

DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA

Università degli Studi di Firenze



Laura Chelazzi

Antimoniati con struttura tipo weberite nel sistema
 $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$: cristallografia e comportamento
in alta pressione e alta temperatura

settore scientifico disciplinare: GEO-06

Tutore: Prof.ssa Paola Bonazzi

Co-Tutore: Dr. Luca Bindi

Coordinatore: Prof. Federico Sani

XXII CICLO

Firenze, 31 Dicembre 2009

Indice dei capitoli

<i>Premessa</i>	1
<i>1. Introduzione</i>	2
<i>2. Metodi Sperimentali</i>	13
2.1 Metodi di sintesi	13
2.2 Microanalisi EDS-SEM	15
2.3 Microanalisi WDS-SEM	16
2.4 Diffrazione a raggi-X a temperatura ambiente (cristallo singolo)	17
2.5 Diffrazione a raggi-X in alta pressione “ <i>in situ</i> ” (cristallo singolo)	21
2.5.1 DAC (<i>Diamond Anvil Cell</i>)	21
2.5.2 Condizioni sperimentali usate	24
2.6 Diffrazione a raggi-X per polveri	28
2.6.1 Temperatura ambiente	28
2.6.2 Alta temperatura “ <i>in situ</i> ”	29
2.6.3 Raffinamenti strutturali	30

3. Risultati e Discussione	33
3.1 Studio in alta pressione “in situ” del minerale ingersonite ($\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$)	33
3.1.1 Composizione chimica	33
3.1.2 Il minerale ingersonite a pressione ambiente	34
3.1.3 Equazione di Stato e comprimibilità	36
3.1.4 Evoluzione della struttura con l’aumento di pressione	43
3.2 Studio in alta pressione “in situ” del composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	50
3.2.1 Composizione chimica	50
3.2.2 Il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a pressione ambiente	51
3.2.3 Equazione di Stato e comprimibilità	53
3.3 Studio in diffrazione a raggi-X “in situ” in alta temperatura per polveri del composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	61
3.3.1 Il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente	61
3.3.2 Equazione di Stato e espansione termica	61
3.3.3 Struttura cristallina in alta temperatura	65

3.4 Sistema pseudo-binario $\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}\text{-Ca}_3\text{Mn}^{2+}\text{Sb}_4^{5+}\text{O}_{14}$	70
4. Conclusioni	82
5. <i>Appendice 1: filipstadite</i>	85
6. <i>Appendice 2: spinelli sintetici</i>	98
Bibliografia	108
<i>Ringraziamenti</i>	117

Premessa

Fra i materiali naturali e di sintesi da utilizzare a fini economici, tecnologici e nella mitigazione dei rischi (es. catalizzatori, materiali innovativi quanto a resistenza, conduttività, proprietà magnetiche ed elettriche, trappole per elementi tossici e/o radioattivi) rivestono una grande importanza ossidi con struttura tipo spinello, tipo perovskite, tipo pirocloro e weberite o con strutture da essi derivabili. In particolare gli ossidi con struttura tipo weberite sono stati studiati per le loro numerose proprietà; per esempio sono stati studiati per le proprietà catalitiche (Ivanov et al., 1998; Abe et al., 2004, 2006; Sato et al., 2002; Lin et al., 2006) e elettriche (Cava et al., 1998; Khalifah et al., 1999; Grey et al., 2001; Reading et al., 2002; Wakeshima et al., 2004; Wakeshima e Hinatsu., 2006; Cai e Nino., 2007). Fra gli ossidi tipo weberite rivestono particolare importanza quelli contenenti Sb^{5+} proprio grazie alle loro proprietà ferroelettriche (Milyan e Semrad, 2005; Ivanov e Zavodnik, 1990). La loro importanza è dovuta al fatto che questi materiali presentano una polarizzazione spontanea invertibile che permane anche in assenza di campo elettrico applicato. In questo lavoro di tesi verranno presi in esame alcuni ossidi di Sb con struttura tipo weberite sia naturali (ingersonite $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$), che sintetici (serie $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$) per studiarne la risposta strutturale alle variazioni chimiche e il comportamento in condizioni non ambiente (alta temperatura ed alta pressione). Altri studi inerenti ad ossidi di antimonio (filipstadite, composti sintetici ad antimonio con struttura tipo spinello) effettuati nel corso del dottorato saranno trattati in *Appendice 2 e 3*.

1 – Introduzione

Con il nome weberite si indica propriamente il minerale di composizione $\text{Na}_2\text{MgAlF}_7$ (Bogvad, 1938; Giuseppetti e Tadini, 1978); esistono tuttavia numerosi composti sintetici (antimoniati, tantalati e osmati) che cristallizzano con tale tipo di struttura (“*weberite-type*”). La formula generale di questi composti è $\text{A}_2\text{B}_2\text{X}_7$ con $\text{X} = \text{O}^{2-}, \text{F}^-$. Come si desume dall’ampia letteratura riportata dalla recente review di Cai e Nino (2009), nel caso dei fluoruri il sito A è occupato da cationi monovalenti (generalmente Na o Ag), mentre nei siti B entrano un bivalente (Mg, Co, Ni, Zn, Mn, Fe) e un trivalente (Al, Cr, Ga, Sc, V, In, Tl) in uguali proporzioni. Nel caso degli ossidi (Cai e Nino, 2009) la distribuzione delle cariche fra i siti A e B si diversifica: il catione A può essere occupato da cationi mono-, di- o trivalenti (Na, K, Ca, Cd, Sr, Pb, Ba, Mn e Lantanidi), mentre nel sito B entrano cationi ad alta densità di carica (tri-, tetra-, penta- e esavalenti: Lantanidi, Sb, Te, Os, Bi, U, Ta, e V). Contrariamente a quanto avviene per i fluoruri i quali sono tutti fasi ternarie, gli ossidi con struttura tipo weberite sono generalmente fasi binarie. Nelle strutture tipo weberite i cationi B sono sempre esa-coordinati, formando ottaedri più o meno distorti, mentre i cationi A presentano generalmente una coordinazione otto. La struttura dei composti tipo weberite può essere descritta come un alternanza di coppie di strati *M* e *N* [seguendo la notazione proposta da Mazzi e Munno (1983)], con formula generale rispettivamente AB_3 e A_3B , considerando solo i cationi. Nello strato *M* la distribuzione degli ottaedri BX_6 forma un motivo denominato “*Hexagonal Tungsten Bronze*” (HTB) con i cationi A al centro degli anelli esagonali (Figura 1.1). Nello strato *N* sono i cationi A a formare anelli esagonali con i cationi B all’interno delle cavità (Figura 1.2).

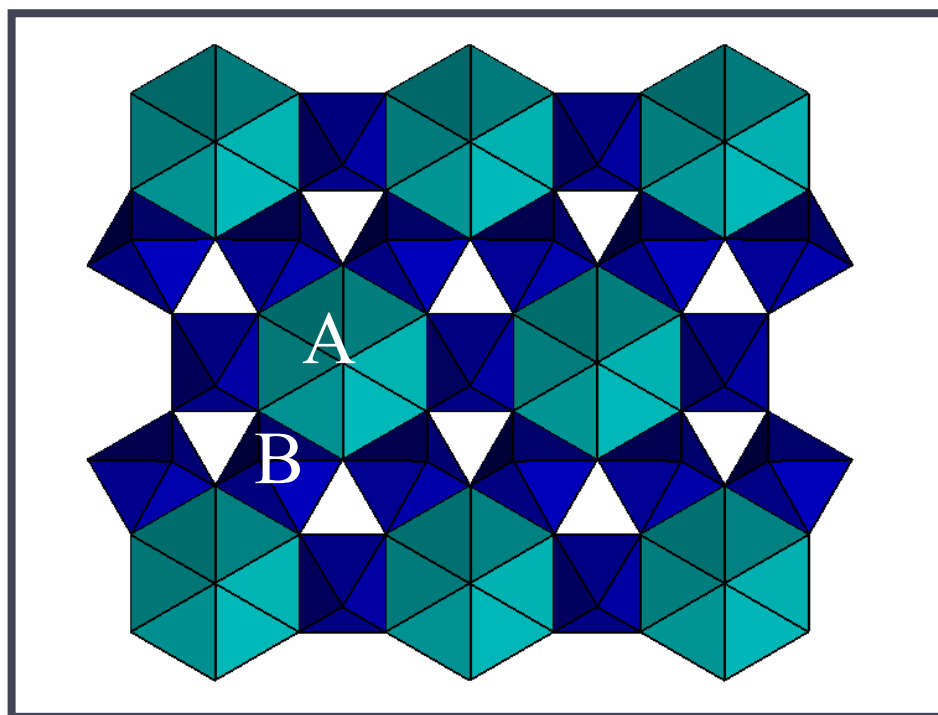


Figura 1.1 – Particolare di uno strato *M* con gli ottaedri B legati tramite vertici a formare un motivo “HTB” con i cationi A al centro di bipiramidi esagonali.

Il diverso modo di impilarsi delle coppie di strati *M* e *N* porta alla formazione di un certo numero di politipi: *2M*, *3T*, *4M*, *5M*, *6M*, *6T*, *7M* e *8O* (Koch e Hebecker, 1988; Yakubovich et al., 1990, 1993; Grey et al., 1999; Grey e Roth, 2000; Ebbinghaus et al., 2005; Au et al., 2007; Bonazzi e Bindi, 2007). In questa ottica il minerale weberite stesso (Giuseppetti e Tadini, 1978) rappresenta il politipo rombico *2O*. Uno dei composti in cui sono stati osservati il maggior numero di politipi è il $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ che può cristallizzare come *3T*, *4M*, *5M*, *6T*, *6M*,

7M e 8O (Grey et al., 1999, 2001, 2003; Grey e Roth, 2000; Ebbinghaus et al., 2005), a seconda del metodo di sintesi o degli elementi dopanti utilizzati.

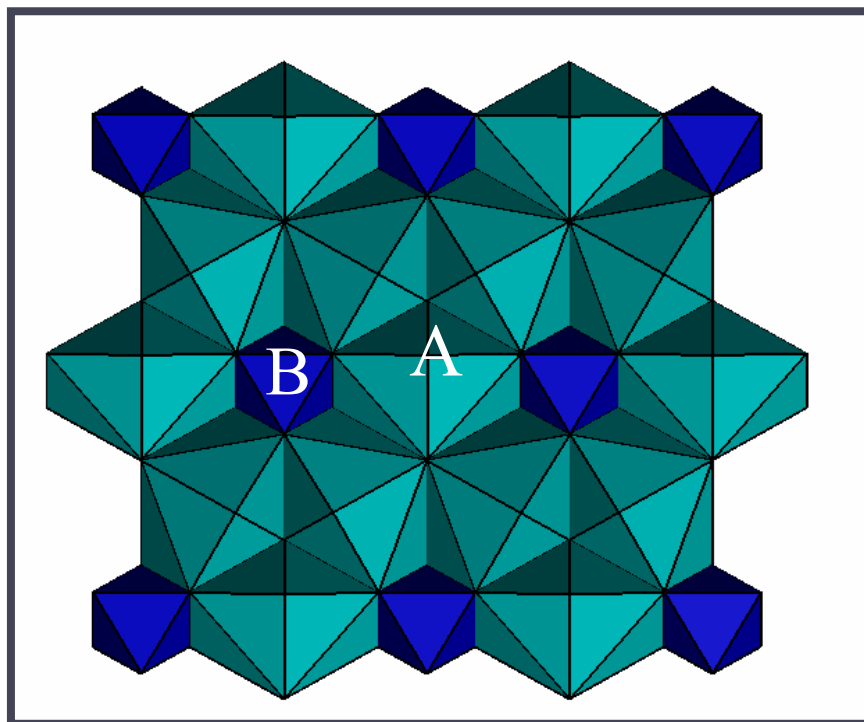


Figura 1.2 – Particolare di uno strato *N* con poliedri isolati B legati tramite spigoli a sei poliedri A.

L'insieme delle cause che concorrono alla stabilizzazione di una struttura rispetto ad un'altra, non sono state del tutto chiarite; tuttavia la dimensione dei cationi che entrano nei siti A e B sembra essere uno dei parametri determinanti. Per esempio, dallo studio dei composti sintetici con struttura tipo weberite $\text{Na}_2\text{B}^{2+}\text{B}^{3+}\text{F}_7$ (con $\text{B}^{2+} = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Mn}$ e $\text{B}^{3+} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}$ - Yakubovich et al., 1993) è stato osservato che il parametro principale che influenza la stabilizzazione di una struttura rispetto ad un'altra è il raggio ionico di B^{2+} , al cui aumentare passa da 2O a 2M, a 4M e a 3T. A causa però dello scarso numero di composti riportati per

ciascuna struttura tipo weberite non è possibile stabilire con certezza se questo sia l'unico fattore rilevante nella loro formazione. Nelle strutture di composti tipo weberite gli ottaedri BX_6 isolati (strato N) condividono solo quattro vertici con i poliedri B degli strati M sottostante e sovrastante (Figura 1.3). Grey e Roth (2000) proposero una distinzione tra i politipi tipo weberite basata sulla posizione relativa di tali anioni non condivisi.

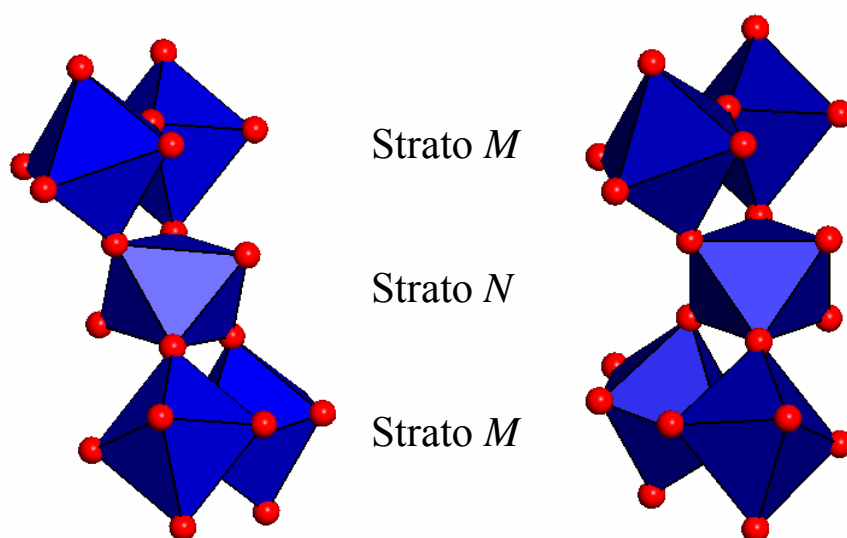


Figura 1.3 – Particolare illustrante la connessione degli ottaedri B dello strato N con gli ottaedri degli strati M sottostanti e sovrastanti. A sinistra la configurazione “trans” per i politipi rombici, a destra la configurazione “cis” per i politipi trigonali.

Come illustrato in Figura 1.3, gli ottaedri BX_6 dello strato N nella weberite-3T hanno una configurazione “cis”, mentre nel politipo rombico sono in una configurazione “trans”. Alcuni politipi possono anche avere entrambe le configurazioni in combinazioni diverse in coppie di strati M e N successivi.

Nel contesto dell'introduzione a questo studio è importante anche puntualizzare il rapporto che intercorre tra le strutture tipo weberite e le strutture tipo pirocloro o tipo

zirconolite. Tutti questi composti hanno formula generale $A_2B_2X_7$ e sono superstrutture derivabili dalla struttura della fluorite. Per semplicità possiamo considerare le strutture tipo weberite e tipo pirocloro come impacchettamenti cubici compatti (ccp) dei cationi A e B con gli anioni all'interno delle cavità. Nelle strutture tipo pirocloro, tutti gli anioni si trovano nelle cavità tetraedriche, occupandone $7/8$; nelle strutture tipo weberite, un anione è asimmetricamente localizzato in una cavità ottaedrica, cosicché solo $6/8$ delle cavità tetraedriche e $1/4$ di quelle ottaedriche sono occupate (Figura 1.4). Da questo deriva una diversa posizione di uno strato M rispetto allo strato N sottostante (Grey et al., 1999). In entrambe le strutture i poliedri B degli strati M sono legati tramite vertici e formano un anello pseudo-esagonale e dei triangoli equilateri (Figura 1.1). I poliedri B dello strato N sottostante cadono perfettamente sotto il centro dei triangoli equilateri (Figura 1.5) nelle strutture tipo pirocloro, mentre a causa dello spostamento relativo dei due strati, nelle strutture tipo weberite si trovano localizzati asimmetricamente sotto l'anello pseudo-esagonale (Figura 1.5).

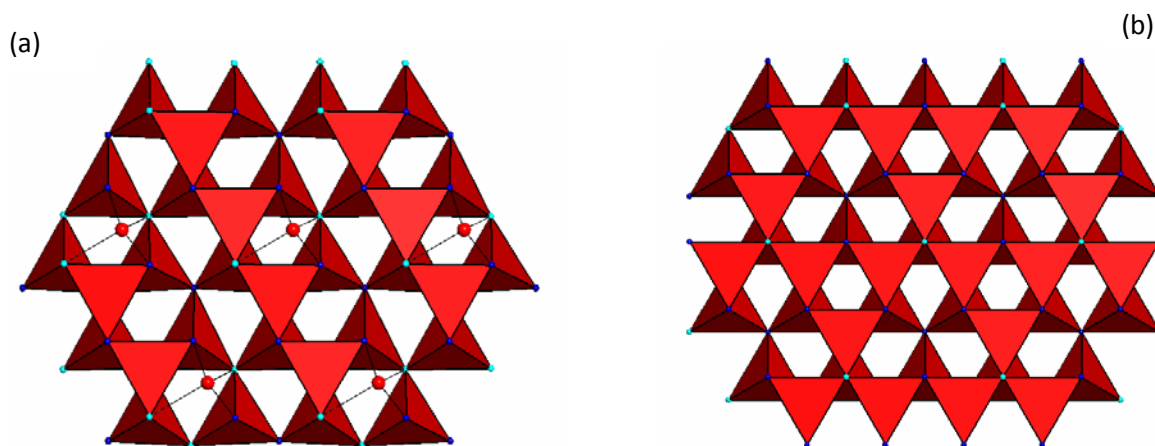


Figura 1.4 – Distribuzione dei poliedri centrati sugli anioni $X(A,B)_4$ nella struttura tipo weberite (a); nella struttura tipo pirocloro (b) (Bonazzi e Bindi; 2007).

