

RENATA CASTRIGNANO - ELENA VITTANI *

SINTESI E PROPRIETÀ DI PIROSSENI DIOPSIDICI CONTENENTI NICHELIO **

RIASSUNTO. — Questo studio prende in esame gli effetti causati dall'ingresso del Ni al posto del Mg nei pirosseni monoclini. A tale scopo sono state sintetizzate sette composizioni intermedie della serie $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Ni})\text{Si}_2\text{O}_6$ ed i due termini estremi diopside e suo equivalente di nichelio alla pressione del vapor d'acqua di 1 kbar e alle temperature di 600°-700° C.

L'analisi dei dati ha evidenziato una variazione continua dei parametri della cella elementare: mentre β rimane pressochè costante, a_0 , b_0 , c_0 decrescono in modo tale da provocare una diminuzione del volume secondo un andamento rettilineo. Non è presente eccesso di volume per mescolamento alle temperature di 600°-700° C.

L'interpretazione dei dati si basa sulle più recenti determinazioni dei valori dei raggi ionici secondo cui lo ione Ni^{2+} è più piccolo dello ione Mg^{2+} e non sull'effetto prodotto da un metallo di transizione sul campo cristallino.

ABSTRACT. — In order to study the effect of Ni substituting for Mg in clinopyroxenes, seven intermediate members of the isomorphous series $\text{Ca}(\text{Mg},\text{Ni})\text{Si}_2\text{O}_6$ as well as the end members diopside and niopside have been crystallized from gels at a total pressure of 1 kbar $\text{P}(\text{H}_2\text{O})$ and at temperatures 600°-700° C. A continuous variation of the cell parameters has been found, where as β remains almost constant, a_0 , b_0 , c_0 decrease slightly in such a way as to produce a constant and regular decrease of the volume. No excess volume of mixing is present either at 600° C or 700° C.

The observed data are interpreted assuming that the ionic radius of Ni is smaller than that of Mg, in agreement with the most recent determinations, and not according to the crystal field effect of a transition element.

Introduzione

Questo lavoro presenta i risultati dello studio delle costanti della cella elementare di pirosseni sintetici di composizione compresa fra i termini puri $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (diopside) e $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ (equivalente nichelifero del diopside). Si tratta quindi di uno studio della influenza che l'introduzione di nichelio in una cella elementare ha sopra le dimensioni di questa. Il lavoro rientra in uno studio più generale della vicarianza dei metalli di transizione con il Mg nei pirosseni monoclini.

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica, Università di Milano.

** Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R. CT 75.00679.05.

Lavori precedenti

Questo sistema era stato in precedenza studiato da L. GJESSING (1941) che per primo ha sintetizzato il diopside di nichelio in laboratorio alla pressione di 1 atmosfera.

G. M. BIGGAR (1969), sempre alla pressione di 1 atmosfera, ha studiato il sistema CaO-NiO-SiO_2 , valutando il punto di fusione della composizione $\text{CaNiSi}_2\text{O}_6$ a 1340°C : a tale composizione diede il nome di *niopside*, ritenendolo una molecola ipotetica presente in molti pirosseni. Per comodità, da allora tutti gli Autori hanno usato il nome, anche se esso non soddisfa alle regole I.M.A., trattandosi di un composto sintetico; il nome sarà usato anche in questo lavoro nel senso di « *equivalente di nichelio del diopside* », sempre per ragioni di comodità e scorrevolezza d'espressione, restando inteso che non si vuole in alcun modo considerarlo un termine mineralogico legittimo.

W. B. WHITE, G. J. MCCARTHY e B. E. SCHEETZ (1971) hanno sintetizzato termini intermedi della serie per studiare le caratteristiche dello spettro di assorbimento ottico.

Del 1973 è lo studio sulla stabilità del niopside ad alta pressione (10-40 kbar) effettuato per via secca da B. B. HIGGINS e M. C. GILBERT.

Metodi sperimentali

Sono state preparate composizioni ad intervalli di 10 % parti di Ni per 100 parti di Mg (tranne le composizioni 40 % e 60 %) tra i due termini estremi.

