

GRAMACCIOLI C.M.*, LIBORIO G.**, MOTTANA A.***, PILATI T.****, GRIF-FIN W.***** - *Struttura di un trisilicoarseniato di manganese $Mn_4Si_3AsO_{12}(OH)$.*

La struttura (R finale = 4,9 % su 1777 riflessi indipendenti) di un minerale giallo-arancio, monoclinico $P2_1/n$, con $a = 6,66$, $b = 19,92$, $c = 7,67$ Å, $\beta = 95,7^\circ$, $Z = 4$, contenente manganese, silicio ed arsenico, osservato recentemente nella miniera di Molinello presso Chiavari (Liguria), ha rivelato la presenza di un nuovo ione $[Si_3AsO_{12}(OH)]^{8-}$. Questo ione è costituito da quattro tetraedri legati a catena, e può essere ritenuto come un'estensione dello ione trisilicato $[Si_3O_{10}]^{8-}$, già raro in natura. In questo minerale, per cui è stato proposto il nome di *tiragalloite*, gli anioni sono collegati l'un l'altro da legami ad idrogeno: le distanze di legame Si-O, As-O e Si-OH sono in perfetto accordo con quanto si osserva nei soro- e trisilicati. I poliedri di coordinazione del manganese sono pure tutti nella norma, e si osserva qualche rassomiglianza strutturale con l'ardenite $Mn_2(Mn, Ca)_2(AlOH)_4 \cdot (Mg, Al, Fe)OH \cdot \frac{1}{2} (As, V)_2O_4Si_3O_{10}(SiO_4)_2$, dove tuttavia il tetraedro AsO_4 è isolato e non unito al gruppo trisilicato.

La presenza dello ione arsenotrisilicato, che è il primo caso riscontrato in natura in cui esistono tetraedri AsO_4 non isolati, è probabilmente legata a condizioni eccezionalmente sfavorevoli alla idrolisi, quali la presenza di soluzioni concentrate e temperature relativamente basse. Un'ulteriore somiglianza con l'ardenite è stata fornita, indipendentemente, dall'analisi di una serie di campioni, che ha rivelato la presenza di quantità variabili di vanadio che possono sostituire parzialmente l'arsenico, inoltre almeno di un'altra nuova fase della probabile composizione $Mn_8Si_7(V, As)_2O_{24}(OH)$. Questa fase, tensità degli effetti di diffrazione dei raggi X e successivo raffinamento cristallografico, che non è miscibile con la precedente, suggerisce l'esistenza di tutta una serie di nuovi minerali di questo tipo.

Il lavoro originale verrà stampato su « American Mineralogist ».

* Istituto di Chim. fisica dell'Università di Milano. ** Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano. *** Istituto di Mineralogia dell'Università di Roma. **** Università di Oslo.

MAZZI F.*, ROSSI G.*, UNGARETTI L.* - *La diffrazione a cristallo singolo come tecnica analitica nel campo dei minerali.*

In seguito ai più recenti sviluppi nel campo della diffrazione a cristallo singolo, è ormai possibile effettuare con rapidità e sufficiente accuratezza una serie di determinazioni analitiche che possono essere, per comodità di esposizione, suddivise in due categorie:

A) Determinazioni collegate all'aspetto geometrico della diffrazione dei raggi X: misura di parametri di cella, determinazione del gruppo spaziale, accertamento di inhomogeneità, essoluzioni submicroscopiche, geminazioni etc.. Tali determinazioni sono utili non solo per il riconoscimento delle specie minerali in esame, ma sono anche sfruttabili, entro limiti che verranno illustrati, per acquisire informazioni sulla loro composizione chimica. Alcune di queste determinazioni sono direttamente collegabili alle proprietà fisiche delle sostanze cristalline esaminate: ad es. verrà illustrata la correlazione tra geminazione e proprietà meccaniche nel corindone.

