

terre rare mostrano una affinità da shoshonitica a calcalcalina indicando, sulla base delle conoscenze attuali, un'origine legata allo sviluppo di un arco insulare.

Tali caratteri petrochimici e la posizione stratigrafica mostrano una perfetta analogia delle vulcaniti in oggetto con i prodotti vulcanici messi in posto nell'intervallo Ladinico superiore-Carnico inferiore nelle Dolomiti.

(Il lavoro originale è stato stampato su « Riv. Ital. Paleont. », 85, 3-4, 1081-1092 (1980)).

* Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna. ** Univ. Aarhus, Danimarca.

SCORDARI F.* - *Reazione topotattica nel composto* $K_2(K_{0,41}, H_2O_{0,59})_6 Na_{3,98} H_3O_{0,78} X_{0,68}^{+} (Fe_{0,05}, \square_{0,95}) Fe_6^{3+} O_2(SO_4)_{12} \cdot n_{11,91} H_2O$.

Recentemente è stata risolta la struttura di un composto topologicamente simile alla metavoltina e al sale di Maus, la cui formula chimica è riportata nel titolo. Tale composto non è stabile a p e t standard e, spontaneamente si trasforma nel composto qui studiato.

In un precedente lavoro, dello stesso autore, sono state ipotizzate le relazioni strutturali esistenti tra il composto di partenza e il prodotto della sua reazione topotattica di cui ci occupiamo, ipotizzando quattro siti (di cui due più probabili) del ferro e otto siti di conseguenza (di cui quattro più probabili) dello zolfo, appartenenti al cluster di composizione $[Fe_3^{3+}O(SO_4)_6(H_2O)_3]^{5-}$, presente nei due sali. Tali siti sono stati direttamente usati per calcolare gli Fc in $R\bar{3}$, che confrontati con gli Fo hanno dato un $R \approx 0,38$, provando così la correttezza di una delle ipotesi fatte. Successive mappe Fourier hanno dato tutti gli atomi contenuti nella cella elementare con l'esclusione degli idrogeni. Al momento attuale il raffinamento in $R\bar{3}$ ha dato un $R \approx 0,10$.

Da un punto di vista strutturale il composto qui analizzato presenta caratteristiche intermedie tra la metavoltina ed il sale di Maus. Come il minerale presenta uno strato sandwich di composizione $[Na_2K_2Fe_3^{3+}O_2(SO_4)_{12}(H_2O)_6]^{6-}$ in accordo con l'ipotesi fatta, come il sale di Maus ha due Fe-clusters lungo l'asse c , contrapposti e ruotati l'uno rispetto all'altro di 60° .

(Il lavoro originale verrà stampato su « Acta Crystallographica »).

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari.

SISI J.C.*, MARTIGNOLE J.* - *Géochimie de la paragéne: Cordierite hydratée - Pyrope - Sillimanite - Quartz.*

Depuis presque dix ans les chercheurs ont essayé d'établir un modèle thermodynamique illustrant le comportement de l'équilibre

Cordierite hydratée \rightleftharpoons Pyrope + Sillimanite + Quartz + Eau
en fonction des paramètres pression, température et contenu en eau de la cordierite.

Les résultats obtenus sont très discordants; les modèles proposés ne résistent

pas à une critique thermodynamique sévère et ils ne s'accordent pas avec les quelques données expérimentales dont on dispose.

Afin d'élaborer un modèle cohérent, la nature physique de la cordiérite hydratée doit être définie sans ambiguïté. Elle ne peut pas être considérée comme un véritable hydrate parce que l'incorporation de l'eau dans sa structure est un processus continu. D'autre part, ce processus s'écarte trop de la loi de Raoult pour que la cordiérite hydratée puisse être considérée comme une solution solide.

Le remplissage par l'eau des canaux de la cordiérite constitue un phénomène d'adsorption. Le potentiel chimique de l'adsorbant (cordiérite) est diminué par l'adsorption de l'eau et, d'autre part, il est augmenté par une augmentation de la pression. L'équilibre mentionné, pour une température donnée, est déplacé à une pression plus élevée à laquelle la diminution du potentiel chimique, causée par l'adsorption, est compensée par l'augmentation du potentiel chimique due à l'élévation de la pression.

La diminution du potentiel chimique, à une température fixée, est donnée par

$$\Delta\mu_{\text{hyd}} = -RT \ln a_{\text{Cd}}$$

où a_{Cd} est l'activité de la cordiérite dans le mélange H_2O -cordiérite, tandis que l'augmentation est donnée par:

$$\Delta V (P_t - P^*) \quad (1)$$

où ΔV est la différence des volumes molaires des solides en équilibre, P^* la pression d'équilibre de la réaction anhydre équivalente à la réaction (1) et P_t la pression d'équilibre de la réaction (1).

L'activité de la cordiérite peut être obtenue en appliquant la thermodynamique des systèmes binaires aux résultats expérimentaux d'hydratation de la cordiérite.

$$\ln \gamma_{\text{Cd}} = - \int_0^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Cd}}} d \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$

où γ_{Cd} est le coefficient d'activité de la cordiérite pour une concentration exprimée en moles de cordiérite par moles d'eau, $n_{\text{H}_2\text{O}}$, le nombre de moles d'eau, n_{Cd} le nombre de moles de cordiérite ($n_{\text{Cd}} = 1$), $n_{\text{H}_2\text{O}}$ le nombre de moles d'eau et $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ le coefficient d'activité de l'eau. Dans ce cas, $a_{\text{Cd}} = \gamma_{\text{Cd}}$.

Ainsi, il est possible d'écrire la relation suivante:

$$| \Delta V (P_t - P^*) | = | -RT \ln a_{\text{Cd}} |$$

laquelle permet de calculer, à une température donnée, les pressions d'équilibre en fonction du nombre de moles d'eau adsorbées par la cordiérite.

* Ecole Polytechnique de Montréal - Canada.