Il metodo seguito per la preparazione di una polvere omogenea e reattiva di determinata composizione è quello di D. L. HAMILTON e C. M. B. HENDERSON (1968) per ottenerla sotto forma di gelo e quello di B. B. HIGGINS e M. C. GILBERT sotto forma di miscugli (mix).

I reagenti usati per i geli sono:

SiO_2 : tetraetilortosilicato (TEOS), $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SiO}_4$, purezza maggiore del 99 %, BDH, Laboratory Reagent.

MgO : trucioli di Mg metallico, Specpur, Johnson-Matthey, England.

NiO : sferette di Ni metallico, purezza maggiore del 99,7 %, Merck, n. 6701.

CaO : polvere di CaCO_3 « urtite », Merck, n. 3629154.

I geli sono incolori per composizioni vicine al termine magnesiaco, verdi via via sempre più scuri quanto più si aggiunge il Ni.

I reagenti usati per i miscugli sono:

SiO_2 : Koch & Light Laboratories, Colnbrook, England (cristobalite ottenuta da « silica gel » cristallizzata a 1400°C per 18 ore in aria).

MgO : ossido di Mg in polvere, Analar n. 730214.

NiO : ossido di Ni in polvere, BDH, n. 0948440.

CaO : CaCO_3 « urtite » in polvere, Merck, n. 3629154.

Apparato

Tutti gli esperimenti di sintesi sono stati eseguiti mediante l'autoclave di Tuttle a chiusura fredda (O.F. TUTTLE, 1949) usando capsule d'oro saldate alla fiamma ossidrica o alla saldatrice ad arco.

Gli esperimenti di sintesi descritti in questo lavoro sono stati condotti in presenza di acqua in eccesso, per un periodo variabile da 168 ore a 960 ore, a temperatura di 600°-700° C e sotto pressione costante di un kbar di vapor di acqua in eccesso (10 % in peso).

Le misure della temperatura sono state fatte mediante una termocoppia in cromel-alumel collegata ad un registratore su cui viene segnato un tracciato continuo dell'andamento e controllata di tanto in tanto con un potenziometro. Il margine di errore della temperatura è di $\pm 5.7^\circ$ C.

Il valore della pressione è stato misurato per mezzo di un manometro Bourdon il cui margine di errore è di $\pm 5\%$.

Metodo ai raggi X

Per l'analisi della polvere sintetizzata è stato usato un diffrattometro autofocalizzante Philips, con radiazione di Cu filtrata da Ni. Le celle sono state ricalcolate da diffrattogrammi ottenuti aggiungendo come standard interno Si metallico, ed eseguiti con velocità di avanzamento del goniometro $\frac{1}{4}^\circ 2\theta \text{min}^{-1}$, velocità di avanzamento della carta di 300 mm all'ora, e con le condizioni di eccitazione e amplificazione necessarie ad ottenere il massimo sviluppo dei singoli picchi di diffrazione.

La lettura dei diffrattogrammi è stata effettuata mediante un apposito regolo in grado di fornire valori fino al millesimo di grado, benchè le misure in sè siano oggettivamente di precisione inferiore.

I diffrattogrammi sono stati indicizzati mediante le tavole di I.Y. BORG e D.K. SMITH (1969).

I parametri monoclini della cella elementare sono stati ottenuti mediante elaborazione elettronica, usando il programma LCRF di D.J. GVILDIS (1964) basato sul metodo dei minimi quadrati, a partire da 17 fino a 28 picchi di indice univoco. Il calcolo è stato effettuato con il calcolatore UNIVAC 1106 del Ce.C.U.M.

Risultati

Nella tabella 1 sono riportati i valori di h , k , l , 2θ , $\text{CuK}\alpha$, d , I_1/I_{100} per le composizioni più rappresentative del sistema.

Passando dal diopside al niopside, si nota la comparsa di nuovi picchi di diffrazione di intensità via via crescente con l'aggiunta di Ni, in particolare due, per i valori di $2\theta \sim 13,7$ e $\sim 38,4$, corrispondenti ai piani reticolari 110 e 400.