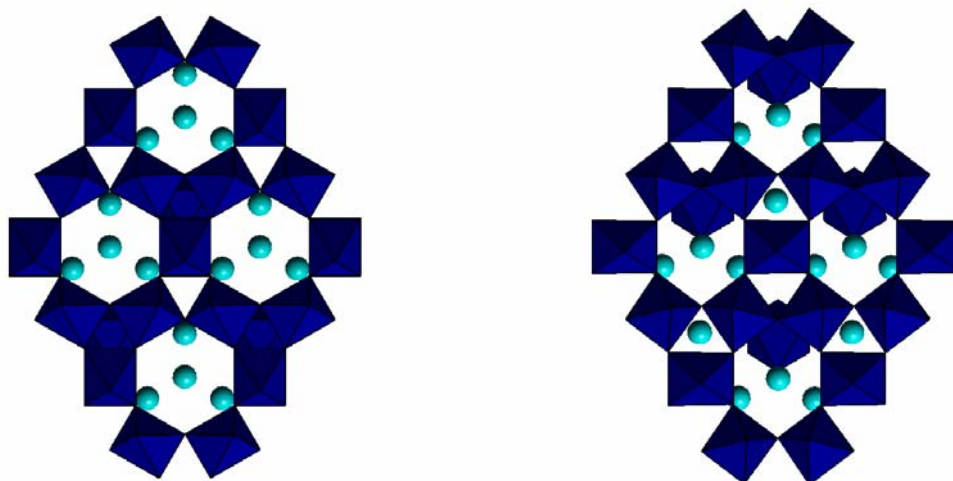


Figura 1.5 – Coppie di strati M e N in cui i poliedri B dello strato N si trovano sotto il centro dei triangoli equilateri formati dai poliedri B dello strato M per le strutture tipo pirocloro (a sinistra), mentre si trovano all'interno degli anelli pseudo-esagonali per le strutture tipo weberite (a destra).

Anche le strutture tipo zirconolite, formula ideale $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, possono essere messe in relazione con quelle tipo weberite e tipo pirocloro utilizzando la stessa descrizione con i poliedri centrati sugli anioni. Le strutture tipo zirconolite, infatti, presentano la stessa distribuzione degli anioni delle strutture tipo pirocloro dato che questi occupano $7/8$ delle cavità tetraedriche. Anche nel caso della zirconolite esistono numerosi politipi naturali e sintetici tra cui la zirconolite- $2M$ (Gatehouse et al., 1981), $-3T$, $-3O$ (Mazzi e Munno 1983), $-4M$ (Coelho et al., 1997) e $-6T$ (Smith et al., 1993). Da queste considerazioni è anche possibile affermare che le strutture tipo pirocloro possono essere considerate politipi cubici di strutture tipo zirconolite. È importante sottolineare che senza un'accurata analisi strutturale, può essere difficile distinguere politipi analoghi nei due diversi tipi strutturali (weberite e zirconolite). Per esempio, i politipi $3T$ tipo zirconolite e tipo weberite presentano cella elementare simile, cristallizzano entrambi nel gruppo spaziale $P3_121$ e possono essere distinti

tra di loro soltanto dalla diversa posizione di un anione, che nella weberite occupa una cavità ottaedrica.

Il motivo per cui questi composti tendono a cristallizzare in uno dei diversi tipi strutturali è un problema affrontato in molti studi e ancora in parte non risolto. Brisse et al. (1972) e Knop et al. (1980) esaminarono i campi di stabilità di pirocloro e weberite (P-W) in alcuni composti con formula $A_2Sb_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Cd$) e individuarono due fattori che sembrano regolare la stabilizzazione di un politipo rispetto ad un altro: il raggio ionico dei cationi A e B e l'elettronegatività. Grandi valori di raggio ionico e bassa elettronegatività favoriscono le strutture tipo weberite, mentre il contrario favorisce le strutture tipo pirocloro. Inoltre, gli stessi autori studiarono in particolare il composto $Ca_2Sb_2O_7$ e stabilirono che poteva esistere in entrambe le modificazioni strutturali. Sintesi effettuate con reazioni allo stato solido-solido portarono sempre alla formazione di una struttura tipo weberite o ad una mescolanza delle due strutture (Brisse et al., 1972), mentre basse temperature e alte pressioni di sintesi portarono alla formazione di una struttura tipo pirocloro (Knop et al., 1980). Molti composti studiati tramite diffrazione-X da polveri (Subramanian et al., 1983), sono stati descritti come “piroclori romboedricamente distorti”, non essendo ancora chiara la differenza tra strutture tipo weberite e tipo pirocloro (o tipo zirconolite). Tra questi, per esempio le fasi $(Mn_{1-x}Cd_x)Sb_2O_7$ (Subramanian et al., 1984) in cui i composti a più alti contenuti di Mn ($Mn > 0.8$ apfu) presentavano una cella romboedrica. Nello stesso sistema, il termine estremo in cui il sito A è totalmente occupato da Mn^{2+} ($Mn_2Sb_2O_7$) è stato ristudiato da Scott (1990), il quale stabilì che questo composto ha una struttura tipo weberite-3T (gruppo spaziale $P3_121$). Dato che nessuna discontinuità era stata osservata lungo l'intervallo composizionale studiato da Subramanian et al. (1984), è possibile supporre che il composto $(Mn_{1-x}Cd_x)Sb_2O_7$ mantenga una struttura tipo weberite-3T fino alla trasformazione ad una struttura cubica tipo

pirocloro. Questo sembra indicare che la trasformazione da una struttura tipo weberite-3T ad una tipo pirocloro possa essere messa in relazione alle dimensioni del catione A rispetto a quelle del catione B (rapporto della media dei raggi ionici di $[A^{2+}]^{VIII}$ e $[B^{5+}]^{VI}$ nell'intervallo 1.60-1.70 per le fasi trigonali). Considerando la dimensione dei cationi A e B come la causa della formazione di un composto con struttura tipo weberite o tipo pirocloro, più recentemente Cai e Nino (2009), in un diagramma in cui sono stati considerati 159 ossidi con struttura tipo pirocloro e 131 con struttura tipo-weberite, hanno osservato che i cationi A con grandi raggi ionici favoriscono la formazione di una struttura tipo weberite. L'analisi dei dati ottenuti indica che per la maggioranza dei composti che adottano una struttura tipo pirocloro, il catione A ha un raggio ionico (R_A) che varia tra 0.97 a 1.13 Å, mentre varia tra 1.10 e 1.30 Å nelle strutture tipo weberite. Il rapporto R_A/R_B per le strutture tipo weberite si trova nell'intervallo tra 1.5 e 2.0, ma questo valore è ampiamente sovrapposto a quello osservato per le strutture tipo pirocloro (1.4-2.2). Da questi dati è chiaro come il rapporto dei raggi ionici non possa essere l'unico fattore discriminante tra le due strutture ed è per questo che è stata presa in considerazione nuovamente l'elettronegatività (χ), dato che la formazione di una struttura tipo weberite sembra essere fortemente legata al carattere covalente dei legami (Sych, et al., 1988; Lopatin et al., 1985; Weller et al., 2003; Burchard e Rudorff, 1979). Lopatin et al. (1985) utilizzarono χ_A e χ_B contro R_A/R_B per dividere i campi di esistenza delle due strutture, mentre Weller et al. (2003) utilizzarono solo χ_A e χ_B . Infine, nell'ambito dei soli composti con formula generale $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$, Cai e Nino (2009) hanno utilizzato il rapporto R_A/R_B contro la ionicità del legame A-O relativa $[I_{A-O}/(I_{A-O} + I_{B-O})]$ dove $I_{A-O} = 1 - \exp[-0.25(\chi_A - \chi_0)^2]$ - (Sych, et al., 1988) Figura 1.6].

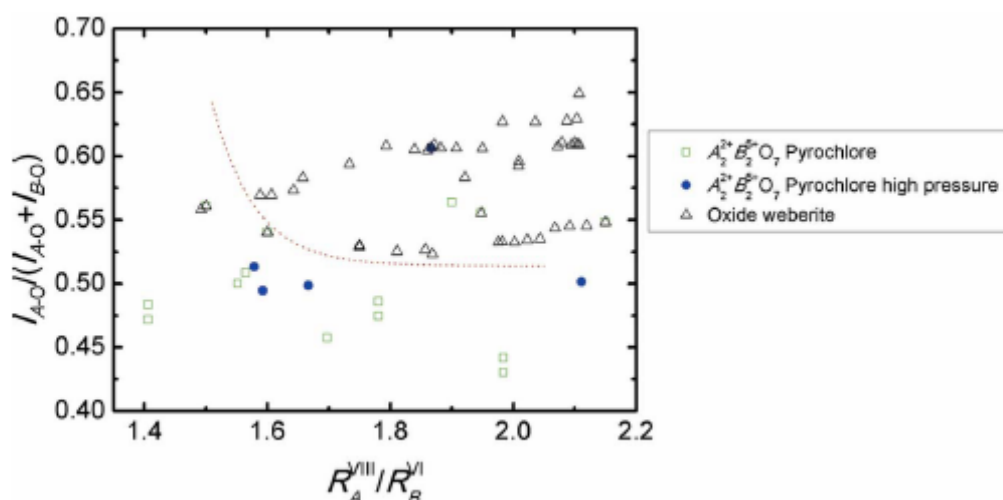


Figura 1.6 – Distribuzione di composti con formula generale $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ (Cai e Nino, 2009). I composti con struttura tipo pirocloro hanno preferibilmente bassi valori di ionicità di legame relativa rispetto ai composti con struttura tipo weberite. I pallini blu rappresentano composti che se sintetizzati ad alta pressione sembrano avere una struttura tipo pirocloro mentre a pressione ambiente hanno una struttura tipo weberite.

Dal diagramma risultante (Figura 1.6), si osserva una distinzione tra i due tipi di strutture con quelle tipo weberite che sembrano favorite da alti valori di $I_{A-O}/(I_{A-O}+I_{B-O})$ e di R_A/R_B rispetto a quelle tipo pirocloro. Per esempio, secondo Cai e Nino (2009), i composti $Ca_2Sb_2O_7$ e $Pb_2Sb_2O_7$ cadono nel campo delle weberiti. Ma la formazione di una struttura tipo pirocloro o tipo weberite in questi due composti sembra essere influenzata anche dalle condizioni di sintesi, in tutti e due i casi l'aumento di pressione favorisce la formazione di strutture tipo pirocloro. Da questi studi si comprende come, anche se il raggio ionico e la ionicità di legame sono fra i fattori più rilevanti nell'influenzare la cristallizzazione di un composto in uno dei due tipi strutturali, esistono altri parametri o caratteristiche cristallografiche che possono giocare un ruolo decisivo nel determinare la prevalenza di un tipo strutturale rispetto all'altro.

In questo lavoro di tesi è stato preso in considerazione il campo descritto dal sistema pseudo-binario $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ cercando di fare chiarezza sulle relazioni tra le strutture di questi composti e le loro proprietà termodinamiche, in funzione della variazione di composizione chimica. Il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ è uno tra i composti con struttura tipo weberite più importante, date le sue proprietà ferroelettriche (Ivanov et al., 1998), e ha una struttura tipo weberite-2O se sintetizzato ad alte temperature (Brisse et al., 1972; Ivanov et al., 1998). Invece $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ corrisponde alla formula chimica ideale del minerale ingersonite (Dunn et al., 1988), l'unico ossido di antimonio naturale con struttura tipo weberite (politipo 3T - Bonazzi e Bindi, 2007). Il sistema pseudo-binario $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ è stato scelto per la possibilità di studiare in che modo la variazione chimica nel sito A (raggio ionico diverso) può influenzare la formazione delle diverse strutture tipo weberite. Inoltre, la scelta di questo sistema dà la possibilità di chiarire, grazie a studi in alta pressione e in alta temperatura *in situ*, se queste variabili possano essere determinanti nella transizione di fase da una struttura tipo weberite ad una tipo pirocloro (o tipo zirconolite). Infatti, da studi precedenti è stato dimostrato che il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, se sintetizzato a pressione superiore a 6 GPa, ha una struttura cubica tipo pirocloro, mentre ad alta temperatura e bassa pressione una struttura rombica tipo weberite (Knop et al., 1980). Il minerale ingersonite può risultare invece un caso di studio interessante in alta pressione. Infatti nella struttura dell'ingersonite, il Ca e il Mn sono ordinati in siti strutturali indipendenti e una transizione di fase verso una struttura tipo pirocloro implicherebbe una distribuzione disordinata dei due elementi in un unico sito strutturale, che a temperatura ambiente sembra alquanto improbabile. La transizione invece, verso una struttura tipo zirconolite-3T sembra possibile dato che questa struttura è basata sulla stessa distribuzione anionica di una struttura tipo pirocloro, ma permette a differenti cationi di essere ordinati in siti indipendenti. Inoltre, la scelta di questi due composti per gli studi in alta

pressione *in situ* offre la possibilità di studiare la comprimibilità e l'espansione termica di diverse strutture tipo weberite.

In questa tesi di dottorato quindi sono stati messi a punto metodi per ottenere polveri e cristalli singoli dei termini estremi e dei composti intermedi del sistema e sono stati effettuati due studi di diffrazione a cristallo singolo *in situ* in alta pressione ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Ca}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sb}_2\text{O}_7$) e uno studio su polveri *in situ* in alta temperatura ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$).

2. Metodi sperimentali

2.1 – Metodi di sintesi

Le sintesi sono state effettuate con lo scopo di ottenere le fasi pure, $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ (composizione dell'ingersonite) e i composti intermedi $\text{Ca}_{4-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ ($x = 0.33, 0.50, 0.67, 0.84$) del sistema pseudo-binario $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$. Per tutte le sintesi sono stati utilizzati i seguenti reagenti: MnO , Sb_2O_5 , Sb_2O_3 (99.9%- Aldrich), $\text{Ca}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.9% Aldrich), CaCO_3 (99.9%- Aldrich). Per ciascuna sintesi sono state effettuate numerose prove variando uno o più parametri (temperatura, tempo dell'esperimento, materiali di partenza, uso di un fondente) al fine di ottenere le fasi desiderate non solo come prodotto microcristallino ma anche in cristalli di dimensioni tali da poter effettuare studi a raggi-X a cristallo singolo. Per i composti con struttura tipo weberite ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$) sono state effettuate 12 sintesi (Tabella 2.1) in cui è stato utilizzato antimonio anche a diverso stato di ossidazione (Sb_2O_5 , Sb_2O_3) e diversi reagenti per il calcio (nitrato tetraidrato e carbonato anidro, preferendo quest'ultimo, più facile da omogeneizzare). Nel tentativo di ottenere cristalli singoli di dimensioni superiori ai 100 μm è stata applicata la tecnica di sintesi già sperimentata da Bhattacharya et al. (2007), aggiungendo ai reagenti in rapporto 1:1.5 il tetraborato di sodio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), che scaldato tra 1000 e i 1100°C si comporta come fondente favorendo la cristallizzazione dei prodotti.

Tabella 2.1- Sintesi dei composti tipo weberite

Run	Reagenti	Condizioni	Prodotti
1w	CaCO ₃ , Sb ₂ O ₅	500°C,168h	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ microcristallino
2w	CaCO ₃ , Sb ₂ O ₅	800°C,168h	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ microcristallino
3w	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O, Sb ₂ O ₅	1100°C,84h	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ microcristallino
4w	CaCO ₃ , Sb ₂ O ₃	1100°C, 48h	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ microcristallino
5w	CaCO ₃ , Sb ₂ O ₃ (+ Na ₂ B ₄ O ₇)	1100°C,1mese	Ca ₂ Sb ₂ O ₇ cristalli (> 80µm)
6w	CaCO ₃ , MnO, Sb ₂ O ₃	1100°C, 84h	Ca ₃ MnSb ₄ O ₁₄ microcristallino
7w	MnO, Sb ₂ O ₃	1100°C,84h	Mn ₂ Sb ₂ O ₇ microcristallino
8w	MnO, Sb ₂ O ₅	1100°C,84h	Mn ₂ Sb ₂ O ₇ microcristallino
9w			
10w			Ca _{4-x} Mn _x Sb ₄ O ₁₄
11w	CaCO ₃ , MnO, Sb ₂ O ₃	1100°C, 84h	con x= 0.33, microcristallino
12w			0.50,0.67,0.84

In tutte le sintesi effettuate i reagenti sono stati pre-riscaldati in forno a 110°C per 1h per eliminare l'acqua in eccesso e successivamente mescolati in un mortaio d'agata sotto acetone fino alla completa omogeneizzazione. I reagenti, così trattati, sono stati posti in un crogiolo di platino e scaldati con un gradiente di 1°C/min fino alla temperatura prevista. Dopo un tempo variabile per ciascuna sintesi (Tabella 2.1), le cariche sono state raffreddate lentamente all'interno del forno. Dopo numerose prove è stato stabilito che la temperatura di sintesi migliore a cui effettuare l'esperimento è 1100°C, dato che temperature inferiori richiedono durate dell'esperimento più lunghe, con tempi quasi raddoppiati per poter ottenere gli stessi risultati.

2.2 – Microanalisi EDS-SEM

Analisi chimiche semiquantitative per una prima caratterizzazione dei campioni naturali e dei prodotti di sintesi sono state effettuate tramite microscopio elettronico a scansione Philips SEM 515. Il tempo di acquisizione del segnale per ogni punto analisi è stato scelto, a seconda dei casi, in un valore compreso tra i 100 e i 240 s, con un potenziale di accelerazione di 25 kV. I campioni sono stati preparati previa inglobatura in resina polimerica, lucidati con pasta diamantata da 3 a 0.25 μm e sottoposti a metallizzazione con film di grafite.

2.3 - Microanalisi WDS-EPMA

Solo sui campioni di maggiore interesse sono state effettuate analisi chimiche quantitative per mezzo di microsonda elettronica (CAMECA-CAMEBAX, Università di Padova), con fascio focalizzato (circa 1 μ m) e operante a 15kV x 15nA. I tempi di conteggio sono stati: 10 s (picco) e 5 s (fondo) per Ca, Mn, Mg, Fe e Sb; 20 s (picco) e 10 s (fondo) per il F. Gli elementi analizzati per il gruppo di campioni studiati, le linee di emissione utilizzate, gli standard impiegati e le condizioni operative adottate sono riportati in Tabella 2.2. La riduzione dei dati delle intensità sono state eseguite con la correzione PAP utilizzando il programma fornito dalla CAMECA (Pouchou e Pichoir, 1985).

Tabella 2.2 – Informazioni generali sulle analisi WDS.

Elemento analizzato	Linea	Standard impiegato
Ca	<i>Kα</i>	wollastonite
Mn	<i>Kα</i>	MnTiO ₃ sintetico
Mg	<i>Kα</i>	forsterite
Fe	<i>Kα</i>	Fe ₂ O ₃ sintetico
Sb	<i>Lα</i>	Sb ₂ O ₃ sintetico
F	<i>Kα</i>	Apatite-(CaF)

2.4 – Diffrazione a raggi-X a temperatura ambiente (cristallo singolo)

Per le determinazioni delle celle elementari ed eventuali raccolte delle intensità diffratte da cristallo singolo sono stati utilizzati i diffrattometri: Bruker P4 (goniometro a 4 cerchi), Bruker MACH3 (geometria K) e un Oxford-Xcalibur3 equipaggiato di detector CCD. In Tabella 2.3 sono riportati i dettagli sulle condizioni sperimentali usate e sui raffinamenti strutturali eseguiti. Questi ultimi, sono stati effettuati utilizzando il programma SHELX-97 (Sheldrick 1997). Per minerale ingersonite sono state scelte come coordinate iniziali degli atomi quelle riportate da Bonazzi e Bindi (2007), per il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ quelle di Au et al. (2007). Tutti i siti sono stati considerati completamente occupati e i fattori termici anisotropi. In entrambi i casi, i dettagli dei raffinamenti strutturali sono mostrati in Tabella 2.3, mentre le coordinate atomiche e i fattori termici isotropi e anisotropi sono riportati in Tabella 2.4 e 2.5.