B) Determinazioni collegate con l'aspetto fisico della diffrazione: misura dell'in-

Questo tipo di determinazione consente di ottenere, specie se associato all'aspetto geometrico della diffrazione, la composizione cristallografica dei minerali. Questo è un dato molto più ricco di informazioni rispetto alla semplice conoscenza della composizione chimica ottenibile con altre tecniche analitiche. Inoltre, quando sia stato studiato, con il raffinamento cristallografico, un sufficiente numero di strutture di minerali appartenenti alla stessa serie isomorfa, è possibile ricavare la composizione cristallografica di qualunque altro termine della serie in esame dalla misura delle intensità di pochi riflessi opportunamente selezionati, senza più ricorrere al raffinamento cristallografico.

Verranno illustrati esempi di applicazione della diffrattometria a cristallo singolo all'analisi dei minerali relativamente sia alle determinazioni di tipo A sia a quelle di tipo B, con ampi riferimenti ai tempi e ai costi di esecuzione, alle possibilità di applicazione e ai limiti di impiego.

Il lavoro originale verrà stampato su «Physics and Chemistry of Minerals».

* C.N.R. - Centro di Studio per la Cristallografia Strutturale e Istituto di Mineralogia, Pavia.

MENCHETTI S.*, SABELLI C.* - *La struttura cristallina di $Sb_4O_4(OH)_2SO_4$, minerale di antimonio trovato a Pereta, Grosseto.*

La specie in oggetto, solfato basico di antimonio che corrisponde alla composizione in ossidi $2Sb_2O_3 \cdot SO_3 \cdot H_2O$, è stata ritrovata a Pereta (Gr) sotto forma di ciuffi di aghetti incolori o gialli, di lucentezza vitrea, impiantati sia su cristalli di stibina, sia sulla matrice quarzosa portante la stibina stessa. I cristalli, allungati secondo [100] hanno un aspetto simile a quello dell'onoratoite, ma rappresentano chiaramente una specie del tutto diversa, sia nella composizione chimica sia nel diffrattogramma di polvere e quindi nella struttura cristallina.

La simmetria è rombica piramidale, gruppo spaziale $Pca2_1$, con $a = 5,766(1)$, $b = 11,274(2)$, $c = 14,887(2)$ Å. Le intensità dei riflessi sono state raccolte con un diffrattometro a 4 cerchi. La struttura è stata risolta in base alla Patterson e ai metodi diretti ed è stata raffinata fino ad un R di 0,046 per circa 1500 riflessi. È attualmente in corso un ulteriore raffinamento al fine della localizzazione degli atomi di idrogeno.

I quattro atomi indipendenti di antimonio coordinano ciascuno 4 atomi di ossigeno con distanze variabili da 1,93 a 2,52 Å. Due atomi appartengono ai due gruppi ossidrilici presenti nella formula. Dalla letteratura è noto che, tenendo conto anche del doppietto solitario dell'antimonio, i poliedri $Sb^{III}-O$ più comuni possono essere schematizzati come una bipiramide trigonale o come un tetraedro, con il doppietto occupante in ambedue i casi uno dei vertici. I poliedri di coordinazione della struttura in esame hanno un carattere intermedio fra questi due tipi limite e sono strettamente legati l'un l'altro per mezzo di spigoli in modo da formare strati. Tali strati, paralleli a (001), sono tenuti insieme tramite i tetraedri SO_4 che partecipano due dei quattro vertici con altrettanti poliedri di antimonio. Ulteriori collegamenti sono probabilmente realizzati tramite legami idrogeno.

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

Nota aggiunta — Questo minerale è quasi sicuramente da identificare con la klebelsbergite, la cui descrizione completa è in corso di stampa da parte di studiosi americani dello Smithsonian Institution, con i quali abbiamo avuto recentemente uno scambio di informazioni.

* Istituto di Mineralogia, Petrologia e Geochimica, C.N.R., Firenze.