TABELLA 1

*Spettro di diffrazione dei pirosseni più indicativi del sistema
CaMgSi₂O₆ - CaNiSi₂O₆*

hk1	DIOPSIDE (600°C/1 kb/168 h)			Di ₅₀ Ni ₅₀ (700°C/1 kb/168 h)			NIOPSIDE (600°C/1 kb/960 h)		
	2θ	d	I ₁ /I ₀	2θ	d	I ₁ /I ₀	2θ	d	I ₁ /I ₀
110	-	-	-	13,697	6,458	21	13,752	6,435	25
200	-	-	-	-	-	-	18,872	4,699	18
020	19,943	4,449	3	19,911	4,456	21	19,925	4,451	8
111	24,410	3,643	3	-	-	-	-	-	-
021	26,704	3,336	11	26,682	3,339	4	-	-	-
220	27,618	3,227	27	27,591	3,230	19	27,617	3,227	13
221	29,899	2,986	100	29,887	2,987	100	29,921	2,984	100
310	30,317	2,945	39	30,267	2,950	42	30,296	2,950	12
311	30,928	2,889	39	30,900	2,891	24	30,905	2,891	17
313	34,180	2,563	27	-	-	-	35,035	2,559	36
221	-	-	-	35,660	2,516	54	-	-	-
400	-	-	-	-	-	-	38,359	2,344	6
311	39,106	2,301	15	39,097	2,302	10	39,139	2,300	10
112	40,707	2,214	7	40,750	2,212	8	40,805	2,209	13
330	41,900	2,154	9	41,904	2,154	5	41,936	2,152	6
331	42,367	2,131	16	42,387	2,130	17	42,444	2,128	22
421	42,905	2,106	7	42,907	2,106	9	42,950	2,104	12
420	43,559	2,076	1	-	-	-	-	-	-
041	44,361	2,040	13	44,427	2,037	9	44,485	2,035	7
202	45,104	2,008	11	-	-	-	45,238	2,003	14
313	-	-	-	-	-	-	46,207	1,963	1
331	-	-	-	48,982	2,858	1	49,024	1,857	6
510	49,622	1,871	7	49,625	1,836	6	-	-	-
421	-	-	-	-	-	-	51,490	1,773	1
132	50,287	1,813	3	-	-	-	-	-	-
150	52,119	1,753	9	52,190	1,751	4	52,248	1,794	12

I valori dei parametri della cella elementare e del volume per ogni composizione sintetizzata, usando un gelo come materiale di partenza, sono riportati nella tabella 2 e proiettati nella figura 1.

Nel margine dell'errore β rimane costante; a_0 , b_0 , c_0 , ed il volume presentano un andamento pressochè rettilineo e valori decrescenti passando dal termine magnesifero a quello nichelifero.

TABELLA 2

*Parametri di cella dei pirosseni del sistema
CaMgSi₂O₆ - CaNiSi₂O₆*

Composizione	a ₀ ⁰ (Å)	b ₀ ⁰ (Å)	c ₀ ⁰ (Å)	β (°)	V (Å ³)
DIOPSIDE (700 ⁰)	9,749 (2)	8,922 (2)	5,251 (1)	105,80 (1)	439,47 (0,25)
DIOPSIDE (600 ⁰)	9,746 (4)	8,921 (3)	5,250 (2)	105,83 (2)	439,14 (0,46)
Di ₉₀ Ni ₁₀ (600 ⁰)	9,748 (5)	8,927 (5)	5,250 (3)	105,88 (3)	439,42 (0,66)
Di ₈₀ Ni ₂₀ (700 ⁰)	9,750 (2)	8,920 (2)	5,247 (1)	105,81 (1)	439,07 (0,25)
Di ₇₀ Ni ₃₀ (700 ⁰)	9,749 (2)	8,914 (2)	5,247 (1)	105,81 (1)	438,73 (0,25)
Di ₅₀ Ni ₅₀ (700 ⁰)	9,749 (2)	8,912 (2)	5,241 (1)	105,82 (1)	438,11 (0,24)
Di ₃₀ Ni ₇₀ (600 ⁰)	9,742 (2)	8,906 (2)	5,233 (1)	105,74 (2)	437,00 (0,23)
Di ₂₀ Ni ₈₀ (600 ⁰)	9,743 (4)	8,903 (4)	5,231 (2)	105,74 (2)	436,73 (0,50)
Di ₁₀ Ni ₉₀ (600 ⁰)	9,739 (2)	8,901 (2)	5,231 (1)	105,76 (2)	436,41 (0,23)
NIOPSIDE (700 ⁰)	9,743 (4)	8,900 (4)	5,233 (2)	105,77 (2)	436,69 (0,49)
NIOPSIDE (600 ⁰)	9,745 (2)	8,890 (2)	5,235 (1)	105,82 (1)	436,44 (0,15)