Tabella 2.3 – Dettagli delle condizioni sperimentali, delle raccolte e dei raffinamentistrutturali effettuati sul minerale ingersonite e sul composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a pressione ambiente.

	Ingersonite ($\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$)	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
Gruppo spaziale	$P3_121$	<i>Imma</i>
Dimensioni del cristallo (μm)	70x80x84	40x50x100
Strumento utilizzato	Oxford Diffraction Xcalibur3	Oxford Xcalibur Xcalibur3
Condizioni raccolta (MoK α)	50kV x 35mA	40kV x 40mA
Tipo di scansione	ω e φ	ω
Ampiezza per frame ($^\circ$)	0.80	1.00
Tempo di esposizione (s/frame)	50	30
Numero di frames	3500	247
Correzione per l'assorbimento	SADABS (Sheldrick, 1996)	ABSPACK (Oxford Diffraction, 2006)
Intervallo di theta ($^\circ$)	1 – 28.56	1 – 32.32
Intervallo degli h	-8< h <9	-8< h <10
Intervallo degli k	-9< k <5	-13< k <15
Intervallo degli l	-23< l <23	-11< l <9
Numero di parametri raffinati	103	37
Riflessi raccolti	4365	1591
Riflessi indipendenti	1289	520
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	1030	407
$R_{\text{int}}(\%)$	3.82	3.88
$R_{\text{obs}}(\%)$	4.55	3.40
$R_{\text{all}}(\%)$	6.62	4.36
$\Delta\rho_{\text{max}}(\text{e}/\text{\AA}^3)$	1.09	1.30
$\Delta\rho_{\text{min}}(\text{e}/\text{\AA}^3)$	-1.48	-2.78

Tabella 2.4 – C coordinate atomiche e fattori termici a pressione ambiente del minerale ingersonite.

occupazione		x/a	y/b	z/c	U_{4g}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
B1	1.00Sb	.3205(3)	0	.3333	.0090(3)	.0113(6)	.0082(6)	.0063(4)	.0041(3)	.0002(3)	.0003(6)
B2	0.96Sb+0.04Mg	.3306(3)	0	.8333	.0101(3)	.0106(5)	.0106(7)	.0091(4)	.0053(4)	-.0001(3)	-.0001(6)
B3	0.96Sb+0.04Mg	.3340(3)	.5031(5)	.8348(1)	.0071(2)	.0083(5)	.0074(4)	.0064(3)	.0045(5)	.0007(3)	.0003(3)
A1	0.92Ca+0.08Mn	0	.843(2)	.6667	.014(1)	.006(2)	.019(2)	.013(2)	.0028(9)	-.001(2)	-.0004(8)
A2	0.92Mn+0.08Sb	.839(1)	0	.8333	.0193(9)	.024(2)	.028(2)	.008(1)	.0142(9)	.0037(7)	.008(1)
A3	0.94Ca+0.06Mn	.498(2)	.3492(8)	.6615(1)	.0132(8)	.010(1)	.012(2)	.013(1)	.003(2)	-.002(1)	.001(1)
O1		.203(1)	.217(1)	.1469(5)	.024(2)	.018(5)	.040(6)	.020(5)	.019(5)	.003(4)	.004(4)
O2		.549(1)	.609(2)	.2028(4)	.029(2)	.060(6)	.040(6)	.009(4)	.040(6)	.003(4)	.002(4)
O3		.194(1)	.638(1)	.1482(4)	.018(2)	.003(4)	.021(5)	.018(4)	-.004(3)	-.002(4)	.001(4)
O4		-.037(1)	.310(1)	.0561(4)	.020(2)	.023(5)	.023(5)	.018(4)	.014(4)	-.004(3)	-.007(4)
O5		-.056(1)	.801(2)	.0564(4)	.015(2)	.016(4)	.020(6)	.018(4)	-.004(3)	-.002(4)	.002(4)
O6		.539(2)	.402(1)	.0557(4)	.017(2)	.014(5)	.021(4)	.012(5)	.005(5)	-.005(5)	.002(3)
O7		.540(2)	.803(2)	.0595(4)	.015(2)	.023(6)	.012(5)	.015(4)	.013(3)	.003(5)	.002(5)

Nota: il raffinamento delle occupanze porta alla seguente formula $^A[\text{Ca}_{2.80}\text{Mn}_{1.12}\text{Sb}_{0.08}]^B[\text{Sb}_{3.88}\text{Mg}_{0.12}]\text{O}_{13.88}\text{F}_{0.12}$ (quantità di fluoro calcolata in modo da raggiungere la eutralità delle cariche)

Tabella 2.5 – Coordinate atomiche e fattori termici del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (gruppo spaziale $Imma$).

occupancy		x/a	y/b	z/c	U_{eq}	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
A1	Ca	0	0	0	.079(4)	.008(1)	.0102(9)	.0058(9)	.0	.0	.0023(7)
A2	Ca	.25	.25	.75	.0100(4)	.007(1)	.0077(9)	.015(1)	.0	.0005(7)	.0
B1	Sb	.25	.25	.25	.0049(2)	.0050(3)	.0038(3)	.0059(3)	.0	.0001(2)	.0
B2	Sb	0	0	.50	.0052(2)	.0058(4)	.0042(3)	.0056(3)	.0	.0	.0005(2)
O1	O	0	.25	.1514(9)	.011(1)	.006(3)	.015(3)	.011(3)	.0	.0	.0
O2	O	0	.4079(5)	.7281(5)	.0080(9)	.012(2)	.006(2)	.006(2)	.0	.0	-.000(2)
O3	O	.2928(4)	.6182(3)	.9358(4)	.0082(6)	.008(1)	.007(1)	.009(1)	.001(1)	.000(3)	.003(1)

2.5 – Diffrazione a raggi-X in alta pressione “in situ” a cristallo singolo

2.5.1 – DAC (Diamond anvil cell)

Al fine di generare e mantenere condizioni di alta pressione idrostatica in un ambiente chiuso dove tenere il cristallo durante le misure di diffrazione è stata utilizzata una “diamond anvil cell” (DAC). Il campione da sottoporre ad alta pressione e il mezzo utilizzato per calibrare la pressione (di solito fluorite, rubino e/o quarzo) sono posti tra due diamanti allineati all’interno di un “gasket” (una guarnizione formata da una sottile lamina metallica con al centro una cavità), riempito con un mezzo fluido o gassoso che crea un ambiente idrostatico intorno al campione. La pressione è applicata tramite la torsione meccanica di quattro viti che servono anche a stabilizzare la cella a diamante. Oltre che per la sua ben nota durezza, il diamante è appunto il miglior materiale possibile perché è trasparente ad un vasto intervallo di radiazioni elettromagnetiche (5eV–10keV), ha una eccellente conduttività meccanica e una bassissima espansione termica, il che lo rende ideale per sopportare il carico applicato con una minima deformazione meccanica. Le dimensioni del diamante utilizzato per l’esperimento dipendono dal volume del campione studiato, dall’intervallo di pressione richiesto e dall’assorbimento. In generale, più piccolo è il diamante, più bassi sono gli effetti dell’assorbimento, ma sono più alte le possibilità di fallire l’esperimento a basse pressioni. Il mezzo utilizzato per stabilizzare la cella è molto importante per ridurre eventuali deformazioni all’interno della DAC (che possono causare il fallimento dell’esperimento), e per mantenere il preciso allineamento parallelo dei diamanti nell’ordine di pochi μm per la massima pressione generata (Figura 2.1). Le dimensioni e il diametro della cavità del “gasket”

influenzano fortemente il limite di pressione che può essere raggiunto. I materiali più comuni usati sono il tungsteno, il renio e l'acciaio.

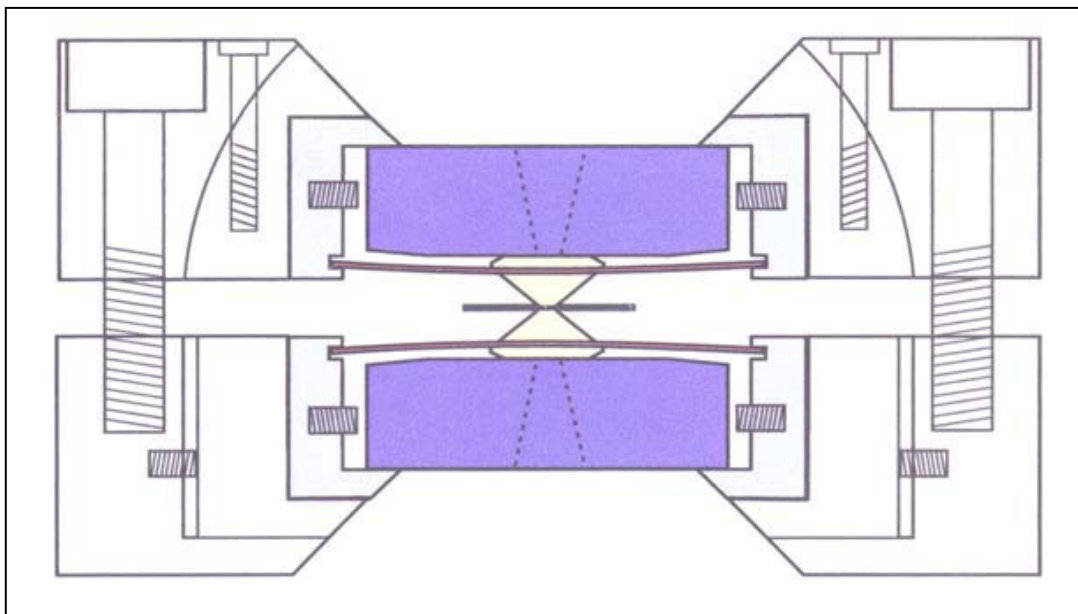


Figura 2.1 – Sezione trasversale di una cella a diamante (DAC) in cui si può osservare i due diamanti con al centro il “gasket” in cui viene inserito il campione (Miletich, 2000).

La pressione generata nella DAC è limitata anche dal tipo di mezzo di trasmissione utilizzato. Come riportato da Angel et al. (2007), per alcuni mezzi il limite di pressione è di molto inferiore ai 5 GPa, per esempio per l'olio di silicone è circa 1 GPa, per l'azoto è circa 3 GPa, mentre per la miscela metanolo-etanolo 4:1 è circa 10 GPa. Per effettuare misure di diffrazione a raggi-X a cristallo singolo ottimali, bisogna cercare di minimizzare gli effetti di assorbimento da parte della DAC, massimizzare il numero degli effetti di diffrazione registrabili e la stabilità dell'apparato e mantenere le condizioni sperimentali desiderate per un largo intervallo di pressione.

Per gli esperimenti di diffrazione a raggi-X in DAC, insieme al cristallo si pone anche uno standard interno per il controllo della pressione. Lo standard interno è normalmente un

cristallo singolo relativamente piccolo di una sostanza di cui alcune proprietà facilmente misurabili cambino in modo consistente al variare della pressione. Inizialmente fu usato un rubino (sono sufficienti cristalli di piccole dimensioni con diametro di alcuni μm) utilizzando lo spostamento del picco di fluorescenza nello spettro Raman (Figura 2.2) per la misura della pressione (Forman et al., 1972). Tuttavia, una forte dipendenza dalla temperatura di questo spettro e l'errore dovuto ad una non perfetta misurazione del picco, portano ad un errore totale nel calcolo della pressione maggiore di quello ottenuto utilizzando come standard interno per esempio il quarzo o la fluorite. In questi ultimi due casi la misura della pressione è ottenuta grazie alla misurazione dei parametri di cella che sono stati ottenuti sperimentalmente determinando l'Equazione di Stato (EoS). Questi due minerali hanno caratteristiche che li rendono i più idonei per essere utilizzati come standard interni di pressione: alta simmetria, piccolo volume di cella, stabilità in aria e nel mezzo usato per applicare la pressione e effetti di diffrazione molto intensi (Hazen and Finger, 1981). Tradizionalmente sono stati usati il rubino o la fluorite ma recentemente è stato osservato che il miglior standard interno è il quarzo, dato che riduce notevolmente gli errori sulla valutazione della pressione rispetto ai primi due. Il rubino è comunque comunemente utilizzato per controllare velocemente l'aumento di pressione dentro la DAC o nei casi in cui non sia possibile inserire il quarzo o la fluorite all'interno della cavità del gasket. L'Equazione di Stato della fluorite è stata per prima studiata da Hazen e Finger (1981) e raffinata da Angel et al. (1993). Il quarzo è stato introdotto come possibile mezzo di pressione da Angel et al. (1997), che ha determinato la sua Equazione di Stato basandosi su quella della fluorite e indipendentemente su misurazioni ultrasoniche della costanti elastiche (McSkimmin et al., 1965). Il quarzo è stabile oltre i 10 GPa, è molto sensibile alle variazioni di P e l'errore sul calcolo della pressione è inferiore a 0.01 GPa.

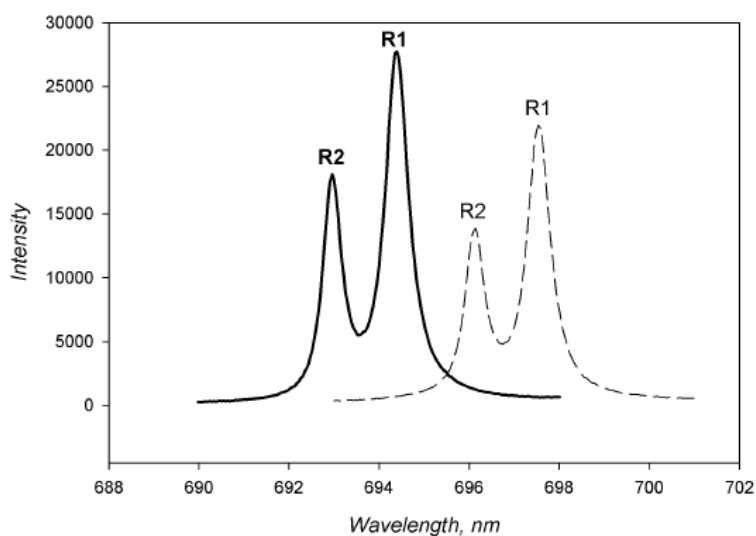


Figura 2.2.- Spostamento dei picchi di fluorescenza del rubino con la pressione misurati grazie alla spettroscopia Raman. La linea continua corrisponde a pressione ambiente, la linea tratteggiata a 9.3 GPa.

2.5.2 – Condizioni sperimentali utilizzate

Sono state effettuate due serie di esperimenti in alta pressione rispettivamente sul minerale ingersonite ($\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$) e sul composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. La prima serie di esperimenti (ingersonite) è stata effettuata nei laboratori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Perugia, utilizzando una cella a diamante ETH-DAC (Miletich et al., 1999), che è stata creata specificatamente per esperimenti in diffrazione a raggi-X, ma può essere modificata per essere utilizzata per misurazioni di spettri Raman, Infrarosso, UV etc. Nella DAC, oltre al campione, è stato inserito un frammento di quarzo- α e uno di BaFCl drogato al Sm^{2+} come standard per la misurazione della pressione. La cavità nel gasket (Inconel 750X), precedentemente indentato, aveva uno spessore di 180 μm e un diametro di

300 μm . Come mezzo idrostatico di trasmissione della pressione è stato utilizzato una soluzione di metanolo-etanolo (4:1), regolando l'aumento di pressione attraverso la stima dello spostamento della lunghezza d'onda (6876 Å) del picco di fluorescenza del Sm^{2+} (Comodi e Zanazzi, 1993). Successivamente a ogni esperimento di diffrazione, la pressione è stata misurata più accuratamente utilizzando le variazioni di cella del cristallo di quarzo (Angel et al., 1997). L'intervallo di pressioni studiato varia da pressione ambiente a 7.42 GPa.

La seconda serie di esperimenti ($\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) è stata effettuata nei laboratori del Bayerisches GeoInstitut (BGI) con una cella a diamante BGI (BGI-DAC) utilizzando un "gasket" di acciaio (T301) precedentemente indentato (cavità di spessore di circa 60 μm e diametro di 300 μm). Il mezzo di pressione utilizzato è stato lo stesso dell'esperimento precedente e come standard interno di pressione è stato usato solo un cristallo di rubino a causa delle ridotte dimensioni della cavità del "gasket", richieste dalle piccole dimensioni del cristallo. L'intervallo di pressioni studiato varia da pressione ambiente a 9.2 GPa.

Nel primo caso la DAC è stata centrata sul diffrattometro seguendo la procedura di Budzianowsky e Katrusiak (2004). Le intensità dei riflessi sono state raccolte con un diffrattometro a detector areale (50 kV e 35mA), e i parametri di cella del campione e del quarzo sono stati ogni volta misurati con un diffrattometro a detector puntuale che consente una maggiore accuratezza. Tutti i dettagli delle raccolte e dei raffinamenti sono riportati in Tabella 2.6, mentre le coordinate atomiche e i fattori termici isotropi in Tabella 2.7.

Nel secondo caso sono stati misurati solo i parametri di cella del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (riportati nel Capitolo 3.2.3) utilizzando un diffrattometro Huber a quattro cerchi (50kV e 40mA) raccogliendo 12-16 riflessi di diffrazione ciascuno in otto diverse posizioni (King and Finger, 1979) in un intervallo di 2θ tra 10° e 32° e di ampiezza tra 0.050° e 0.120° in ω (Angel, 2000).

Tabella 2.6 – Dettagli delle raccolte e dei raffinamenti strutturali in alta pressione del minerale ingersonite.

Pressione (GPa)	2.25	4.23	5.41	6.38	7.42
Intervallo di theta (°)	1 - 28.34	1 - 23.09	1 - 28.13	1 - 28.60	1 - 28.05
Intervallo degli h	$-9 < h < 9$	$-7 < h < 7$	$-9 < h < 9$	$-9 < h < 9$	$-9 < h < 9$
Intervallo degli k	$-9 < k < 9$	$-6 < k < 6$	$-9 < k < 9$	$-9 < k < 9$	$-9 < k < 9$
Intervallo degli l	$-6 < l < 6$	$-6 < l < 6$	$-6 < l < 6$	$-7 < l < 6$	$-7 < l < 6$
Parametri raffinati	45	45	45	45	45
Riflessi raccolti	5214	2334	3073	4930	3063
Riflessi indipendenti	444	273	258	435	283
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	329	210	178	329	190
$R_{int}(\%)$	11.23	10.74	8.81	8.20	8.47
$R_{obs}(\%)$	5.80	5.46	5.04	5.49	5.82
$R_{all}(\%)$	7.14	6.67	6.81	7.28	8.61
$\Delta\rho_{max}(e/\text{\AA}^3)$	1.32	0.75	0.70	1.26	0.98
$\Delta\rho_{min}(e/\text{\AA}^3)$	-1.10	-0.93	-0.71	-1.27	-0.87

Tabella 2.7 – Coordinate atomiche a differenti pressioni del minerale ingersonite.

