) - *Crystal structure of gismondite, a detailed refinement*. Advan. Chem. Ser., 101, 250-258.
- FOSTER M. D. (1965 a) - *Studies on the zeolites. Composition of the zeolites of the natrolite group*. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 504-D.
- FOSTER M. D. (1965 b) - *Studies of the zeolites. Compositional relations among thomsonites gonnardites and natrolites*. U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 504-E.
- GALLI E. (1971) - *Refinement of the crystal structure of stilbites*. Acta Cryst., B27, 833-841.
- GALLI E. (1975 a) - *Crystal structure refinement of mazzite*. (Pronto per la stampa).
- GALLI E. (1975 b) - *Crystal structure refinement of edingtonite*. (Pronto per la stampa).
- GALLI E. and ALBERTI A. (1975 a) - *The crystal structure of stellerite*. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristall. (In corso di stampa).
- GALLI E. and ALBERTI A. (1975 b) - *The crystal structure of barrerite*. (Pronto per la stampa).
- GALLI E. and LOSCHI GHITTONI A. G. (1972) - *The crystal chemistry of phillipsites*. Amer. Mineral., 57, 1125-1145.
- GALLI E. and PASSAGLIA E. (1973) - *Stellerite from Villanova Monteleone, Sardinia*. Lithos, 6, 83-90.

- GALLI E. and RINALDI R. (1974) - *The crystal chemistry of epistilbites*. Amer. Mineral., 59, 1055-1061.
- GARD J. A. and TAIT J. M. (1972) - *The crystal structure of the zeolite offretite*, $K_{1.1}Ca_{1.1}Mg_{0.7}[Si_{12.8}Al_{3.2}O_{30}] \cdot 15.2H_2O$. Acta Cryst., B28, 825-834.
- GORDON E. K., SAMSON S. and KAMB W. B. (1966) - *Crystal structure of the zeolite paulingite*. Science, 154, 1004-1007.
- GOTTARDI G. (1960) - *Sul dimorfismo mordenite-dachiardite*. Periodico Mineral., 29, 183-191.
- GOTTARDI G. (1972) - *Fortschritte auf dem Gebiet der Kristallographie und Kristallchemie der Zeolithe*. Fortschr. Miner., 49, 13-30.
- GOTTARDI G. and ALBERTI A. (1974) - *Domain structure in garronite: a hypothesis*. Mineral. Mag., 39, 898-899.
- HARADA K., NAGASHIMA K. and SAKURAI K. (1969) - *Chemical composition and optical properties of yugawaralite from the type locality*. Amer. Mineral., 54, 306-309.
- HEY M. H. (1932) - *Studies on the zeolites. Part II. Thomsonite (including faroelite) and gonnardite*. Mineral. Mag., 23, 51-125.
- JONES J. B. (1968) - *Al-O and Si-O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures*. Acta Cryst., B24, 355-358.
- KERR I. S. and WILLIAMS D. J. (1969) - *The crystal structure of yugawaralite*. Acta Cryst., B25, 1183-1190.
- KHOMYAKOV A. P., KATAYEVA Z. T., KUROVA T. A., RUDNITSKAIA YE[E.]S. and SMOL'YANINOVA N. N. (1970) - *First find of brewsterite in the U.S.S.R.* Dokl. Akad. Sci. U.S.S.R., Earth Sci. Sect., 190, 146-149.
- KLEE W. E. (1974) - *Al/Si distribution in tectosilicates: A graph-theoretical approach*. Z. Kristallogr., 140, 154-162.
- KOCMAN V., GAIT R. I. and RUCKLIDGE J. (1974) - *The crystal structure of Bikitaite*, $Li[AlSi_2O_6] \cdot H_2O$. Amer. Mineral., 59, 71-78.
- KOSTOV I. (1962) - *The zeolites in Bulgaria: analcime, chabazite, harmotomo*. Ann. Univ. Sofia, Fac. Biol. Géol. Géogr., 55 (2), 159-174.
- KROGH ANDERSEN E., DANØ M. and PETERSEN O. V. (1969) - *A tetragonal natrolite*. Medd. Grønland, 181, No. 10, 1-19.
- LIVERSIDGE A. (1888) - *The minerals of New South Wales*, 188-190.
- LOEWENSTEIN W. (1954) - *The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates*. Amer. Mineral., 39, 92-96.
- MAZZI F., GALLI E. and GOTTARDI G. (1975) - *The crystal structure of tetragonal leucite*. Amer. Mineral. (In corso di stampa).
- MEIER W. M. (1960) - *The crystal structure of natrolite*. Z. Kristallogr., 113, 430-444.