N.B. - L'errore in parentesi si riferisce all'ultima cifra decimale e rappresenta una deviazione standard calcolata con i minimi quadrati.

Discussione dei risultati

L'analisi della variazione del volume con la composizione mostra un andamento perfettamente rettilineo per una determinata temperatura, secondo le regressioni lineari:

$$600^{\circ} \text{ C: } V(\text{Å}^3) = 439,5836 - 0,0319 \text{ Ni}\%$$

$$700^{\circ} \text{ C: } V(\text{Å}^3) = 439,5543 - 0,0285 \text{ Ni}\%$$

I valori dei coefficienti di correlazione lineare di queste rette sono per 600° C $r_t = 0,985$ e per 700° C $r_t = 0,998$, molto superiori a quelli teorici che a livello significatività 99 % sono 0,917 e 0,958 rispettivamente.

Ciò indica che il sistema preso in esame è una soluzione solida ideale in quelle condizioni di temperatura e pressione.

Esistono due spiegazioni possibili della diminuzione del volume all'aumentare del tenore in Ni.

La prima, che parte dai valori dei raggi ionici di E. J. W. WHITTAKER e R. MUNTUS (1970), suggerisce la contrazione del reticolo cristallino a mano a mano che il Ni²⁺ sostituisce il Mg²⁺ poichè lo ione Ni è più piccolo dello ione Mg.

I raggi ionici di Ni^{2+} e Mg^{2+} sono, secondo WHITTAKER e MUNTUS, $0,69 \text{ \AA}$ e $0,80 \text{ \AA}$ rispettivamente, oppure, secondo R. D. SHANNON e C. T. PREWITT (1969) $0,70 \text{ \AA}$ e $0,72 \text{ \AA}$. La contrazione si spiegherebbe cioè con pure considerazioni steriche a livello atomico.

La seconda interpretazione, che ricalca quella data da R. G. BURNS (1970) per i silicati in generale, spiega la contrazione causata dal Ni con il fatto che questo è un metallo di transizione e quindi induce una notevole azione di stabilizzazione sul reticolo, diminuendo la distanza fra il metallo e l'ossigeno. Questo fenomeno