<i>P</i> (GPa)	2.25	4.23	5.41	6.38	7.42
B1 <i>x/a</i>	.3193(4)	.3185(5)	.3170(7)	.3188(5)	.3191(8)
<i>U_{eq}</i>	.116(8)	.016(1)	.018(1)	.004(8)	.015(1)
B2 <i>x/a</i>	.3298(4)	.3271(6)	.3279(5)	.3303(6)	.3313(9)
<i>U_{eq}</i>	.010(7)	.013(1)	.0142(9)	.0085(7)	.016(1)
B3 <i>x/a</i>	.3351(4)	.3362(6)	.3368(5)	.3360(3)	.3364(8)
<i>y/b</i>	.5002(8)	.5035(7)	.5006(5)	.5001(8)	.4986(7)
<i>z/c</i>	.8354(3)	.8351(4)	.8360(3)	.8343(3)	.8340(4)
<i>U_{eq}</i>	.0079(6)	.014(1)	.0132(7)	.0033(6)	.0114(8)
A1 <i>y/b</i>	.842(2)	.839(2)	.832(1)	.840(2)	.844(3)
<i>U_{eq}</i>	.013(2)	.014(4)	.007(2)	.018(3)	.018(4)
A2 <i>x/a</i>	.829(2)	.834(2)	.829(1)	.826(2)	.827(3)
<i>U_{eq}</i>	.024(2)	.030(3)	.019(3)	.025(3)	.026(3)
A3 <i>x/a</i>	.496(2)	.487(2)	.487(1)	.491(2)	.500(3)
<i>y/b</i>	.3457(9)	.342(2)	.344(1)	.348(1)	.349(2)
<i>z/c</i>	.6619(7)	.662(1)	.6652(9)	.6223(8)	.659(1)
<i>U_{eq}</i>	.014(2)	.023(4)	.010(2)	.015(3)	.025(3)
O1 <i>x/a</i>	.198(2)	.199(3)	.201(3)	.197(3)	.199(5)
<i>y/b</i>	.210(3)	.220(3)	.212(3)	.202(4)	.203(5)
<i>z/c</i>	.144(3)	.151(3)	.151(3)	.153(3)	.145(3)
<i>U_{eq}</i>	.031(6)	.027(7)	.012(6)	.037(8)	.023(8)
O2 <i>x/a</i>	.561(2)	.553(3)	.565(3)	.559(3)	.545(5)
<i>y/b</i>	.609(2)	.604(3)	.605(3)	.609(3)	.605(6)
<i>z/c</i>	.199(2)	.197(3)	.193(5)	.188(3)	.172(5)
<i>U_{eq}</i>	.017(4)	.019(6)	.034(8)	.026(5)	.05(1)
O3 <i>x/a</i>	.194(3)	.191(4)	.188(3)	.191(3)	.197(6)
<i>y/b</i>	.636(3)	.634(4)	.628(4)	.628(3)	.637(7)
<i>z/c</i>	.1609(3)	.164(4)	.161(3)	.154(3)	.151(6)
<i>U_{eq}</i>	.037(6)	.06(1)	.027(8)	.022(7)	.07(2)
O4 <i>x/a</i>	-.028(2)	-.030(3)	-.024(4)	-.035(3)	-.046(4)
<i>y/b</i>	.313(2)	.317(3)	.322(5)	.304(3)	.293(5)
<i>z/c</i>	.056(3)	.053(3)	.048(4)	.047(3)	.045(4)
<i>U_{eq}</i>	.024(4)	.026(7)	.037(8)	.021(5)	.029(9)
O5 <i>x/a</i>	-.056(3)	-.048(3)	-.044(4)	-.052(3)	-.044(4)
<i>y/b</i>	.798(5)	.797(4)	.811(6)	.802(4)	.799(5)
<i>z/c</i>	.069(3)	.065(4)	.062(3)	.068(3)	.054(4)
<i>U_{eq}</i>	.036(6)	.033(8)	.030(8)	.018(6)	.017(7)
O6 <i>x/a</i>	.533(4)	.527(4)	.540(4)	.536(4)	.534(5)
<i>y/b</i>	.399(2)	.401(3)	.399(3)	.400(3)	.406(3)
<i>z/c</i>	.049(2)	.053(3)	.041(4)	.042(3)	.042(4)
O7 <i>x/a</i>	.542(4)	.553(4)	.537(5)	.552(4)	.559(5)
<i>y/b</i>	.815(4)	.825(4)	.801(6)	.816(4)	.819(5)
<i>z/c</i>	.070(3)	.065(4)	.068(4)	.068(3)	.074(5)
<i>U_{eq}</i>	.021(5)	.018(7)	.031(7)	.017(6)	.031(9)

2.6 – Diffrazione a raggi-X per polveri

2.6.1 – Temperatura ambiente

Le analisi a raggi-X per polveri sono state effettuate per il riconoscimento delle fasi ottenute dalle sintesi e per raccogliere diffrattogrammi ad alta risoluzione tali da permettere di effettuare raffinamenti strutturali. I dati sono stati raccolti utilizzando un diffrattometro Philips PW 1830 con geometria Bragg-Brentano a controllo digitale automatizzato dotato di un tubo a raggi-X con anticatodo di Co. L'attrezzatura del braccio goniometrico prevede la seguente configurazione standard: fenditura divergente di 1° sul raggio incidente, fenditura ricevente di 0.1 mm sul raggio diffratto, fenditure Soller, anti-scattering di 1° e cristallo monocromatore in grafite. Le condizioni sperimentali di raccolta, le stesse per tutti i composti studiati, sono riportate in Tabella 2.8.

Tabella 2.8 – Condizioni sperimentali di raccolta dati RX da polveri.

Tensione applicata	40 kV
Corrente di filamento	20 mA
Intervallo 2θ della raccolta	5 – 120°
Dimensioni dello step	0.02°
Tempo di conteggio	6 s/step

2.6.2 – Alta temperatura “*in situ*”

Le analisi di diffrazione per polveri in alta temperatura *in situ* sono state effettuate sul composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, utilizzando un diffrattometro Philips X'Pert PRO a geometria parafocalizzante Bragg-Brentano nei laboratori del Bayerisches GeoInstitut (BGI). Il diffrattometro è dotato di tubo a raggi X con radiazione $\text{Co-K}\alpha_1$ (1.78897\AA) e cristallo monocromatore curvo Johansson $\text{Ge}_{(111)}$, con un detector Philips X'celerator. La camera riscaldante Anton Paar HTK16 può essere utilizzata per analisi in temperatura fino a 1600°C . Sono stati raccolti 11 spettri in alta risoluzione da temperatura ambiente a 1000°C sottovuoto, utilizzando come standard interno di temperatura il silicio metallico (Swenson, 1983). Le condizioni sperimentali di raccolta per tutte le temperature sono riportate in Tabella 2.9.

Tabella 2.9 – Condizioni sperimentali di raccolta dati RX da polveri in alta temperatura *in situ*.

Tensione applicata	40 kV
Corrente di filamento	40 mA
Intervallo 2θ della raccolta	$20 - 110^\circ$
Dimensioni dello step	0.03°
Tempo di conteggio	3 s/step

2.6.3 – *Raffinamenti strutturali*

I raffinamenti strutturali con il metodo Rietveld sono stati effettuati utilizzando il programma GSAS (Larson and Von Dreele, 1988). Per quanto riguarda le fasi cristalline identificate sono stati utilizzati i seguenti modelli strutturali di partenza: ingersonite (Bonazzi e Bindi, 2007); $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Au et al, 2007); silicio metallico, utilizzato come standard interno di temperatura. I raffinamenti relativi ai dati di diffrazione raccolti, sia a temperatura ambiente che in alta temperatura, sono stati condotti fino al raggiungimento della convergenza dei cicli dei minimi quadrati. Per la “modellizzazione” del fondo è stata impiegata una funzione polinomiale Chebyshev del primo tipo variandone il numero dei termini da un massimo di 32 ad un minimo di 12. Il profilo del picco per ogni fase è stato descritto da una funzione pseudo-Voigt (Finger et al., 1994) per la quale il valore di cut-off per il calcolo dell'intensità è stato variato a seconda della quantità relativa di fase presente. Nel caso dei dati raccolti in temperatura, il valore per la correzione dello zero-shift dell'angolo 2θ e il disallineamento verticale della lastrina sono stati raffinati solo una volta (a temperatura ambiente) utilizzando la fase standard (silicio metallico) e imponendo il valore così ottenuto in tutti i raffinamenti relativi ai dati in temperatura. Per quanto riguarda i dati a temperatura ambiente questi due parametri sono stati lasciati liberi di variare. I dettagli dei raffinamenti strutturali e gli indici di accordo per i dati di alta temperatura sul composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sono riportati in Tabella 2.10, mentre i dati a temperatura ambiente ottenuti per il sistema pseudo-binario $\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ – $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ sono riportati in Tabella 2.11.

Tabella 2.10 – Coordinate atomiche e dettagli dei raffinamenti da temperatura ambiente a 900 °C relativi al composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (fmma).

$T(^{\circ}\text{C})$	26	50	100	200	300	400	500	600	800	900
$R_{wp}(\%)$	9.69	9.62	9.75	10.21	9.75	10.03	9.72	9.70	9.39	9.23
$R_p(\%)$	7.35	7.29	7.37	7.60	7.36	7.58	7.31	7.30	7.11	6.95
χ^2	2.69	2.75	2.89	3.21	2.93	3.15	3.07	3.16	3.03	2.90
$R(F^2)$	3.12	3.00	2.77	2.74	2.56	2.90	2.55	2.48	2.65	2.54
O1 $4e(0, \frac{1}{4}, z)$										
z/c	0.181(4)	0.176(4)	0.180(4)	0.177(4)	0.177(4)	0.178(4)	0.180(4)	0.175(4)	0.177(4)	0.172(4)
O2 $8h(0, y, z)$										
y/b	0.399(2)	0.402(2)	0.399(2)	0.400(2)	0.399(2)	0.400(2)	0.399(2)	0.398(2)	0.395(2)	0.395(2)
z/c	0.734(4)	0.728(4)	0.729(4)	0.737(4)	0.734(4)	0.734(4)	0.735(4)	0.736(4)	0.738(4)	0.740(4)
O3 $16j(x, y, z)$										
x/a	0.207(2)	0.205(2)	0.206(2)	0.205(2)	0.205(2)	0.206(2)	0.206(2)	0.206(2)	0.205(2)	0.204(2)
y/b	0.380(2)	0.381(1)	0.380(2)	0.382(2)	0.381(1)	0.383(2)	0.381(1)	0.380(2)	0.378(1)	0.378(1)
z/c	0.429(2)	0.431(2)	0.428(2)	0.429(2)	0.429(2)	0.428(2)	0.426(2)	0.426(2)	0.420(2)	0.419(2)

Nota: le coordinate atomiche dei cationi A e B (posizione speciale) sono: A 1 - $4a(0\ 0\ 0)$; A 2 - $4d(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4})$; B 1 - $4c(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$; B 2 - $4b(0\ 0\ \frac{1}{2})$.

Tabella 2.11 – Indici di accordo ottenuti grazie al metodo Rietveld per i prodotti delle sintesi nel sistema $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$

	$\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_{3.67}\text{Mn}_{0.33}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.33}\text{Mn}_{0.67}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$
χ^2	1.99	1.84	1.83	1.79	2.09	2.69
wRp	10.41	9.41	10.21	11.80	12.83	13.92
Rp	7.92	7.24	7.86	8.89	9.75	10.44
R(F ²)	3.68	4.60	4.32	5.82	6.00	6.05

3 . *Risultati e Discussione*

3.1 – *Studio in alta pressione “in situ” del minerale ingersonite (Ca₃MnSb₄O₁₄)*

3.1.1- *Composizione chimica*

Il cristallo utilizzato per lo studio in alta pressione, analizzato con microsonda elettronica, è risultato omogeneo senza presenza di zonature. La media dei risultati degli otto punti analisi effettuati (Tabella 3.1) ha portato alla formula $(\text{Ca}_{2.77}\text{Mn}^{2+}_{1.08}\text{Mg}_{0.03}\text{Fe}^{2+}_{0.02}\text{Sb}^{5+}_{4.04})\text{O}_{14}$ calcolata sulla base di 14 ossigeni. La somma degli elettroni (289.3 apfu) nei siti cationici è in buon accordo con il valore ottenuto grazie al raffinamento delle occupanze dei siti strutturali (287.4 apfu). I dati risultanti dall'analisi chimica sono stati confrontati con quelli ottenuti precedentemente da Bonazzi e Bindi (2007) e da Dunn et al. (1988). L'intervallo di variazione chimica riportato da questi ultimi autori per questo minerale è in buon accordo con i dati ottenuti in questo studio (Tabella 3.1).

Tabella 3.1 – Analisi chimica: * Media di otto punti analisi; a) intervallo di variazione chimica ottenuto in questo lavoro; b) composizione chimica media ottenuta da Bonazzi e Bindi (2007) media di sei punti analisi; c) intervallo di variazione chimica riportato nella descrizione originale del minerale (Dunn et al., 1988).

	wt%*	a	b	c
CaO	17.28	17.14 – 17.45	18.50	15.90 – 19.90
MnO	8.55	8.32 – 8.77	8.45	9.1 – 9.4
MgO	0.15	0.11 – 0.22	0.21	0.0 – 0.3
FeO	0.14	0.07 – 0.20	0.08	0.0 – 0.3
Sb ₂ O ₅	72.82	71.57 – 73.74	72.03	72.6 – 74.7
F			0.32	1.4 – 1.3
Totale	98.94	97.79 – 99.98	99.59	
-O=F			0.14	
Totale			99.45	

3.1.2- Il minerale ingersonite a pressione ambiente

Il minerale ingersonite è isostrutturale con la weberite-3*T*, gruppo spaziale $P3_121$ (Bonazzi e Bindi, 2007). Come tale, la struttura dell'ingersonite può essere descritta come una sequenza di strati *M* e *N* perpendicolari all'asse [001]. Lo strato *M* (AB₃) contiene gli ottaedri B2 e B3 e il poliedro A2, mentre lo strato *N* (A₃B) contiene i poliedri A1 e A3 e l'ottaedro B1. Gli ottaedri B sono occupati da Sb con minori sostituzioni di cationi bivalenti (Mg - Tabella 2.4). Gli ottaedri hanno una simmetria binaria (B1 e B2) o pseudo-binaria (B3), con distanze medie ($\langle B1-O \rangle = 1.972 \text{ \AA}$, $\langle B2-O \rangle = 2.002 \text{ \AA}$, $\langle B3-O \rangle = 1.960 \text{ \AA}$) molto simili alla somma dei raggi ionici per il legame Sb⁵⁺-O (0.60+1.38 = 1.98 Å; Shannon 1976). Il concatenamento degli ottaedri dà luogo a tre diversi tipi di cavità che sono quasi totalmente occupate da cationi bivalenti (Tabella 2.4): A1 e A3 da Ca con minore sostituzione di Mn²⁺ (strato N); A2 da Mn²⁺ con minore sostituzione di Sb⁵⁺ (strato M). I siti A1 e A3 legano otto

atomi di ossigeno con distanze che vanno da 2.47(2) a 2.63(2) Å ($\langle A1-O \rangle = 2.53$ Å) per A1 e da 2.2406(8) a 2.709(8) Å ($\langle A3-O \rangle = 2.51$ Å) per A3. I poliedri di coordinazione risultanti sono un cubo distorto nel caso di A1, mentre A3 può essere definito come un ottaedro irregolare bicappato. Il Mn^{2+} , situato nel sito A2, coordina invece solo sei ossigeni (Figura 3.1), formando un ottaedro tetragonalmente distorto (2+4) compresso lungo l'asse [001]. Altri due ossigeni (O2x2) si trovano approssimativamente nel piano equatoriale a circa 2.91(2) Å dal catione A2. L'ossigeno O2 è proprio l'unico ossigeno che nelle strutture tipo weberite si trova in una cavità ottaedrica. Le distanze di legame e i volumi dei poliedri sono riportati in Tabella 3.3.

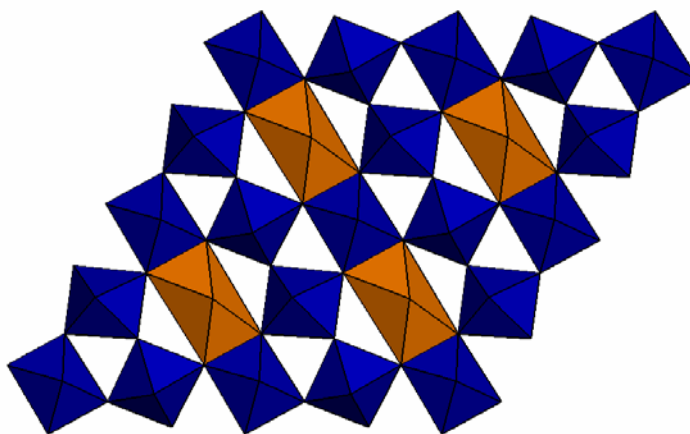


Figura 3.1 – Particolare di uno strato *M* nel minerale ingersonite: in blu i poliedri B che formano gli anelli pseudo-esagonali, in arancione i poliedri A2 che nell'ingersonite sono occupati da Mn^{2+} e perdono la tipica coordinazione otto per legare sei ossigeni.

