

Conclusioni.

L'insieme dei fatti ora esposti ha condotto gli scriventi ad ammettere che le mineralizzazioni incontrate dai numerosi sondaggi e lavori minerari sino ad oggi affettuati al M. Argentario siano del tipo « legato agli strati », con caratteristiche geochemiche variabili nello spazio e nel tempo in rapporto con l'evoluzione dell'ambiente paleogeografico e delle caratteristiche deposizionali della serie sedimentaria incassante, ed in parte (orizzonte profondo a pirite e magnetite) sottoposte ad un processo di trasformazione termometamorfica di collocazione cronologica nettamente più recente. Questa interpretazione suggerisce la possibilità che una ricerca mineraria rivolta alla definizione di altre aree della Toscana con caratteristiche analoghe dai punti di vista geologico-stratigrafico, paleogeografico e geochemico, possa condurre al ritrovamento di giacimenti metalliferi economicamente coltivabili in condizioni logisticamente più favorevoli.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI ESSENZIALI

- ARISI ROTA F. & VIGHI L. (1972) - *Le mineralizzazioni a pirite ed a solfuri misti della Toscana meridionale*. Rendic. Soc. It. Miner. Petrol., 27 (Fasc. Spec.), 368-423.
- LAZZAROTTO A., MAZZANTI R. & MAZZONCINI F. (1964) - *Geologia del Promontorio Argentario (Grosseto) e del Promontorio del Franco (Isola del Giglio - Grosseto)*. Boll. Soc. Geol. It., 83, 2, 1-124, 48 figg., 9 tab., 1 carta geologica al 25.000.
- OLIVERO S. (1965) - *Su alcune caratteristiche di composizione e struttura della mineralizzazione profonda del giacimento di Monte Argentario (Provincia di Grosseto)*. Symposium A.M.S., Cagliari-Iglesias, 481-493.

(Il lavoro dettagliato verrà pubblicato nel Volume XXXI° delle Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova).

CATTI M., FERRARIS G., FRANCHINI-ANGELA M.: *Legame idrogeno nello stato cristallino. Struttura cristallina di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$* .

Nell'ambito di un programma di ricerche sul legame idrogeno nello stato cristallino sono state risolte le strutture di $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, che cristallizza nel gruppo spaziale Pbcn con $Z = 8$ e cella elementare

$$a = 16,857 \quad b = 10,356 \quad c = 6,603 \text{ \AA}$$

e di $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ il quale cristallizza nel gruppo spaziale $\text{Pna}2_1$ con $Z = 4$ e la seguente cella elementare

$$a = 7,613 \quad b = 7,903 \quad c = 7,380 \text{ \AA}.$$

Con un diffrattometro Philips (Università di Pavia) sono stati raccolti circa 1680 e 690 riflessi per il composto monoacido e biacido rispettivamente ($\text{MoK}\alpha$, integrazione ω). Entrambe le strutture sono state risolte mediante metodi diretti (MULTAN) ed affinate con il metodo dei minimi quadrati.

Gli atomi di idrogeno acido partecipano a legami idrogeno asimmetrici che sono medio-corti nel fosfato biacido e medi nel fosfato monoacido; la molecola di H_2O del primo composto è impegnata in legami idrogeno biforcuti piuttosto deboli.

Nel secondo composto invece le molecole di H_2O donano legami idrogeno medio-forti, ma solo una di esse ha un intorno nettamente tetraedrico; l'altra è coordinata da due atomi di sodio, secondo distanze normali, più un terzo a circa 3.18 Å. Questo è una conseguenza della situazione peculiare mostrata dai due atomi di sodio indipendenti: essi hanno infatti numero di coordinazione (6+1) e (5+1), intendendo con ciò che un settimo ed un sesto ossigeno hanno distanze $\text{Na}-\text{O} > 3 \text{ \AA}$; il basso rapporto stechiometrico O/Na fa sì che i poliedri di coordinazione di Na abbiano lati in comune sia tra loro che con il tetraedro del fosforo. Nel fosfato biacido, infine, il sodio presenta una coordinazione ottaedrica ragionevolmente distorta.

(Il lavoro originale sarà pubblicato su «Acta Crystallographica»).

CATTI M., FERRARIS G., FRANCHINI-ANGELA M.: *Legame idrogeno nello stato cristallino. Struttura cristallina e pseudosimmetria di $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Matteuccite).*

La matteuccite è stata descritta nel 1952 da Carobbi e Cipriani quale prodotto delle fumarole vesuviane. Uno studio cristallografico-strutturale, eseguito su materiale sintetico nell'ambito di ricerche sul legame idrogeno, ha permesso di stabilire che la matteuccite cristallizza nel gruppo spaziale Cc con quattro molecole nella seguente cella elementare:

$$a = 7,815 \quad b = 7,819 \quad c = 8,022 \text{ \AA} \quad \beta = 117^\circ 29'.$$

Il reticolo ha una geometria pseudo-esagonale e, pertanto, sono presenti altre due celle (Ia e Cc) con parametri assai vicini a quelli della cella adottata. Su un diffrattometro Philips (Università di Pavia) sono stati raccolti circa 600 riflessi indipendenti ($\text{MoK}\alpha$, integrazione $\omega-2\theta$) i quali sono stati