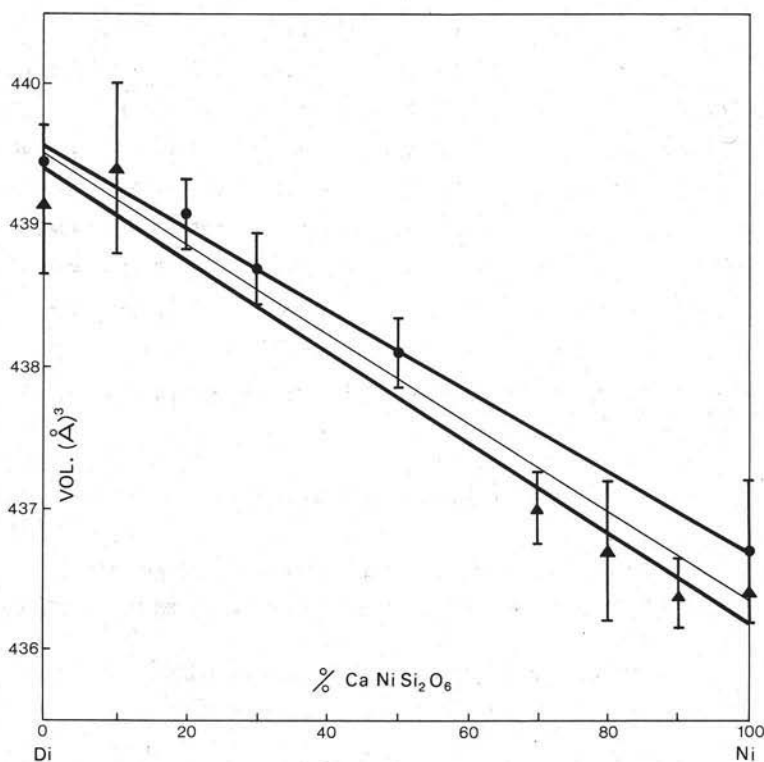


Fig. 1. — Variazione del volume della cella elementare al crescere del tenore di niopside nei pirosseni di tipo diopsidico. La retta superiore si riferisce a sintesi effettuate a 700°C (cerchi), quella inferiore a 600°C (triangoli), quella sottile intermedia rappresenta la regressione lineare della serie di dati.

si cumulerebbe a quello delle dimensioni dei raggi ionici se si tenesse conto dei valori di WHITTAKER e MUNTUS, ma sempre secondo BURNS (1970) potrebbe anche essere sufficientemente intenso da provocare una diminuzione delle dimensioni della cella qualora si volesse fare riferimento ai classici, ormai forse invecchiati, valori dei raggi ionici dati da AHRENS e GOLDSCHMIDT: $0,66 \text{ \AA}$ per il Mg^{2+} e $0,71 \text{ \AA}$ per il Ni^{2+} .

Delle due ipotesi la prima, la più semplice, è anche la più probabile.

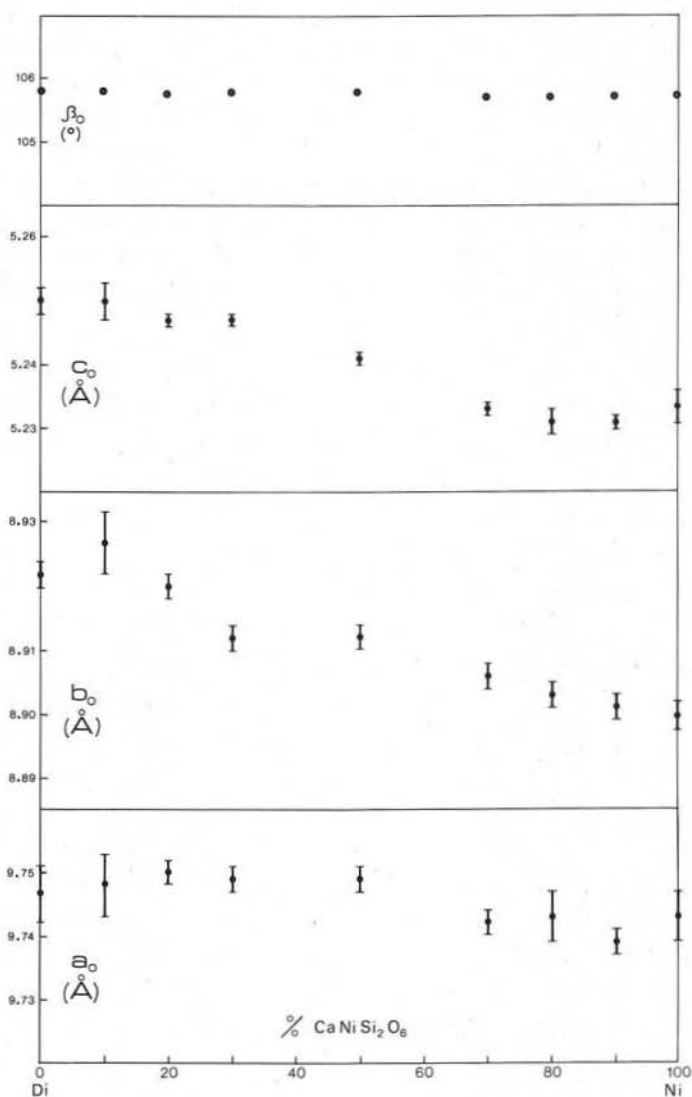


Fig. 2. — Variazione dei parametri della cella elementare dei pirosseni nicheliferi sintetizzati a 600° e 700° e 1 kbar P(H₂O).