3.1.3 – Equazione di stato e comprimibilità

Gli esperimenti di diffrazione in alta pressione servono a misurare le variazioni dei parametri di cella del campione con la pressione e conseguentemente la variazione del suo volume. Proprio la variazione del volume con la pressione viene chiamata “Equazione di Stato” (EoS) del materiale. Questa relazione può essere formulata in svariati modi secondo le assunzioni che vengono fatte. Fra le Equazioni di Stato più utilizzate si possono ricordare Murnaghan, Natural Strain, Birch-Murnaghan (B-M) e Vinet. Tutte queste Equazioni di Stato sono caratterizzate da una relazione P-V, quasi sempre espressa in termini di “bulk modulus”, K , e delle sue derivate rispetto alla pressione, K' , K'' considerate, negli esperimenti effettuati per questa tesi, isoterme. Questi parametri sono definiti come segue:

$$K = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

$$K' = \frac{\partial K}{\partial P}$$

$$K'' = \frac{\partial^2 K}{\partial P^2}$$

L’Equazione di Stato Birch-Murnaghan (“BM-EoS” - Birch, 1947) è quella più comunemente utilizzata per descrivere i dati ottenuti da esperimenti di diffrazione a raggi-X in alta pressione e assume che l’energia compressionale di deformazione di un solido sia esprimibile come una serie di Taylor, espansione della deformazione Euleriana finita, f_E . L’Equazione di Stato Birch-Murnaghan al quarto ordine può essere formulata come:

$$P = 3K_0 f_E (1 + 2f_E)^{\frac{5}{2}} \left\{ 1 + \frac{3}{2}(K' - 4) f_E + \frac{3}{2} \left[K_0 K'' + (K' - 4)(K' - 3) + \frac{35}{9} \right] f_E^2 \right\}$$

La deformazione finita Euleriana in questa equazione è data da:

$$f_E = \frac{\left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]}{2}$$

Questa espressione al quarto ordine descrive i parametri: V_0, K, K', K'' . L'equazione di Stato Birch-Murnaghan può anche essere troncata al secondo o al terzo ordine dipendentemente dai dati ottenuti. Se "EoS" viene troncata al secondo ordine, allora il coefficiente di f_E deve essere zero, cioè K' deve essere fissato a 4 (i termini di ordine superiore vengono ignorati). Se invece viene troncata al terzo ordine, il coefficiente di f_E^2 deve essere fissato a zero portando a tre i parametri dell'equazione (V_0, K, K'), con il valore di K'' determinato da questi tre parametri (Anderson, 1995). L'equazione di Stato è descritta nella forma $P = f(V)$, per misurare i dati si usa il programma EoSFit5.2 (Angel, 2003) che utilizza il metodo dei minimi quadrati, troncando l'equazione all'ordine appropriato e basando la valutazione della bontà del raffinamento su tre parametri: χ^2 , "goodness of fit" e varianza-covarianza. In particolare il metodo dei minimi quadrati cerca di minimizzare il valore di χ^2 :

$$\chi_w^2 = \frac{1}{n-m} \sum_i^n w_i \left(P_{obs,i} - EoS(V_{obs,i}, T_{obs,i}) \right)^2$$

dove m è il numero di parametri raffinati e n è il numero di dati ottenuti, ciascun dato caratterizzato da un peso (w) definito come:

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2} = \frac{1}{\sigma_P^2 + \sigma_V^2 \left(\frac{K}{V}\right)^2 + \sigma_T^2 (\alpha K)^2}$$

Una valutazione visiva per decidere a quale ordine troncare l'Equazione di Stato Birch-Murnaghan si ottiene riscrivendo questa equazione in termini di "stress normalizzato" (sforzo o pressione normalizzata- F_E) contro lo "strain finito" (deformazione - f_E) dove:

$$F_E = \frac{P}{3f_E(1+2f_E)^{\frac{5}{2}}}$$

e l'Equazione di Stato, dopo Stacey et al. (1981) è:

$$F_E = K_0 + \frac{3}{2}K_0(K'_0 - 4)f_E + \frac{3}{2}K_0 \left[K_0 K'' + (K'_0 - 4)(K'_0 - 3) + \frac{35}{9} \right] f_E^2 + \dots$$

Se i dati misurati di pressione e volume sono trasformati in f_E e F_E e distribuiti in un diagramma con f_E sulle ascisse (Diagramma f - F), si ottiene un'indicazione del comportamento del materiale studiato con l'aumento di pressione. Se tutti i punti che rappresentano i dati giacciono su una linea orizzontale con F_E costante allora $K' = 4$, i dati possono essere approssimati con un'Equazione di Stato Birch-Murnaghan troncata al secondo ordine. Se i dati giacciono su una linea retta inclinata, la pendenza è uguale a $3K_0(K'_0 - 4)/2$, i dati possono essere descritti adeguatamente da un'Equazione di Stato troncata al terzo ordine. In rari casi, è stato scoperto che il valore di K'' differisce significativamente dal valore ottenuto troncando l'equazione al terzo ordine, allora il coefficiente di f^2 nell'Equazione precedente non è zero, e

i dati sono descritti da una curva parabolica. In tutti i casi, l'intercetta con le ordinate (F_E) è il valore di K_0 .

Nel caso del minerale ingersonite, l'evoluzione del volume con la pressione (Tabella 3.2) è stata descritta con un'Equazione di Stato Birch-Murnaghan di secondo ordine (Figura 3.2), come suggerito dal diagramma f - F (Figura 3.3).

Tabella 3.2 – Parametri di cella da pressione ambiente a 7.42 GPa

P (GPa)	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0.0001*	7.279(3)	17.667(6)	810.7(5)
0.31	7.279(4)	17.613(21)	808(1)
1.10	7.265(7)	17.582(31)	804(1)
2.25*	7.243(3)	17.570(12)	798.3(7)
3.39	7.233(6)	17.550(38)	795(2)
4.23*	7.218(4)	17.510(11)	790.0(8)
5.04	7.209(13)	17.470(57)	786(3)
5.41*	7.204(4)	17.450(52)	784(2)
6.38*	7.182(6)	17.465(22)	780(1)
7.42*	7.170(7)	17.406(20)	775(1)

Nota: *raccolta completa dei dati

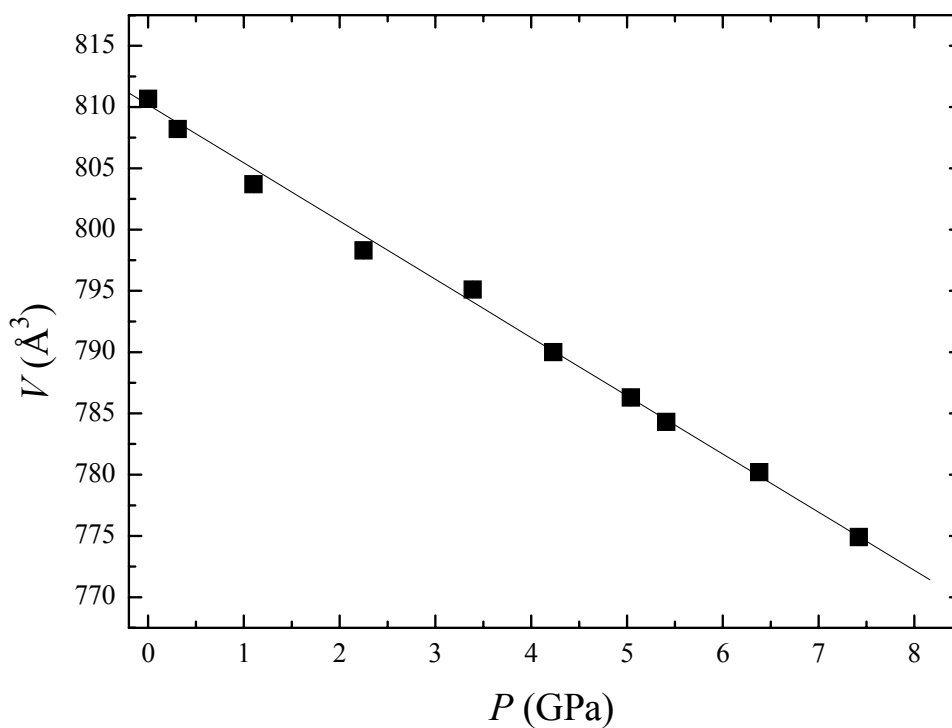


Figura 3.2 – Evoluzione del volume con l'aumento di pressione

I parametri raffinati con l'Equazione di Stato sono $V_0 = 810.6(1)\text{\AA}^3$, valore molto vicino a quello ottenuto sperimentalmente (Tabella 3.2) e $K_0 = 154.5(2.4)$ GPa.

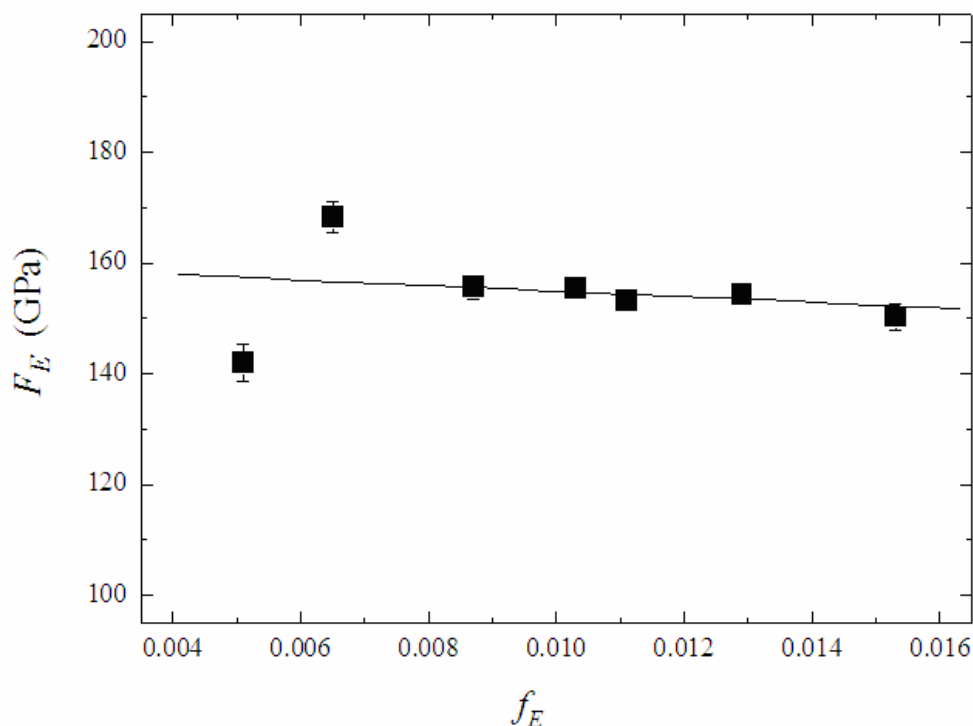


Figura 3.3 – Diagramma f - F

La compressione assiale dei parametri di cella è stata calcolata interpolando i valori (x_{i0}/x_i) con l'equazione $\beta_{xi} \cong -1/P \cdot [(x_{i0}/x_i) - 1]$ (dove x_i è l'asse cristallografico selezionato, P è la pressione e 0 posto al pedice della variabile rappresenta il valore di quella variabile a pressione ambiente) e assumendo β_{xi} costante in tutto l'intervallo di pressioni studiato. Le comprimibilità assiali ottenute per l'intervallo di pressione studiato (0.0001-7.42 GPa) sono $\beta_a = 2.01(3)$ e $\beta_c = 1.96(10) \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$, con una compressione relativa del parametro di cella c rispetto al parametro a di 0.98:1 (Figura 3.4). E' possibile quindi concludere che il comportamento del minerale ingersonite da pressione ambiente a 7.42 GPa è praticamente isotropo (Figura 3.5).

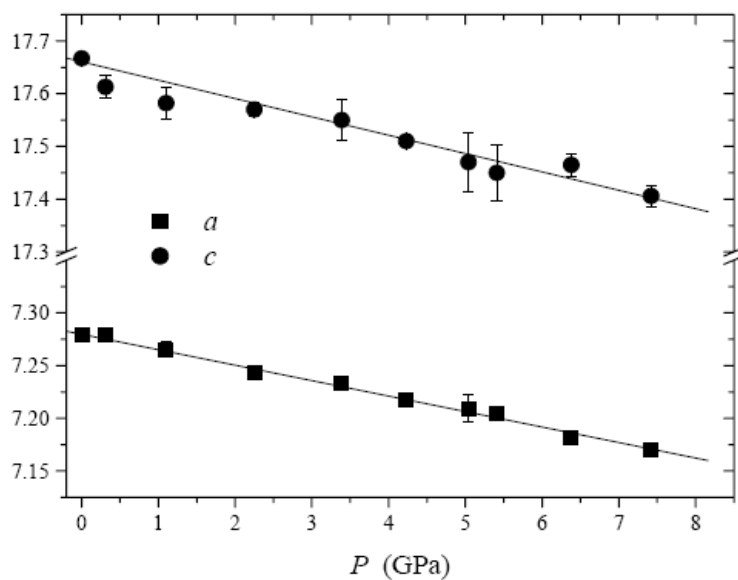


Figura 3.5 – Variazione dei parametri di cella con la pressione.

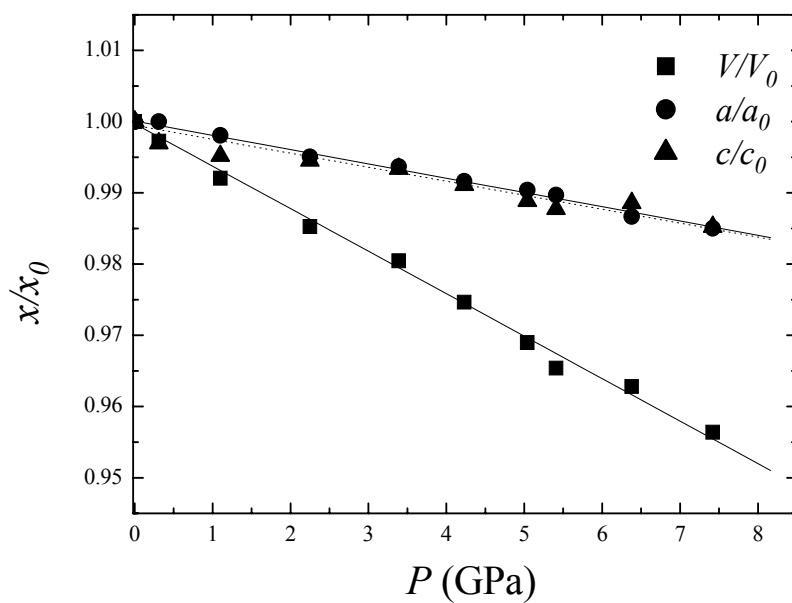


Figura 3.5 – Variazione dei parametri di cella e del volume normalizzati ai valori ottenuti a pressione ambiente.

Gli errori stimati sono più piccoli dei simboli.

3.1.4 – Evoluzione della struttura con l'aumento di pressione

A causa degli elevati errori sui dati strutturali rispetto all'intervallo di variazioni, non è stato possibile descrivere l'evoluzione delle distanze di legame e dei volumi dei poliedri con l'aumento di P (Tabella 3.3). Possono, invece, essere fatte considerazioni sulle medie delle distanze di legame. La media delle distanze $\langle B-O \rangle$ è praticamente costante (Figura 3.6), indicando una quasi incomprimibilità dell'ottaedro di Sb^{5+} ; questo dato è in accordo con quanto osservato per l'ottaedro Sb^{5+} nella struttura di entrambe le modificazioni α e β del composto Sb_2O_4 (Orosel et al., 2005). Infatti in questo studio a raggi-X al sincrotrone è stato mostrato che la distanza media $\langle Sb^{5+}-O \rangle$ varia da 2.003 Å (a 0.0001 GPa) a 1.993 Å (a 9.8 GPa) per il composto α - Sb_2O_4 , e da 1.981 Å (a 0.0001 GPa) a 1.978 Å (a 9.2 GPa) per il composto β - Sb_2O_4 .

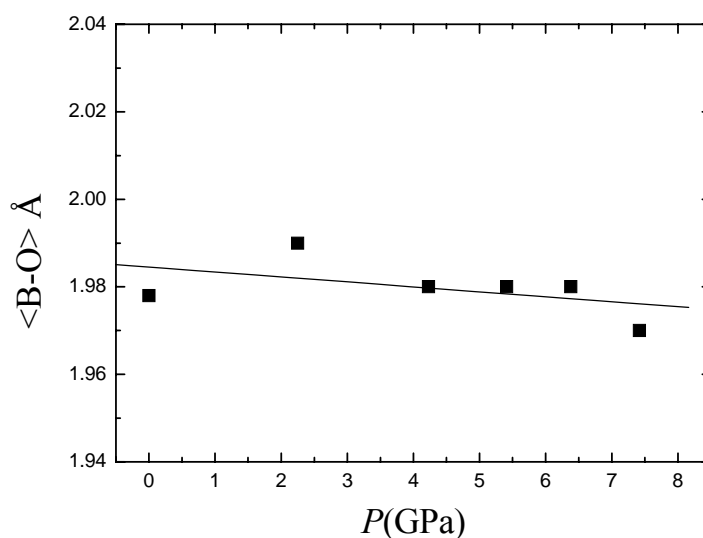


Figura 3.6 – Diagramma che descrive l'evoluzione della media delle distanze B-O contro l'aumento di pressione.

Tabella 3.3 – Distanze di legame (Å) e volumi dei poliedri (Å³) ottenuti da raffinamento strutturale da pressione ambiente a 7.42 GPa.

<i>P</i> (GPa)	0.0001	2.25	4.23	5.41	6.38	7.42
B1-O7(x2)	1.963(7)	2.11(4)	2.05(4)	2.03(5)	2.03(4)	2.07(7)
O5(x2)	1.943(7)	2.05(3)	2.03(4)	2.02(4)	2.04(3)	1.95(3)
O6(x2)	2.006(7)	1.96(2)	1.98(3)	1.91(3)	1.90(3)	1.86(3)
<B1-O>	1.970	2.04	2.02	1.99	1.99	1.96
<i>V</i> (B1)	10.02(5)	11.2(1)	10.8(1)	10.1(1)	10.2(1)	9.7(1)
B2-O3(x2)	1.986(9)	1.95(2)	1.94(3)	1.90(2)	1.89(2)	1.94(5)
O5(x2)	1.969(7)	1.95(4)	2.00(6)	2.08(7)	2.09(5)	2.14(7)
O1(x2)	2.050(9)	2.05(2)	1.96(2)	2.02(2)	2.06(3)	2.08(4)
<B2-O>	2.000	1.98	1.97	2.00	2.01	2.05
<i>V</i> (B2)	10.42(5)	9.9(1)	9.9(1)	10.3(1)	10.5(1)	11.2(1)
B3-O1	1.937(9)	1.94(2)	1.94(2)	1.89(2)	1.90(2)	1.90(3)
O2	1.933(9)	1.90(2)	1.87(3)	1.81(3)	1.83(2)	1.78(4)
O2	1.974(9)	1.97(2)	1.96(2)	1.99(3)	1.92(2)	1.85(4)
O3	1.967(9)	1.95(2)	1.94(3)	1.98(2)	1.97(2)	1.94(4)
O7	1.972(7)	1.78(5)	1.86(6)	1.83(7)	1.80(6)	1.70(9)
O6	1.982(7)	2.07(4)	2.01(6)	2.19(6)	2.20(6)	2.20(7)
<B3-O>	1.960	1.94	1.93	1.95	1.94	1.90
<i>V</i> (B3)	9.90(5)	9.6(1)	9.5(1)	9.8(1)	9.6(1)	8.9(1)
A1-O5(x2)	2.47(2)	2.57(4)	2.54(4)	2.49(4)	2.54(3)	2.41(4)
O4(x2)	2.405(8)	2.35(2)	2.36(3)	2.32(3)	2.28(2)	2.25(3)
O6(x2)	2.63(2)	2.53(3)	2.51(3)	2.44(3)	2.47(3)	2.50(4)
O1(x2)	2.626(8)	2.54(4)	2.66(6)	2.65(4)	2.68(5)	2.55(6)
<A1-O>	2.52	2.50	2.52	2.48	2.49	2.43
<i>V</i> (A1)	25.06(5)	24.4(1)	24.7(1)	24.2(1)	24.6(1)	22.6(1)
A2-O5(x2)	1.981(7)	1.76(5)	1.83(7)	1.84(6)	1.75(5)	1.99(6)
O1(x2)	2.41(1)	2.42(2)	2.43(2)	2.41(2)	2.35(3)	2.36(4)
O3(x2)	2.51(1)	2.43(2)	2.45(3)	2.42(2)	2.43(2)	2.42(4)
O2(x2)	2.91(2)	2.81(3)	2.84(3)	2.75(2)	2.76(2)	2.83(4)
^{VI} <A2-O>	2.30	2.20	2.24	2.22	2.18	2.25
^{VIII} <A2-O>	2.45	2.36	2.39	2.36	2.33	2.40
^{VI} <i>V</i> (A2)	14.26(5)	12.2(1)	12.6(1)	12.5(1)	11.7(1)	13.5(1)
^{VIII} <i>V</i> (A2)	23.19(5)	19.6(1)	20.8(1)	20.3(1)	19.1(1)	21.8(1)
A3-O4	2.245(8)	2.27(3)	2.20(3)	2.18(4)	2.14(3)	2.10(4)
O4	2.33(1)	2.33(2)	2.29(3)	2.23(4)	2.29(3)	2.32(4)
O5	2.43(1)	2.48(4)	2.34(4)	2.39(5)	2.42(4)	2.28(5)
O7	2.50(1)	2.51(4)	2.38(4)	2.48(4)	2.44(4)	2.57(6)
O6	2.60(1)	2.55(3)	2.65(4)	2.49(3)	2.51(3)	2.51(4)
O7	2.67(1)	2.73(4)	2.77(4)	2.74(5)	2.79(3)	2.79(5)

