

d) attribuzione della corretta simmetria ai gruppi ossalici presenti.

Il confronto fra le due strutture ha permesso di evidenziare:

- a) la natura delle analogie reticolari esistenti fra i due minerali ( $a_{\text{wedd}} \approx 2 a_{\text{whew}}$ ;  $c_{\text{wedd}} \approx 1/2 b_{\text{whew}}$ ) che nascono dal ripetersi, lungo gli assi interessati, di analoghe sequenze di atomi di calcio alternati a gruppi ossalici o a molecole d'acqua;
- b) le somiglianze nella disposizione (antiprismi quadrati distorti) e tuttavia la differente provenienza degli otto ossigeni nei poliedri di coordinazione del calcio: essi appartengono infatti a cinque gruppi ossalici e a due molecole d'acqua nella whewellite, a quattro gruppi ossalici e a due molecole d'acqua nella weddellite, in accordo con l'ipotesi, in corso di verifica sperimentale, che la weddellite rappresenti il primo stadio sempre metastabile, nel processo di formazione di questi sali dalle soluzioni acquose per graduale sostituzione dei gruppi ossalici alle molecole d'acqua di solvatazione dello ione calcio.

(Il lavoro originale verrà pubblicato su «The American Mineralogist»).

\* C.N.R. - Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale, Via Bassi 4, 27100 Pavia.

### UNGARETTI L.\*, OBERTI R.\*, ROSSI G.\* - *Variazioni cristallografiche indotte dal riscaldamento a 650° C su una riebeckite metamorfica.*

È stata effettuata, mediante diffrazione a cristallo singolo, una completa caratterizzazione cristallografica di una riebeckite metamorfica ottenendo i seguenti risultati:  $a = 9,680$ ,  $b = 17,956$ ,  $c = 5,324$  Å;  $\beta = 103,6^\circ$ , gruppo spaziale  $C2/m$ ; formula unitaria =  $\square \text{Li}_{0,04}\text{Na}_{1,96}\text{Mg}_{1,21}\text{Fe}_{1,79}^{2+}\text{Fe}_{1,54}^{3+}\text{Al}_{0,46}\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ; indice di disaccordo finale  $R = 0,031$ .

Lo stesso cristallo usato per la raccolta dei dati di diffrazione è stato quindi riscaldato a 650° C in muffola per 4 giorni. Dopo il trattamento termico il cristallo è stato nuovamente montato al diffrattometro per la raccolta dei dati di diffrazione. La cella elementare della fase riscaldata ( $a = 9,619$ ,  $b = 17,821$ ,  $c = 5,527$  Å;  $\beta = 103,6^\circ$ ) ha mostrato una contrazione di 20,7 Å<sup>3</sup> rispetto a quella della riebeckite naturale.

Il raffinamento cristallografico (indice di disaccordo finale  $R = 0,028$ ) ha mostrato piccole variazioni geometrico-strutturali nella porzione tetraedrica, ma notevoli variazioni cristallografiche al di fuori di questa. In particolare sono stati osservati: una notevole perdita di idrogeno, una conseguente ossidazione del ferro bivalente, un completo riordinamento dei cationi ottaedrici, un parziale riempimento del sito vacante da parte del sodio con conseguente parziale vacanza del sito M(4).

Il differente ordinamento dei cationi non tetraedrici nella fase trattata termicamente può essere spiegato in termini di esigenze di bilancio locale delle cariche. Infatti l'ossidazione del ferro bivalente, che occupava nella riebeckite naturale i siti ottaedrici M(1) ed M(3), determina un eccesso di carica positiva su alcuni degli ossigeni che stanno ai vertici dei due ottaedri; il riordinamento dei cationi e la notevole variazione di alcune distanze di legame ottaedriche consentono di ripristinare il bilancio locale delle cariche.

(Il lavoro originale verrà stampato su «The American Mineralogist»).

\* Centro di studio per la Cristallografia Strutturale, Via Bassi 4, 27100 Pavia.