Un aumento di 100° C della temperatura di sintesi porta ad un aumento di circa 0,5 Å³ al volume dei diopsidi nicheliferi sintetizzati.

Questo incremento sembra trascurabile in quanto equivale all'errore sperimentale, al punto che si potrebbe considerare una regressione lineare unica di tutte le composizioni:

$$V(\text{Å}^3) = 439,5092 - 0,316 \text{ Ni}\%$$

con coefficiente di correlazione $r_t = 0,981$ (rispetto a uno teorico di 0,735 al livello

99 % di significatività), ma non può essere dimesso perchè ha un carattere di sistematicità (vedi fig. 1).

L'analisi della variazione di a_0 , b_0 , c_0 , con la composizione (figura 2), considerata indipendentemente dalla temperatura, sembra indicare la possibilità di ingresso stabile di Ni nel diopside fino ad una sostituzione del Mg del 30 % e quella del Mg nel niopside per il 20 %. Nel tratto intermedio il Ni entrerebbe in condizioni metastabili indicate dalla presenza di flessi colleganti un tratto in cui i parametri rimangono pressochè costanti. D'altra parte nella sintesi di queste composizioni intermedie non sono risultate presenti fasi diverse da un clinopirosseno.

TABELLA 3

Confronto tra i risultati ottenuti per via idrotermale e quelli ottenuti per via secca da W. B. White et al.

Composizione	a_0 (Å)	b_0 (Å)	c_0 (Å)	β (°)	V (Å ³)
Di ₈₀ Ni ₂₀	9,750 (2)	8,920 (2)	5,247 (1)	105,81 (1)	439,07 (0,25)
	9,748 (4)	8,912 (4)	5,238 (2)	105,80 (5)	437,85 (0,65)
Di ₅₀ Ni ₅₀	9,749 (2)	8,912 (2)	5,241 (1)	105,82 (1)	438,11 (0,24)
	9,747 (4)	8,913 (3)	5,237 (2)	105,77 (5)	437,84 (0,60)
Di ₂₀ Ni ₈₀	9,743 (4)	8,903 (4)	5,231 (2)	105,74 (2)	436,73 (0,50)
	9,746 (5)	8,908 (3)	5,234 (3)	105,77 (7)	437,30 (0,77)
NIOPSIDE	9,743 (4)	8,900 (4)	5,233 (2)	105,77 (2)	436,69 (0,49)
	9,739 (5)	8,902 (4)	5,228 (3)	105,77 (7)	436,19 (0,82)

N.B. - Per ogni composizione i dati della riga superiore rappresentano quelli ottenuti per via idrotermale; i dati della riga inferiore rappresentano quelli di W. B. White et al. (1971).

Il confronto dei dati ottenuti nel corso di questo lavoro con quelli ottenuti da altri Autori è riportato nelle tabelle 3 (composizioni intermedie) e 4 (termini estremi). I dati riportati in letteratura sui cristalli misti (tab. 3) sono riferiti a sintesi ottenute per via secca; rispetto a questi nostri, ottenuti per via umida, essi mostrano tutti valori lievemente minori.

Possiamo attribuire questo fenomeno, dubitativamente, ad una parziale sostituzione del gruppo OH⁻ al posto dell'ossigeno nel tetraedro SiO₄, in analogia a quanto si osserva nei granati sintetizzati a bassa temperatura (S. MATTHES, 1961).

TABELLA 4

Confronto tra i risultati ottenuti in termini puri nel presente lavoro e quelli di altri Autori