O2	2.710(8)	2.80(4)	2.80(6)	2.84(8)	2.93(5)	3.20(5)
O3	2.557(7)	2.77(5)	2.83(7)	2.82(6)	2.66(5)	2.5(1)
^{VIII} <A3-O>	2.51	2.55	2.53	2.52	-	-
^{VII} <A3-O>	-	-	-	-	2.46	2.44
^{VIII} V(A3)	25.18(5)	26.6(1)	25.8(1)	25.1(1)	-	-
^{VII} V(A3)	-	-	-	-	20.2(1)	19.6(1)
V(O1)	5.56(5)	5.5(1)	5.4(1)	5.4(1)	5.5(1)	5.4(1)
*V(O2)	22.55(5)	22.2(1)	22.0(1)	21.8(1)	21.7(1)	21.6(1)
V(O3)	5.53(5)	5.4(1)	5.4(1)	5.4(1)	5.2(1)	5.1(1)
V(O4)	5.62(5)	5.5(1)	5.5(1)	5.5(1)	5.4(1)	5.4(1)
V(O5)	5.30(5)	5.2(1)	5.1(1)	5.1(1)	5.1(1)	5.0(1)
V(O6)	5.92(5)	5.9(1)	5.9(1)	5.7(1)	5.8(1)	5.7(1)
V(O7)	5.68(5)	5.6(1)	5.5(1)	5.5(1)	5.4(1)	5.4(1)

* Volume della cavità ottaedrica

Inoltre, osservando la distanza media ^{IV}<A2-O>, la variazione non può essere considerata significativa; al contrario lo strato *M*, in cui si trova il poliedro A2, subisce una variazione consistente con l'aumento di pressione. In Figura 3.7 è rappresentato l'intorno del catione A2 circondato da altri 6 cationi (B2 e B3) e 6 anioni (O1, O2 e O3). La media delle 6 distanze indipendenti B-O, appartenenti allo strato e chiamate <d>, diminuisce linearmente da 1.98 a 1.92 Å; al contrario la media dei 3 angoli indipendenti, <B-O-B> (<δ>), aumenta a causa della rigidità del poliedro A2 rispetto ai poliedri B che lo circondano. Questi parametri erano già stati osservati per le strutture cubiche tipo pirocloro (Tl_{2-x}A_x)(Mn_{2-x}B_x)O₇ (A = Bi, Cd; B = Sb) (Velasco et al., 2003). Questi autori hanno mostrato che la distanza B-O diminuisce con l'aumento di pressione, indipendentemente dalle sostituzioni nei siti A e B, mentre l'angolo B-O-B mostra variazioni che dipendono dalla forza di legame di A-O rispetto a B-O. In particolare, quando il legame A-O è più comprimibile di B-O, sia la distanza B-O, che l'angolo B-O-B diminuiscono con la pressione, mentre la variazione è opposta se il legame A-O è meno comprimibile di B-O. Nel caso del minerale ingersonite, almeno nello strato *M*, i legami Sb-O sono più comprimibili dei legami Mn-O (Figura 3.7).

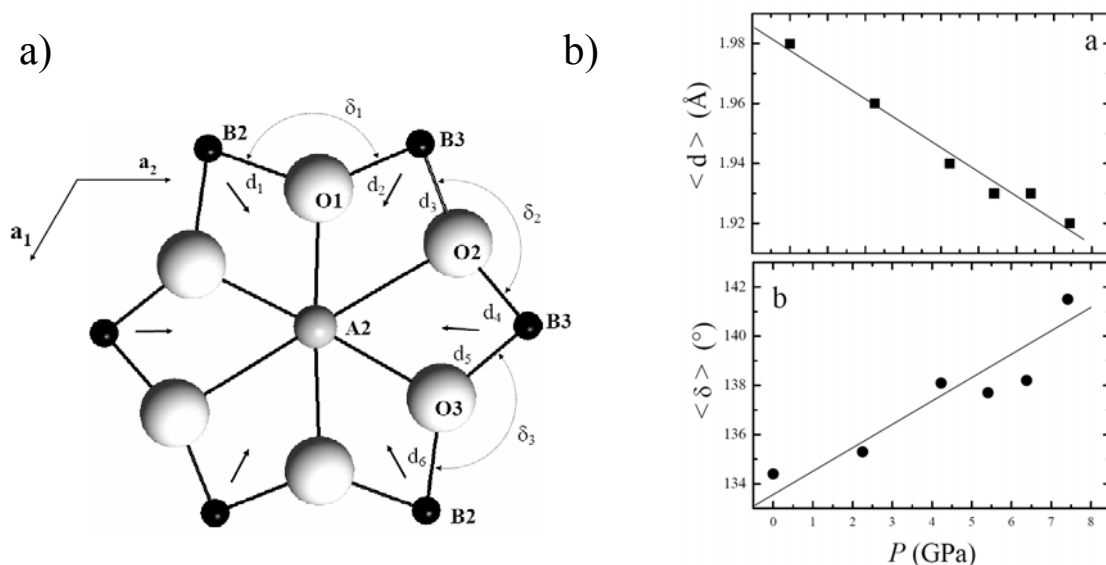


Figura 3.7 – a) Distribuzione pseudo-esagonale dei cationi B e degli anioni che circondano il catione A2 nello strato *M*. Le frecce indicano lo spostamento relativo dei cationi B. b) Variazione di $\langle d \rangle$ e $\langle \delta \rangle$ come funzione della pressione [$\langle d \rangle = (d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + d_6)/6$; $\langle \delta \rangle = (\delta_1 + \delta_2 + \delta_3)/3$].

La variazione strutturale più marcata è osservabile per la coordinata *z* dell'ossigeno O2 che varia da 0.2028(4) a 0.172(5) (Tabella 2.7). La conseguenza di questa variazione è un significativo allungamento della distanza A3-O2 (da 2.710 a 3.20 Å) cosicché da 6.38 GPa, il catione A3 è più propriamente descritto come epta-coordinato. Come mostrato in Figura 3.8, l'atomo O2 con l'aumento di pressione tende a spostarsi dalla cavità ottaedrica A₄B₂ verso la più vicina cavità tetraedrica AB₃. Con l'aumento di pressione l'ossigeno O2 si allontana dalla faccia triangolare formata da A1-A3-A3' (quadrati vuoti in Figura 3.9 che rappresentano la media delle tre distanze O2-A1, -A3, -A3'), mentre si avvicina alla faccia triangolare formata da A2-B3-B3' (cerchi pieni in Figura 3.9 che rappresentano la medie delle tre distanze O2-A2, -B3, B3').

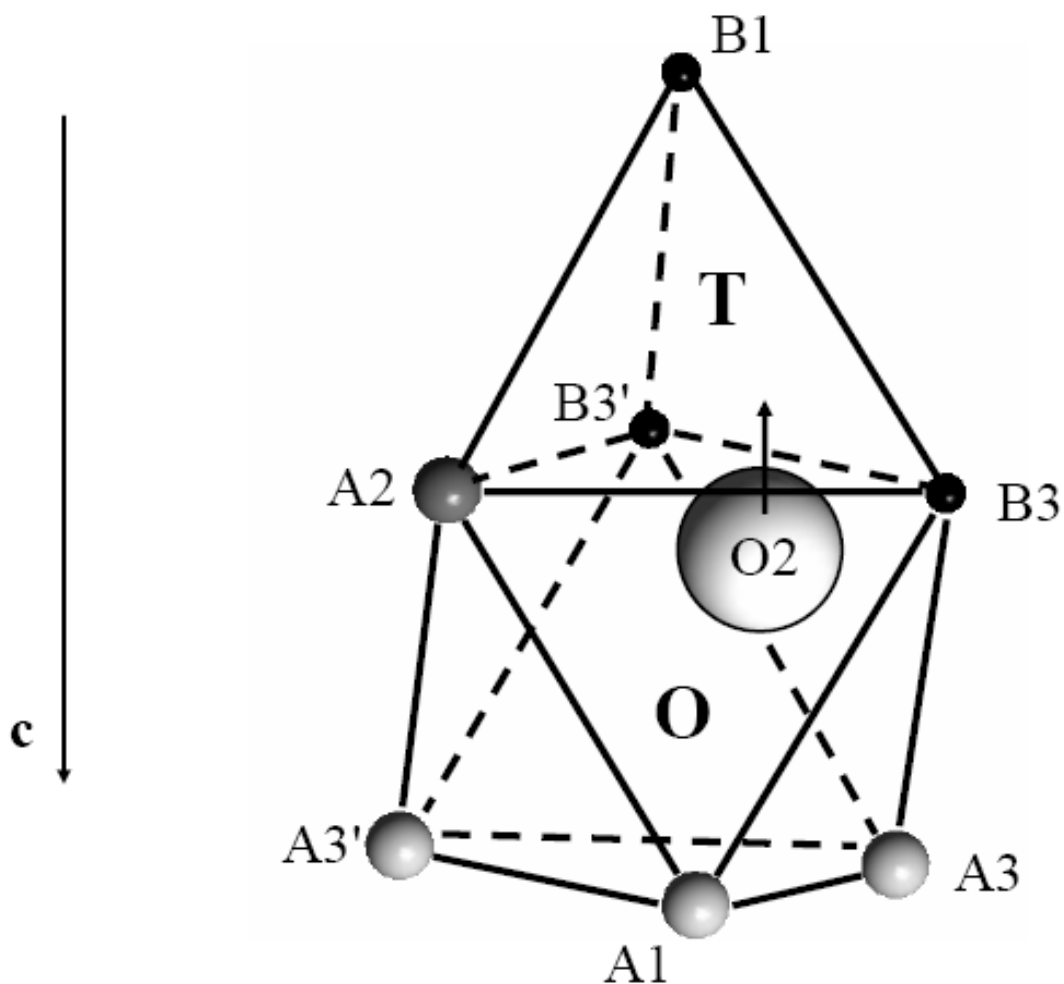


Figura 3.8 - Particolare della struttura in cui è rappresentato lo spostamento dell'ossigeno O2 dalla cavità ottaedrica A_4B_2 (O) verso la cavità tetraedrica AB_3 (T).

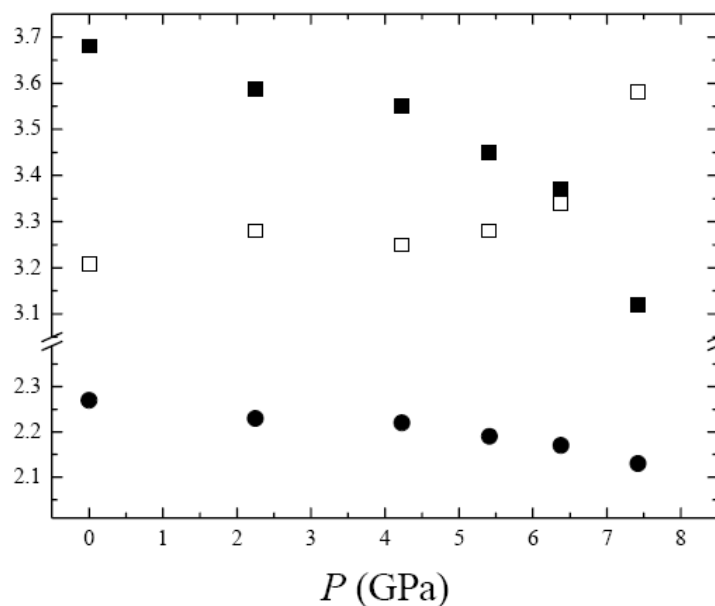


Figura 3.9 – Cambiamento della distribuzione dei cationi nell'intorno dell'ossigeno O2 con l'aumento di pressione. I quadrati vuoti rappresentano la media delle tre distanze O2-A1, -A3, A3' (vedi Figura 3.7). I cerchi pieni rappresentano la media delle tre distanze O2-A2, -B3, -B3'. I quadrati pieni la distanza O2-B1.

A 7.42 GPa, l'ossigeno O2 è vicino alla faccia condivisa tra le due cavità, ma ancora non abbastanza vicino da poter legare l'atomo B1 (quadrati pieni in Figura 3.9 che rappresentano la distanza O2-B1) all'apice della cavità tetraedrica.

Nel caso in cui la transizione di fase tra una struttura tipo weberite-3*T* verso una struttura tipo zirconolite-3*T* dovesse avvenire, l'ossigeno O2 dovrebbe adottare una coordinazione triangolare planare durante il passaggio dalla cavità ottaedrica alla cavità tetraedrica ($\Phi = \text{A2-O2-B3} + \text{B3'-O2-B3} + \text{B3'-O2-A2} = 360^\circ$). Nel diagramma in Figura 3.10 si osserva come questo angolo (Φ) aumenti con l'aumento di pressione, tendendo al valore di 360° . Dai dati ottenuti si può supporre che a circa 11 GPa possa avvenire la transizione di fase, ipotesi che deve però essere supportata da ulteriori analisi a pressioni più elevate (Zanazzi et al., 2009).

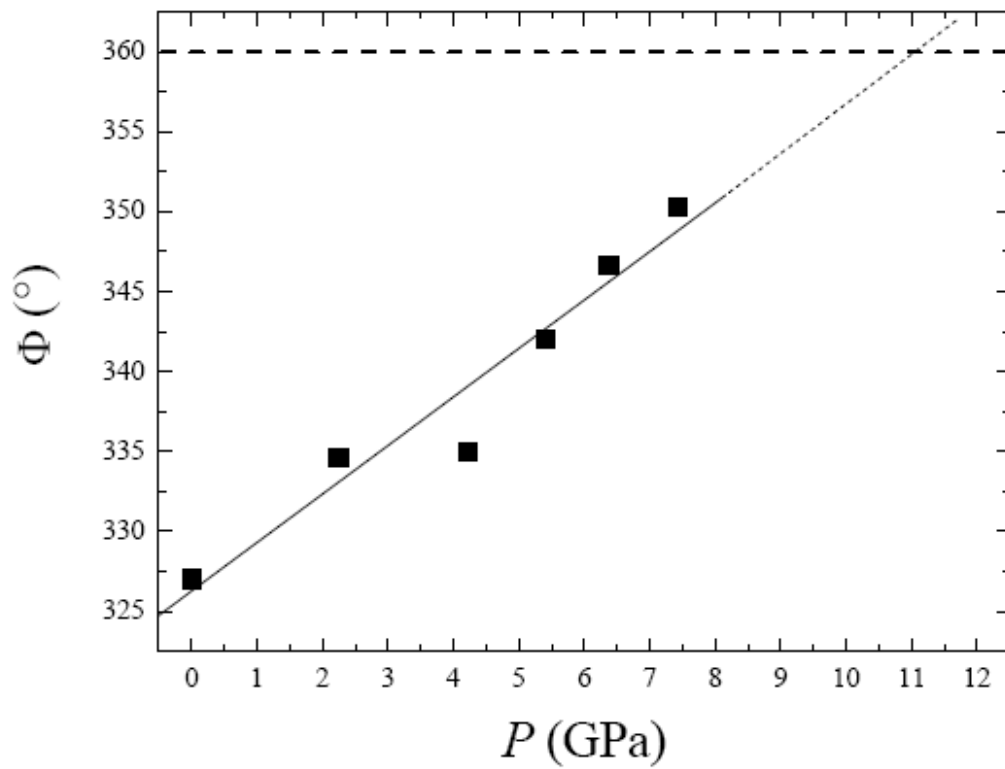


Figura 3.10 – Variazione dell'angolo Φ come funzione dell'aumento di pressione ($\Phi = \text{A2-O2-B3} + \text{B3}'\text{-O2-B3} + \text{B3}'\text{-O2-A2} = 360^\circ$) che mostra come l'ossigeno O2 potrebbe avere una coordinazione triangolare planare a circa 11 GPa.

3.2 – Studio in alta pressione “in situ” del composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

3.2.1 – Composizione chimica

Sui prodotti ottenuti dalla sintesi 5w (Tabella 2.1) sono state effettuate microanalisi EDS-SEM; i cristalli formati sono risultati essere $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, senza presentare impurezze. Il tetraborato di sodio aggiunto ai reagenti per favorirne la cristallizzazione forma la matrice tra i cristalli (Figura 3.11). I cristalli di dimensioni adeguate per lo studio cristallografico si trovavano sui bordi esterni.

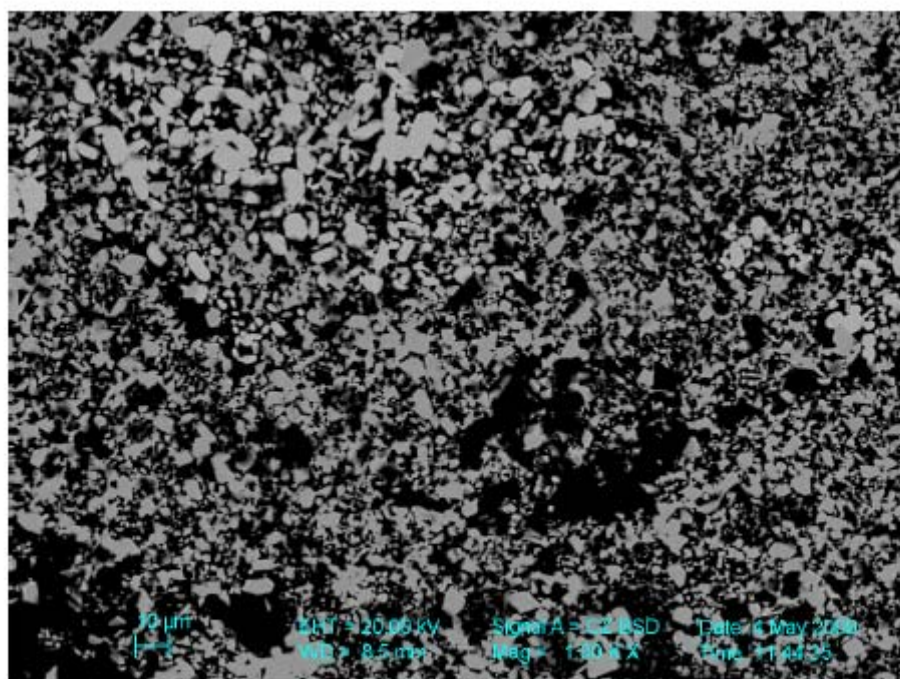


Figura 3.11 – Immagine SEM del prodotto di sintesi (5w).

3.2.2 – Il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a pressione ambiente

Il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ è isostrutturale con la weberite-2O, gruppo spaziale *Imma*. I parametri di cella e il volume ottenuti sono riportati in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 – Parametri di cella a pressione ambiente.

Gruppo spaziale	<i>Imma</i>
a (Å)	7.2950(5)
b (Å)	10.1910(4)
c (Å)	7.4530(1)
V (Å ³)	554.08(9)

In questo politipo gli strati *M* e *N* sono impilati secondo l'asse [011] (Figura 3.12).