- MEIER W. M. (1968) - *Zeolite structure*. «Molecular Sieves», Society of Chemical Industry, London, 10-27.
- MEIER W. M. and VILLIGER H. (1969) - *Die Methode der Abstandsverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerüststrukturen*. Z. Kristallogr., 129, 411-423.
- MERKLE A. B. and SLAUGHTER M. (1968) - *Determination and refinement of the structure of heulandite*. Amer. Mineral., 53, 1120-1138.
- MERLINO S., GALLI E. and ALBERTI A. (1975) - *The crystal structure of levyne*. Tmpm Tschermaks Min. Petr. Mitt., 22, 117-129.
- MILLER B. E. and GHENT E. D. (1973) - *Laumontite and barian-strontian heulandite from the Blairmore Group (Cretaceous), Alberta*. Canadian Mineral., 12, 188-192.
- NOVAK F. (1970) - *Some new data for edingtonite*. Acta Univ. Carolinae-Geol., No. 4, 237-251.
- NIGGLI P., KOENIGSBERGER J., PARKER R. L. et Alii (1940) - *Die Mineralien der Schweizeralpen; Band II*. B. Wepf and Co., Verlag, Basel.

- PASSAGLIA E. (1970) - *The crystal chemistry of chabazites*. Amer. Mineral., 55, 1278-1301.
- PASSAGLIA E. (1975) - *The crystal chemistry of mordenites*. Contr. Mineral. Petrol., 50, 65-77.
- PASSAGLIA E., GALLI E. and RINALDI R. (1974) - *Levyne and erionite from Sardinia, Italy*. Contr. Mineral. Petrol., 43, 253-259.
- PASSAGLIA E. and PONGILUPPI D. (1974) - *Sodian stellerite from Capo Pula, Sardegna*. Lithos, 7, 69-73.
- PERROTTA A. J. (1967) - *The crystal structure of epistilbite*. Mineral. Mag., 36, 480-490.
- PERROTTA A. J. and SMITH J. V. (1964) - *The crystal structure of brewsterite, (Sr, Ba, Ca) (Al₂Si₆O₁₀)·5H₂O*. Acta Cryst., 17, 857-862.
- RINALDI R. (1975) - *Crystal chemistry and structural epitaxy of offretite-erionite at Sasbach, Kaiserstuhl*. (In preparazione).
- RINALDI R., PLUTH J. J. and SMITH J. V. (1974) - *Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite and harmotome*. Acta Cryst., B30, 2426-2433.
- RINALDI R., PLUTH J. J. and SMITH J. V. (1975) - *Crystal structure of Mazzite dehydrated at 600° C*. Acta Cryst., B31, 1603-1608.
- RINALDI R., SMITH J. V. and JUNG G. (1975) - *Chemistry and paragenesis of faujasite, phillipsite and offretite from Sasbach, Kaiserstuhl, Germany*. Neues Jb. Min. Abh. (In corso di stampa).
- SAHA P. (1959) - *Geochemical and X-ray investigation of natural and synthetic analcites*. Amer. Mineral., 44, 300-313.
- SCHRAMM V. and FISCHER K. F. (1971) - *Refinement of the crystal structure of laumontite*. Advan. Chem. Ser., 101, 259-278.
- SHEPPARD R. A. and GUDE A. J. (1969) - *Chemical composition and physical properties of the related zeolites offretite and erionite*. Amer. Mineral., 54, 875-886.
- SMITH J. V. (1962) - *Crystal structure with a chabazite framework. I. Dehydrated Ca-chabazite*. Acta Cryst., 15, 835-845.
- SMITH J. V. (1971) - *Faujasite-type structures: aluminosilicate framework: positions of cations and molecules: nomenclature*. Advan. Chem. Ser., 101, 171-200.
- SMITH J. V., KNOWLES C. R. and RINALDI F. (1964) - *The crystal structure with chabazite framework. III. Hydrated Ca-chabazite at +20 and -150° C*. Acta Cryst., 17, 374-384.
- STEINER A. (1955) - *Wairakite, the calcium analogue of analcime, a new zeolite mineral*. Mineral. Mag., 30, 691-698.
- VAUGHAN P. A. (1966) - *The crystal structure of the zeolite ferrierite*. Acta Cryst., 21, 983-990.
- WALKER G. P. L. (1962 a) - *Low-potash gismondine from Ireland and Iceland*. Mineral. Mag., 33, 187-201.
- WALKER G. P. L. (1962 b) - *Garronite, a new zeolite, from Ireland and Iceland*. Mineral. Mag., 33, 173-186.
- WISE W. S., NOKLEBERG W. J. and KOKINOS M. (1969) - *Clinoptilolite and ferrierite from Agoura, California*. Amer. Mineral., 54, 887-895.