DIOPSIDE	a_0^0 (Å)	b_0^0 (Å)	c_0^0 (Å)	$(^0)$	V^0 (Å ³)
Clark S.P. et al. (1962) (a secco)	9,745	8,925	5,248	105,87	439,04
Nolan J. - Edgar A.D. (1963) (750 ⁰ /1 kb/168 h)	9,748	8,924	5,251	105,78	439,57
Rutstein M.S. - Yund R.A. (1969) (725 ⁰ /1 kb/336 h)	9,752	8,926	5,248	105,83	439,49
Mottana A. (1972) (700 ⁰ /1 kb/48 h)	9,748	8,930	5,256	105,83	440,18
Lavoro presente (700 ⁰ /1 kb/168 h)	9,749	8,922	5,251	105,80	439,47
(600 ⁰ /1 kb/168 h)	9,746	8,921	5,250	105,83	439,14
NIOPSIDE					
Gjessing L. (1941)	9,67	8,88	5,25	105,83	433,7
White W.B. et al. (1971) (1275 ⁰ C/1 atm/144 h)	9,739	8,902	5,228	105,77	436,19
Higgins B.B. - Gilbert M.C. (1500 ⁰ C/20 kb/10 min) (1973)	9,733	8,896	5,230	105,82	435,6
Lavoro presente (700 ⁰ /1 kb/504 h)	9,743	8,900	5,233	105,77	436,69
(600 ⁰ /1 kb/960 h)	9,745	8,890	5,235	105,82	436,44

I valori ottenuti per i termini puri sintetizzati per via umida (tab. 4) sono molto più vicini a quelli del presente lavoro.

Problemi sperimentali

a) Risultati dei miscugli

Le sintesi con i mix come materiale di partenza sono state condotte alle stesse condizioni di pressione e di temperatura prima esposte per i geli, ma in questo caso la durata dell'esperimento si è dimostrata un fattore di fondamentale importanza.

In tali condizioni di sintesi il mix di partenza non ha mai dato una reazione completa: l'analisi diffrattometrica ha evidenziato in ogni prodotto di sintesi una fase predominante di CaCO₃.

Una reazione completa del materiale di partenza si è ottenuta solo usando il « fired mix », in esperimenti della durata di almeno 504 ore. In tempi inferiori parte del prodotto cristallino del miscuglio rimane inerte (CaSiO_3 e NiO) e solo una parte reagisce idratandosi formando prima willemseite ($\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$), cioè l'equivalente nichelifero del talco, poi willemseite e niopside in coesistenza.

Gli esperimenti di maggiore durata (504 ore) hanno portato alla formazione di niopside e willemseite senza ottenere una fase unica anidra.

È probabilmente necessario prolungare la durata degli esperimenti per ottenere la formazione di un'unica fase stabile.

I parametri della cella elementare ed il volume del niopside sintetizzato in presenza di willemseite concordano tuttavia nei limiti dell'errore sperimentale con i dati della tabella 4:

$$\begin{aligned} a_0 &= 9,747 \quad (4) \\ b_0 &= 8,898 \quad (3) \\ c_0 &= 5,233 \quad (2) \\ \beta &= 105,85 \quad (2) \\ V &= 437,18 \quad (0,45) \end{aligned}$$

b) Capsule in Palladio-Argento

Un altro accidente sperimentale che influisce sulla sintesi si è rivelato il metallo delle capsule.

Parte degli esperimenti, poi ripetuti in capsule d'oro, sono stati condotti in capsule di Pd70-Ag30 ottenendo dei diopsidi nicheliferi i cui parametri delle celle elementari sono risultati sensibilmente inferiori a quelli della medesima composizione sintetizzata in capsule d'oro.

In base a quanto noto in letteratura sul sistema (G. C. ULMER, 1971) si presuppone la formazione di una lega ternaria Pd-Ag-Ni, con conseguente sottrazione di Ni alla composizione reagente e formazione di pirosseni non stechiometrici.

Applicazioni petrologiche

Il sistema di pirosseni diopsidici contenenti Ni preso in esame è teorico, in quanto non è mai stato riscontrato in natura un elevato contenuto di Ni in nessun clinopirosseno.

I dati offerti dalla letteratura indicano come massimo tenore di NiO nel diopside lo 0,11 % (basalto melilitico di Westberges, Germania, secondo l'analisi di P. TSCHIRWISKY, 1935): tale valore corrisponde ad una composizione $\text{Di}_{99,6}\text{Ni}_{0,4}$.

L'assenza del niopside e di pirosseni altamente nicheliferi in natura si spiega principalmente in base al basso contenuto di Ni nelle rocce della crosta terrestre.