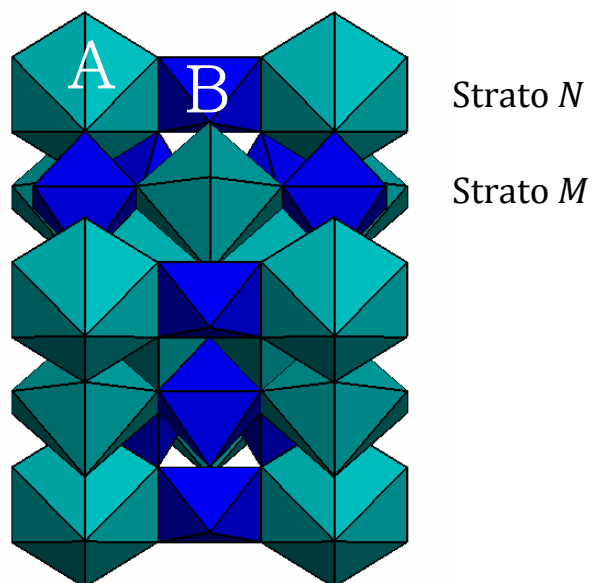


Figura 3.12 – Sequenza di strati poliedrici *M* e *N* perpendicolari all'asse [011].

I cationi Sb^{5+} sono distribuiti su due siti ottaedrici indipendenti: B1, B2 (Tabella 2.5); il Ca entra nei siti A, formando due tipi di poliedri (A1 e A2), a geometria leggermente diversa. A1 forma una bipiramide esagonale distorta con due distanze corte [$\text{A1-O2} = 2.234(4) \text{ \AA}$], quattro intermedie [$\text{A1-O3} = 2.498(3) \text{ \AA}$] e due più lunghe [$\text{A1-O1} = 2.787(3) \text{ \AA}$]. A2 invece forma un prisma quadrato e lega quattro volte l'ossigeno O2 e quattro l'ossigeno O3 con una distanza media di 2.578 \AA (Tabella 3.5). I poliedri B sono due ottaedri abbastanza regolari con distanze medie $\langle \text{B-O} \rangle$ di 1.958 \AA per B1 e 1.975 \AA per B2 (Tabella 3.5).

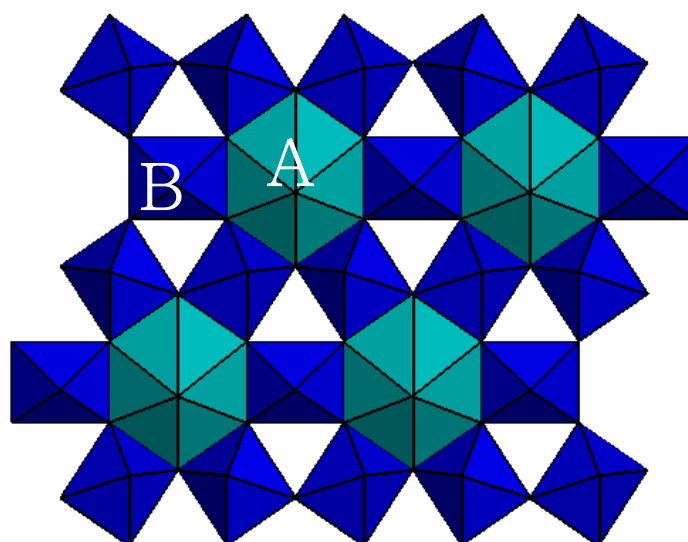


Figura 3.13 – Particolare dello strato M con i poliedri B legati tramite vertici a formare anelli pseudo-esagonali con al centro i cationi A1 coordinati 8.

Il volume di cella ottenuto dallo studio a cristallo singolo [$V = 554.08(9) \text{ \AA}^3$] è leggermente più piccolo rispetto a quelli ottenuti in studi precedenti ($V = 556.79(1) \text{ \AA}^3$ – Au et al., 2007) e in questo lavoro di tesi ($557.26(4) \text{ \AA}^3$ e $555.15(1) \text{ \AA}^3$) mediante diffrazione a raggi-X su polveri.

Tabella 3.5 - Distanza di legame (Å) e volume dei poliedri (Å³) a pressione ambiente.

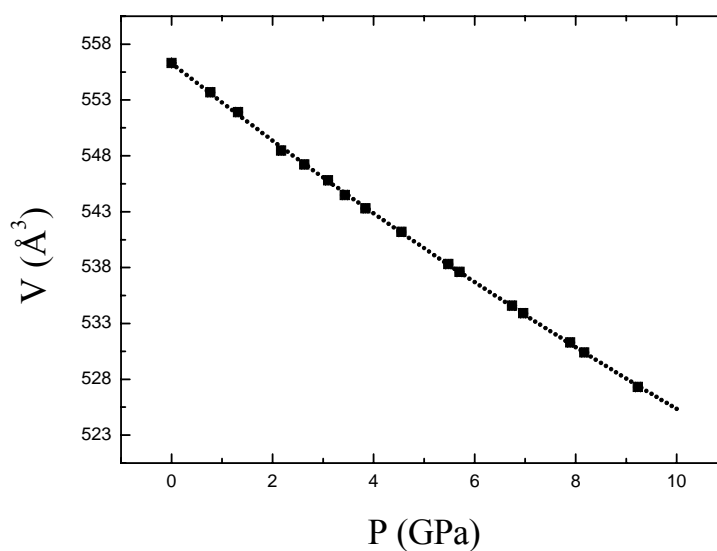
A1-O1(x2)	2.787(3)	A2-O2(x4)	2.438(3)
O2(x2)	2.234(4)	O3(x4)	2.718(3)
O3(x4)	2.498(3)		
<A1-O>	2.504	<A2-O>	2.578
V(A1)	25.95(1)	V(A2)	25.67(1)
B1-O1(x2)	1.966(2)	B2-O2(x2)	1.942(4)
O3(x4)	1.954(3)	O3(x4)	1.991(3)
<B1-O>	1.958	<B2-O>	1.975
V(B1)	9.87(1)	V(B2)	10.07(1)

3.2.3 – Equazione di stato e comprimibilità

Per lo studio in diffrazione a raggi-X in alta pressione è stato utilizzato un cristallo di forma e dimensioni idonee per entrare all'interno della DAC. Per questo motivo è stato nuovamente misurata la cella a pressione ambiente e i dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.6. Durante lo studio in alta pressione non è stato possibile effettuare la raccolta completa dei dati sul nuovo cristallo, né a pressione ambiente né a pressioni superiori, a causa della forma e della posizione del cristallo all'interno della cella a diamante. Il cristallo studiato ha una forma allungata secondo [001]; questo ha reso impossibile effettuare una raccolta dei dati sufficiente per un buon affinamento strutturale. L'evoluzione del volume e dei parametri di cella del composto Ca₂Sb₂O₇ sono stati studiati nell'intervallo di pressioni che va da pressione ambiente a 9.23 GPa (Tabella 3.6), mostrando un decremento continuo e regolare con l'aumentare della pressione e nessuna evidenza di transizione di fase (Figura 3.14).

Tabella 3.6 - Evoluzione dei parametri di cella e del volume con l'aumento di pressione.

P (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0.0001	7.296(1)	10.2068(8)	7.465(3)	555.8(2)
0.77	7.2846(5)	10.1917(5)	7.451(2)	553.2(1)
1.32	7.2782(4)	10.1805(3)	7.442(1)	551.40(9)
2.17	7.2656(3)	10.1594(4)	7.4239(8)	547.98(6)
2.63	7.2603(3)	10.1529(3)	7.4170(9)	546.73(7)
3.43	7.2494(5)	10.1371(4)	7.402(1)	543.98(1)
3.84	7.2446(7)	10.1294(7)	7.397(2)	542.8(1)
4.55	7.2365(5)	10.1166(4)	7.385(1)	540.6(1)
5.48	7.2252(5)	10.1000(3)	7.370(1)	537.8(1)
5.70	7.2226(4)	10.0950(3)	7.366(1)	537.10(9)
6.74	7.2102(5)	10.0768(4)	7.351(1)	534.1(1)
6.96	7.2079(5)	10.0722(4)	7.347(1)	533.4(1)
7.89	7.1976(5)	10.0561(4)	7.334(1)	530.8(1)
8.17	7.1941(5)	10.0509(4)	7.329(1)	529.9(1)
9.23	7.1822(6)	10.0329(6)	7.311(2)	526.8(1)

**Figura 3.14** – Evoluzione del volume con l'aumento di pressione

Per osservare la tendenza verso la transizione ad una struttura cubica tipo pirocloro del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ senza dati strutturali, è stata trasformata la cella rombica in una cella “pseudo-cubica” tramite la matrice $[1\ 0\ 1 / 0\ 1\ 0 / -1\ 0\ 1]$. Dalla variazione di uno degli angoli della cella “pseudo-cubica” (β), nell’intervallo di pressione studiato, si osserva che a 9.23 GPa l’angolo è ancora molto lontano da una geometria cubica (Figura 3.15).

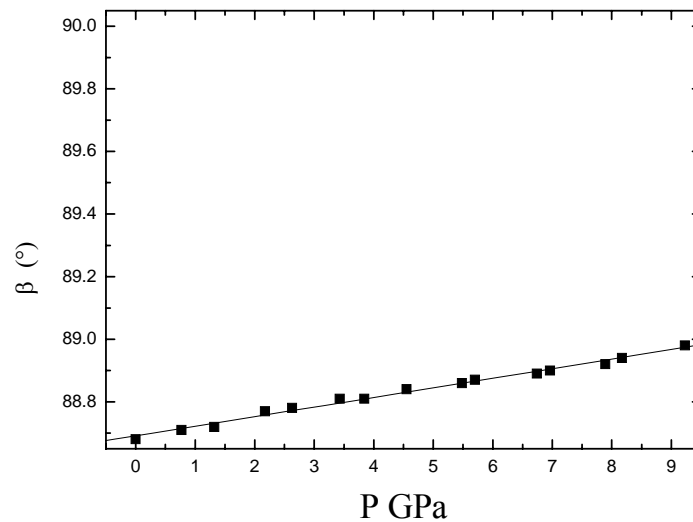


Figura 3.15 – Variazione dell’angolo β “pseudo-cubico” con l’aumento di pressione.

Per quanto riguarda il volume, il diagramma f - F (Figura 3.16) mostra come tutti i dati possano essere interpolati da una retta orizzontale in modo da poter descrivere l’evoluzione del volume con la pressione con un’Equazione di Stato Birch-Murnaghan troncata al secondo ordine (BM2-EoS).

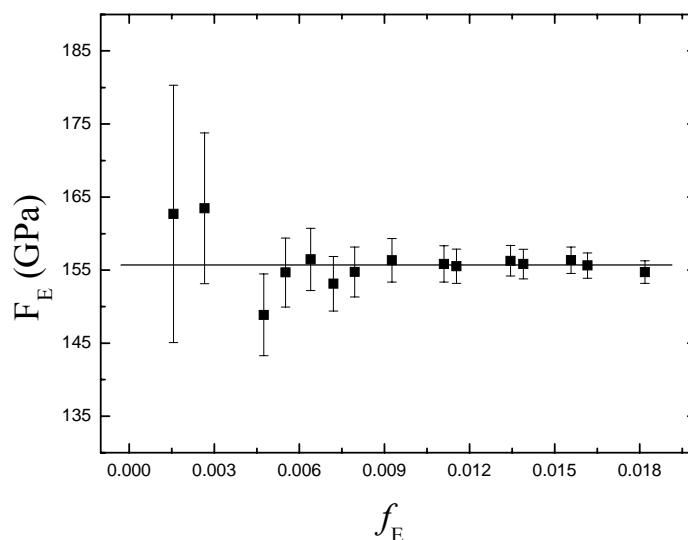


Figura 3.16 – Diagramma “ f - F ”

I parametri raffinati con l’Equazione di Stato sono $V_0 = 555.8(1) \text{ \AA}^3$ e $K_0 = 154.9(6)$ GPa (Tabella 3.7). Come nel caso del volume, anche l’evoluzione dei parametri di cella a , b e c , rispetto alla pressione, può essere descritta utilizzando un’Equazione di Stato Birch-Murnaghan troncata al secondo ordine (Figura 3.17). Anche in questo caso la decisione di utilizzare solo un secondo ordine dell’EoS è stata suggerita dai diagrammi f - F dei tre parametri di cella (Figura 3.18). Tutti i coefficienti dell’EoS ottenuti utilizzando il programma EoS-FIT5.2 (Angel, 2000) sono riportati in Tabella 3.7. I valori di comprimibilità lineare β_{xi} mostrano che il parametro di cella c è più comprimibile degli altri due, con uno schema di comprimibilità in cui $\beta_c > \beta_b > \beta_a$, mostrando un comportamento anisotropo del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ nell’intervallo di pressioni studiato.

Tabella 3.7 – Parametri raffinati con l'Equazione di Stato "Birch-Murnaghan"

$a_0(\text{Å})$	7.2949(4)
$K_{a0}(\text{GPa})$	180(1)
$\beta_{a0}(\text{GPa}^{-1})$	$1.85(1) \cdot 10^{-3}$
$b_0(\text{Å})$	10.2067(5)
$K_{b0}(\text{GPa})$	161.7(8)
$\beta_{b0}(\text{GPa}^{-1})$	$2.06(1) \cdot 10^{-3}$
$c_0(\text{Å})$	7.4644(9)
$K_{c0}(\text{GPa})$	133(1)
$\beta_{c0}(\text{GPa}^{-1})$	$2.50(1) \cdot 10^{-3}$
$V_0(\text{Å})$	555.8(1)
$K_{V0}(\text{GPa})$	154.6(9)
$\beta_{V0}(\text{GPa}^{-1})$	$6.47(1) \cdot 10^{-3}$

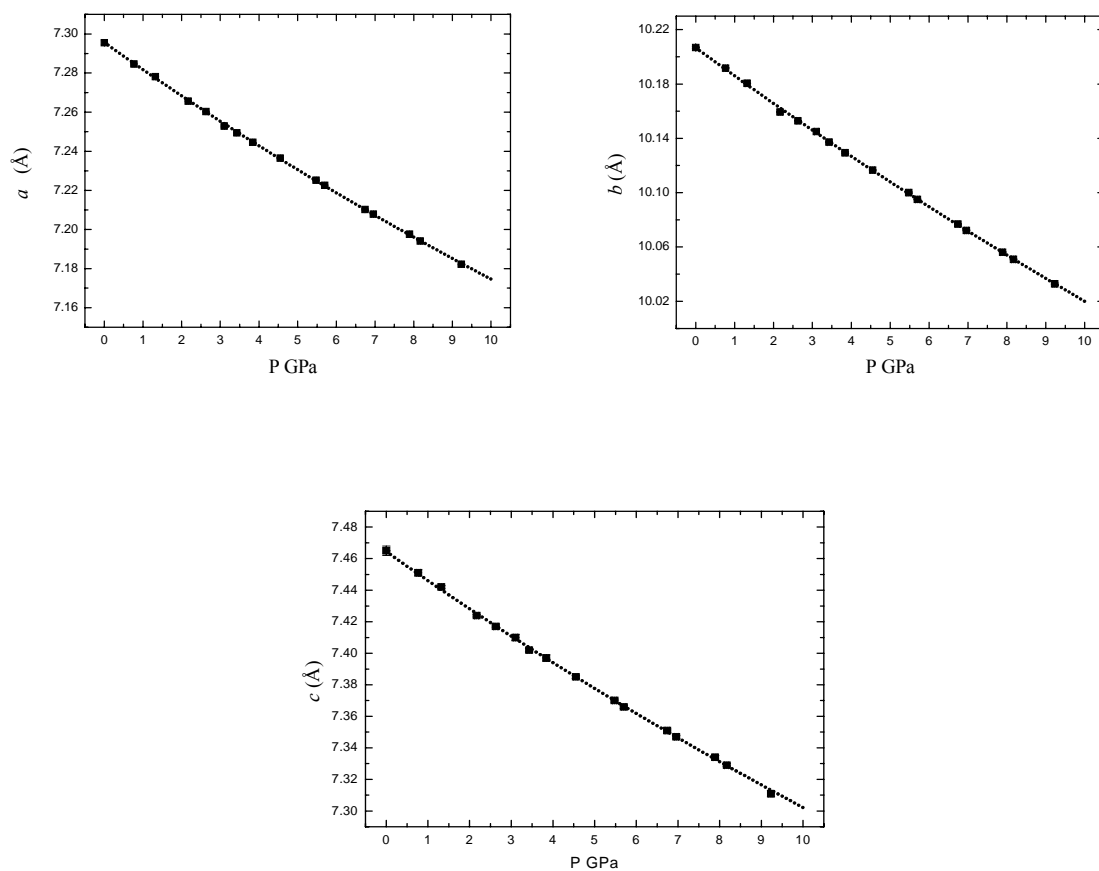


Figura 3.17 – Evoluzione dei parametri di cella con l'aumento di pressione

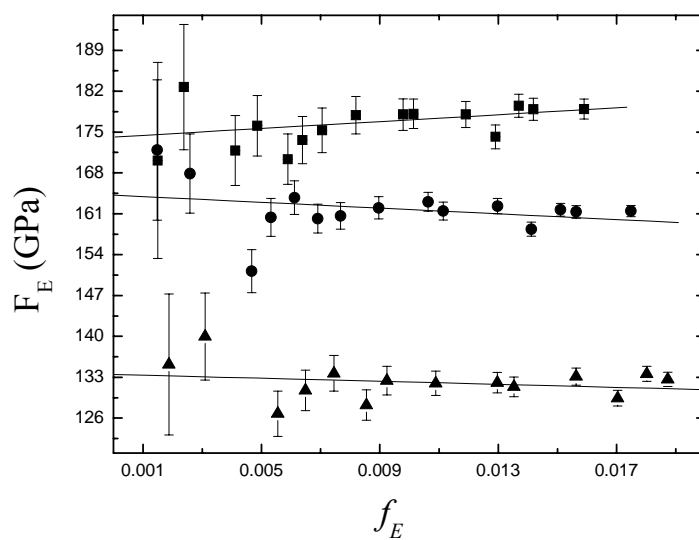


Figura 3.18 – Diagramma f - F per i parametri di cella (a quadrati, b cerchi e c triangoli).

Confrontando i parametri raffinati con l'Equazione di Stato per il minerale ingersonite e per il composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, si osserva come i due "bulk moduli" (K_0) siano praticamente identici [154.5(2.4)GPa per ingersonite, 154.6(9)GPa per $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$]. Per confrontare le comprimibilità lineari di direzioni cristallograficamente analoghe (per esempio perpendicolari o parallele agli strati) nei due politipi è conveniente trasformare attraverso la matrice $[1/2 \ -1/2 \ 1/2 \ / \ 1/2 \ 1/2 \ -1/2 \ / \ 0 \ 1 \ 2]$ i parametri della cella rombica del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in una cella pseudo-trigonale. Nella Figura 3.19 è riportata l'evoluzione dei parametri a e c pseudo-trigonalizzati con l'aumento di pressione; nel composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ il parametro di cella c ha una comprimibilità maggiore rispetto al parametro di cella a . I valori di bulk modulus ottenuti [$K_{a0} = 157(3)$ GPa; $K_{c0} = 141(1)$ GPa] confermano la diversa comprimibilità dei due parametri, con una compressione relativa del parametro di cella a rispetto al parametro c di 1:1.11, mentre nell'ingersonite è 0.98:1.