Questo lavoro ha però dimostrato la possibilità di formazione del niopside anche in ambiente idrato, cioè nel campo metamorfico, per cui non è possibile escludere

si venga a trovare niopside in una zona di alterazione di un giacimento liquido-magmatico ricco di Ni.

Questo è l'ambiente (serpentine derivate dal gabbro del Bushveld) in cui S. A. DEWAAL ha trovato l'equivalente nichelifero del talco, la willemseite ($(\text{Ni}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10})$).

Dai dati forniti dalle sintesi usando geli come materiale di partenza, non è possibile dedurre in quali condizioni di temperatura e di pressione il niopside sia stabile, in quanto i geli hanno tendenza a formare fasi metastabili.

Dalle sintesi ottenute partendo da miscugli invece sembrerebbe che la willemseite sia favorita come fase stabile a partire da composti cristallini. Questa situazione, più affine al caso di una reazione naturale in ambiente metamorfico, può spiegare l'assenza di niopsidi in natura ed il ritrovamento della willemseite.

Riconoscimenti

Ringraziamo il prof. ANNIBALE MOTTANA, il dott. GIUSEPPE LIBORIO, la dott. ROSANGELA BOCCHIO per i molteplici aiuti ed i signori p.i. CLAUDIO CASNA ed EMILIO MONTELATICI per la cura dimostrata nel mantenere efficiente la strumentazione.

BIBLIOGRAFIA

- BIGGAR G. M. (1969) - *The system CaO-NiO-SiO₂*. Journ. Amer. Cer. Soc., 52, 316-317.
- BORG I. Y., SMITH D. K. (1969) - *Calculated X-ray powder patterns for the Silicate Minerals*. Geol. Soc. Amer., Memoir 122.
- BURNS R. G. (1970) - *Site preferences of transition metal ions in silicate crystal structures*. Chem. Geol., 5, 275-283.
- CLARK S. P., SCHAIRER J. F., DE NEUFVILLE J. (1962) - *Phase relations in the system CaMgSi₂O₆ at low and high pressure*. Carnegie Inst. Washington Year Book, 61, 59-68.
- DEWAAL S. A. (1970) - *Nickel Minerals from Barbeton, South Africa: III. Willemseite, a Nickel-rich Talc*. Amer. Miner., 55, 31-42.
- EDGAR A. D. (1973) - *Experimental Petrology: Basic principles and Technique*. Clarendon Press, Oxford, 76-84, 97-110.
- GJESSING L. (1941) - *Contribution a l'études des métasilicates*. Norsk Geol. Tidsskr., 20, 265-267.
- HIGGINS B. B., GILBERT M. C. (1973) - *High Pressure Stability of Nickel Diopside*. Amer. Journ. Sc., 273A, 511-521.
- MATTHES S. (1961) - *Ergebnisse zur Granatsynthese*. Geochim. Cosmoch. Acta, 23, 233-294.
- MOTTANA A. (1972) - In: *Progress in Experimental Petrology*. N.E.R.C., Pubbl. Ser. D n. 2 (1972), 28.
- NOLAN J., EDGAR A. D. (1963) - *An X-ray investigation of synthetic pyroxenes in the system acmite-diopside-water at 1000 kg/cm² water-vapor pressure*. Mineral. Mag., 33, 625-634.
- PISTORIUS C. W. F. T. (1963) - *Some phase relations in the system NiO-SiO₂-H₂O*. N. Jahrb. Miner. Mh., 30-39.
- RUSTEIN M. S., YUND R. A. (1969) - *Unit-cell parameters of synthetic diopside-hedbergite solid solutions*. Amer. Miner., 54, 238-245.
- SHANNON R. D., PREWITT C. T. (1969) - *Effective ionic radii in oxides and fluorides*. Acta Cryst., B25, 925-946.
- WHITE W. B., MCCARTHY G. J., SCHEETZ B. E. (1971) - *Optical spectra of Chromium, Nickel and Cobalt-containing Pyroxenes*. Amer. Miner., 56, 72-79.
- WHITTAKER E. J. W., MUNTUS R. (1970) - *Ionic radii for use in geochemistry*. Geochim. Cosmoch. Acta, 34, 945-956.