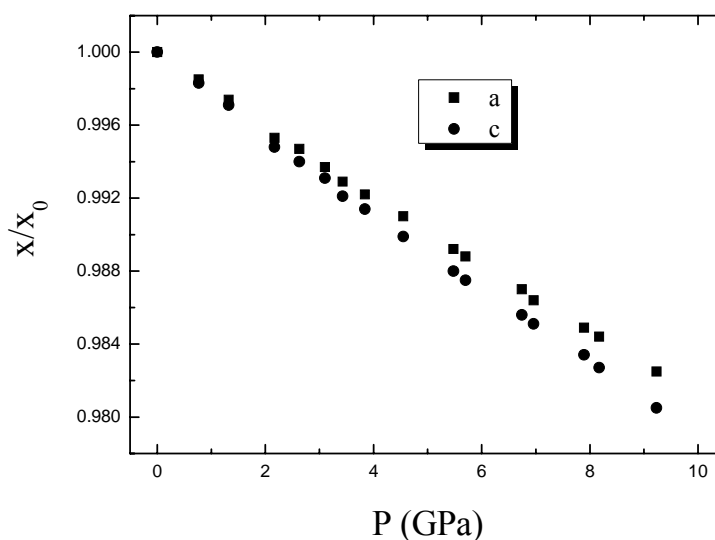


Figura 3.19 – Evoluzione dei parametri di cella pseudo-trigonalizzati con l'aumento di pressione

Data l'impossibilità di effettuare i raffinamenti strutturali del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ in alta pressione non è stato possibile osservare quali siano gli effetti di questa variabile sulla struttura e di comprendere le cause del comportamento anisotropo della struttura rombica rispetto a quello isotropo della trigonale. Si può tentare una spiegazione di questo comportamento pensando alla diversa composizione chimica tra le due fasi. Il Mn^{2+} nell'ingersonite occupa totalmente il sito A2 che ha coordinazione ottaedrica con 2 distanze corte con O5 e quattro distanze intermedie con O1 e O3. Altri due ossigeni ($\text{O2} \times 2$) si trovano nell'intorno dell'atomo di Mn^{2+} , ma troppo distanti perché possano essere considerati legati a quest'ultimo (Figura 3.20). Nel composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, i siti che per tipo di coordinazione assomigliano di più ai siti A2 dell'ingersonite, sono i siti A1, con due distanze corte (O2), quattro intermedie (O3) e due lunghe (O1).

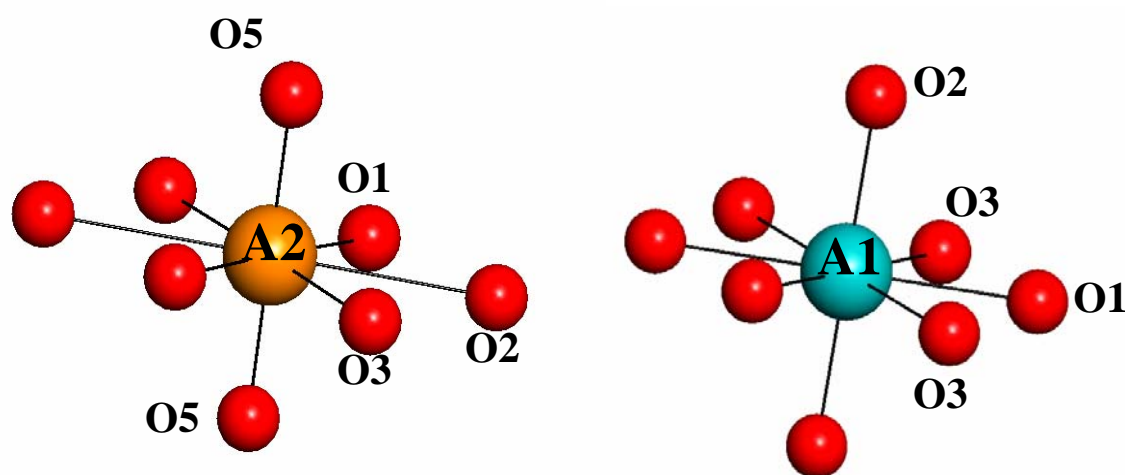


Figura 3.20 - A sinistra intorno del sito A2 nell'ingersonite (totalmente occupata da Mn^{2+}) e a destra del sito A1 del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (totalmente occupato da Ca).

Le distanze di legame più corte, A2-O5 per l'ingersonite e A1-O2 per il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sono quelle che influenzano maggiormente il parametro di cella c . I legami A2-O5 infatti,

sono diretti lungo l'asse [001], mentre quelli A1-O2 lungo [013] e [0-13]. Il bilancio di carica dell'ossigeno O5 è di 2.04, mentre quello di O2 è di 1.88, facendo sí che la distanza di legame A1-O2 del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ abbia più possibilità di comprimersi con l'aumento di pressione, influenzando maggiormente il parametro di cella c rispetto agli altri due. Questa ipotesi dovrà comunque essere confermata con ulteriori studi e sarà nuovamente discussa nei capitoli successivi.

3.3 – Studio in diffrazione a raggi-X su polveri in alta temperatura “in situ” del composto sintetico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

3.3.1-Il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a temperatura ambiente

Per questo studio in alta temperatura è stata utilizzata la polvere microcristallina di $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ puro (sintesi 4w). I risultati ottenuti dal raffinamento Rietveld a temperatura ambiente sono riportati nelle Tabelle 3.8 e 3.9.

3.3.2-Equazione di Stato e espansione termica

La variazione dei parametri di cella in funzione della temperatura (Tabella 3.8, Figura 3.21) rispecchia l'espansione termica del composto e indica che non avviene nessuna transizione di fase nell'intervallo di temperature studiato.

Tabella 3.8 – Parametri di cella misurati da temperatura ambiente a 1100°C.

T (°C)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
26*	7.3043(2)	10.2253(4)	7.4612(2)	557.26(4)
50*	7.3048(2)	10.2270(4)	7.4616(3)	557.43(4)
100*	7.3079(2)	10.2311(3)	7.4644(2)	558.09(4)
200*	7.3142(2)	10.2413(4)	7.4698(2)	559.54(2)
300*	7.3213(2)	10.2512(3)	7.4758(3)	561.08(4)
400*	7.3279(2)	10.2617(4)	7.4811(3)	562.56(4)
500*	7.3354(2)	10.2719(4)	7.4872(3)	564.15(4)
600*	7.3431(2)	10.2834(4)	7.4933(3)	565.84(4)
800*	7.3579(2)	10.3061(4)	7.5052(3)	569.13(4)
900*	7.3653(2)	10.3167(4)	7.5110(3)	570.72(4)
1000	7.3727(2)	10.3278(5)	7.5162(3)	572.31(5)

Nota: *raffinamenti strutturali

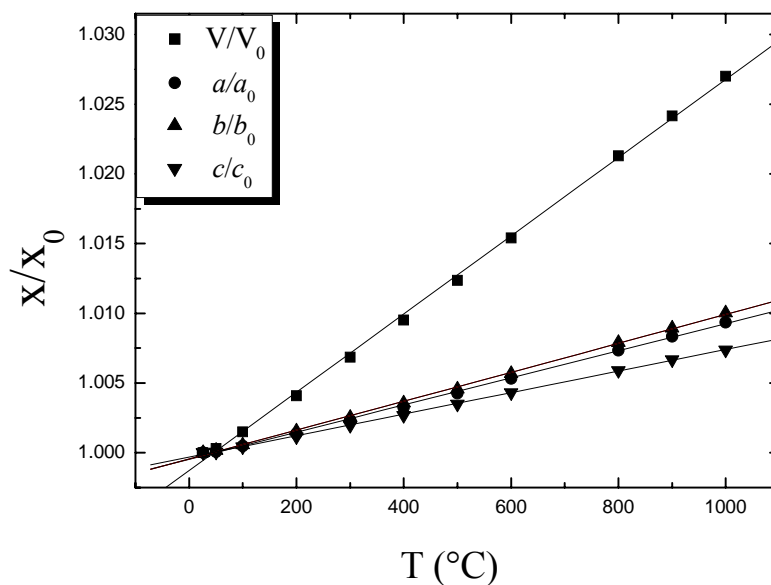


Figura 3.21 – Evoluzione dei parametri di cella e del volume con l'aumento di temperatura normalizzati ai valori ottenuti a temperatura ambiente.

I parametri di cella mostrano una espansione termica anisotropa, con i parametri a e b che subiscono variazioni maggiori rispetto al parametro c. I dati sperimentali ottenuti possono essere rappresentati attraverso le seguenti funzioni polinomiali (Figura 3.15 – Fei, 1995)):

$$a (\text{\AA}) = 7.3018(4) + 6.34672(1) \times 10^{-5}[\text{T}] + 7.83226(1) \times 10^{-9}[\text{T}]^2$$

$$b (\text{\AA}) = 10.2221(3) + 9.48117(1) \times 10^{-5}[\text{T}] + 1.16738(1) \times 10^{-8}[\text{T}]^2$$

$$c (\text{\AA}) = 7.4592(2) + 5.48108(1) \times 10^{-5}[\text{T}] + 2.75293(1) \times 10^{-9}[\text{T}]^2$$

$$V (\text{\AA}^3) = 556.74(3) + 0.0142(1)[\text{T}] + 1.48089(1) \times 10^{-6}[\text{T}]^2$$

I coefficienti di espansione termica per i tre parametri di cella e per il volume sono:

$$\alpha_a = 9.52 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_b = 10.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_c = 7.51 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_v = 27.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

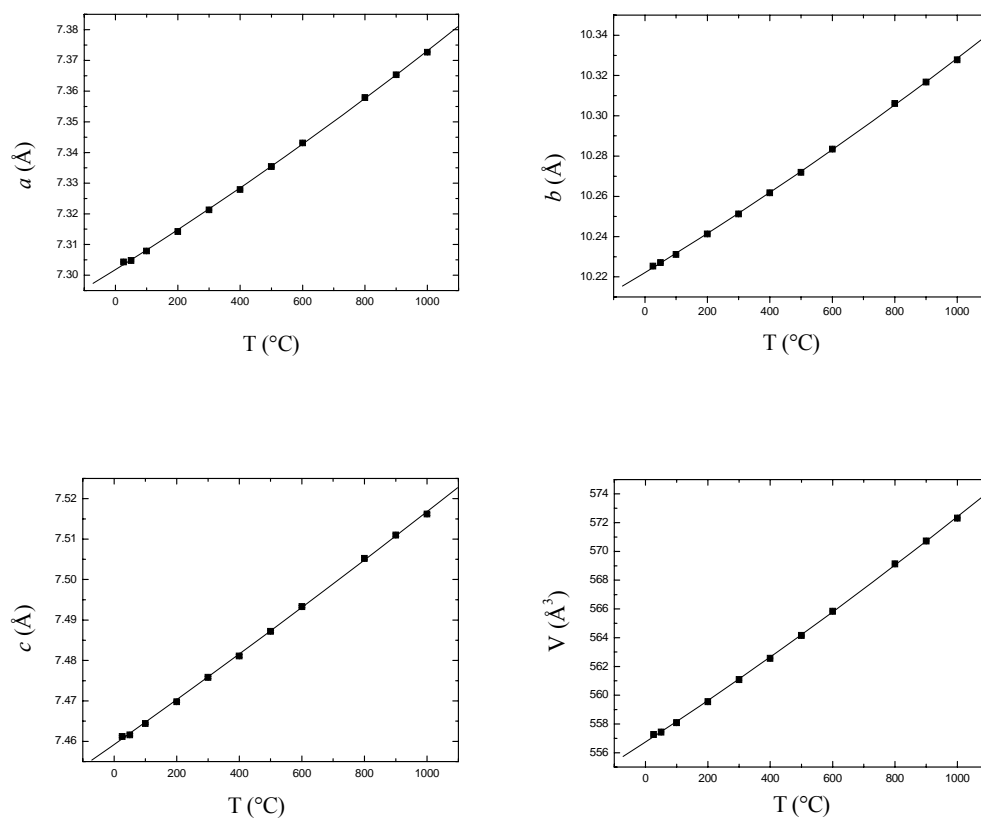


Figura 3.22 – Evoluzione dei parametri di cella e del volume con l'aumento di temperatura.

Il comportamento dei parametri di cella con l'aumento della temperatura è opposto rispetto a quello indotto da un aumento di pressione. Infatti, il parametro di cella c , che era quello più comprimibile, subisce una variazione minore rispetto agli altri due parametri con l'aumento di temperatura.

3.3.3-Strutture cristalline in alta temperatura

Dall'analisi delle variazioni delle distanze di legame (Tabella 3.9), nell'intervallo di temperature studiato (26-1000°C), appare evidente come la struttura del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ sia poco influenzata dall'aumento di temperatura e che le variazioni più marcate comincino ad evidenziarsi sopra i 500°C. Nel poliedro A1, l'aumento della media delle distanze ($\langle\text{A1-O}\rangle$) è dovuto quasi esclusivamente alla variazione delle distanze A1-O3(x2), che variano da 2.53(2) Å a 2.59(2) Å. Le distanze A1-O2 che, come ipotizzato, sembrano essere quelle la cui variazione influenza maggiormente il comportamento del parametro di cella c , rimangono praticamente invariate in tutto l'intervallo di temperature studiato. Questo potrebbe spiegare la minore espansione termica del parametro c rispetto ad a e b . Anche nel poliedro A2 la variazione di $\langle\text{A2-O}\rangle$ è dovuto principalmente alle distanze A2-O3(x2) (2.76(1) a 2.83(2) Å). Questo dato è in accordo con quanto era già stato osservato in un osmato di calcio ($\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ – Reading et al., 2002), nell'intervallo di temperatura 25-673 °C, in cui le uniche distanze che subiscono una lieve variazione sono proprio quelle distanze in cui è coinvolto l'ossigeno O3.

Tabella 3.9 – Distanze di legame e volumi dei poliedri.

$T(^{\circ}\text{C})$	26	50	100	200	300	400	500	600	800	900
A1-O1(x2)	2.89(1)	2.87(1)	2.89(1)	2.88(1)	2.88(1)	2.89(1)	2.90(1)	2.89(1)	2.90(1)	2.89(1)
O2(x2)	2.24(3)	2.26(3)	2.28(3)	2.21(3)	2.24(3)	2.24(3)	2.24(3)	2.24(3)	2.25(3)	2.23(3)
O3(x4)	2.53(2)	2.53(2)	2.53(2)	2.53(2)	2.54(2)	2.53(2)	2.53(2)	2.55(2)	2.58(2)	2.59(2)
<A1-O>	2.55	2.55	2.56	2.54	2.55	2.55	2.55	2.56	2.58	2.58
A2-O2(x4)	2.38(1)	2.40(1)	2.38(1)	2.39(1)	2.38(1)	2.40(1)	2.39(1)	2.39(1)	2.37(1)	2.38(1)
O3(x4)	2.76(1)	2.75(1)	2.77(2)	2.79(2)	2.77(1)	2.79(1)	2.80(1)	2.80(1)	2.82(2)	2.83(2)
<A2-O>	2.57	2.58	2.58	2.59	2.58	2.60	2.60	2.60	2.60	2.61
B1-O1(x2)	1.897(8)	1.908(8)	1.899(8)	1.907(8)	1.911(7)	1.910(9)	1.908(8)	1.920(9)	1.919(9)	1.931(9)
O3(x4)	1.91(2)	1.93(2)	1.91(2)	1.92(2)	1.92(2)	1.93(2)	1.91(2)	1.91(2)	1.87(2)	1.86(2)
<B1-O>	1.91	1.92	1.91	1.92	1.92	1.92	1.91	1.91	1.89	1.88
B2-O2(x2)	2.03(3)	1.97(3)	2.00(3)	2.05(3)	2.04(3)	2.03(3)	2.04(3)	2.05(3)	2.09(3)	2.10(3)
O3(x4)	2.02(2)	2.00(2)	2.02(2)	2.00(2)	2.01(1)	2.00(1)	2.02(1)	2.03(2)	2.06(2)	2.05(2)
<B2-O>	2.02	1.99	2.02	2.02	2.02	2.01	2.02	2.04	2.07	2.07

I poliedri B, invece, non hanno un comportamento analogo e vanno trattati separatamente. La media delle distanze B1-O diminuisce con l'aumento di temperatura, mentre quella del poliedro B2 aumenta in modo più significativo (Figura 3.23).

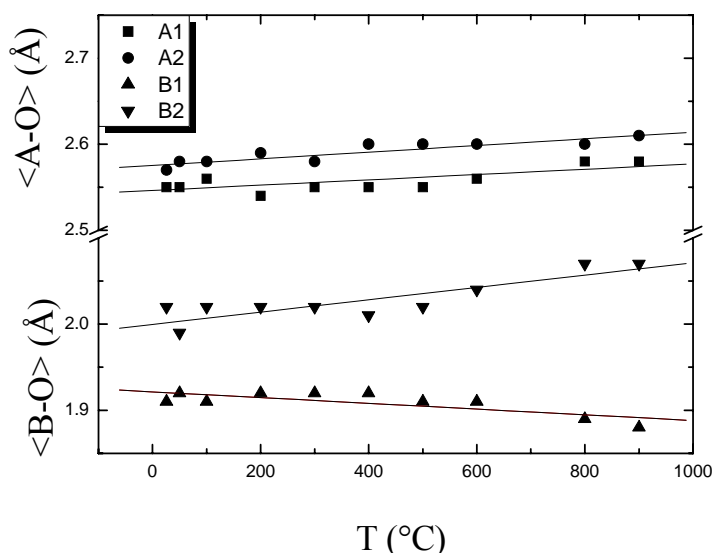


Figura 3.23 – Media delle distanze di legame per i poliedri A e B.

Reading et al. (2002), hanno mostrato che con l'aumento della temperatura (intervallo 25- 673°C) la struttura del composto $\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ tende a diventare più regolare. Per esempio le distanze del catione A1 con O1 e O3 cominciano a convergere e l'intorno di questo catione tende ad una coordinazione 6+2 come nei poliedri A dei piroclori. In ogni caso, l'estrapolazione di queste variazioni a temperature più elevate indicano che le coordinazioni più regolari della struttura dei piroclori, non saranno mai raggiunte prima della temperatura di decomposizione del composto a 973°C. Anche nel $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, il poliedro A1 tende ad una coordinazione più regolare con l'aumento di temperatura, dato che le distanze A1-O1 rimangono praticamente invariate, mentre le distanze A1-O3 cominciano ad aumentare (da

2.53(2) a 2.59(2)Å). I poliedri A1 però, alla temperatura di 900°C, sono ancora molto lontani da una coordinazione 2+6.

In figura 3.24 è rappresentata la distribuzione pseudo-esagonale dei cationi B e degli ossigeni nell'intorno del catione A1 nello strato *M*. Dall'analisi della media delle distanze B-O ($\langle d \rangle$) e degli angoli B-O-B ($\langle \delta \rangle$), non si osserva alcuna variazione con l'aumento di temperatura e non è stato possibile fare delle considerazioni sull'espansione termica relativa ai legami Ca-O e Sb⁵⁺-O.

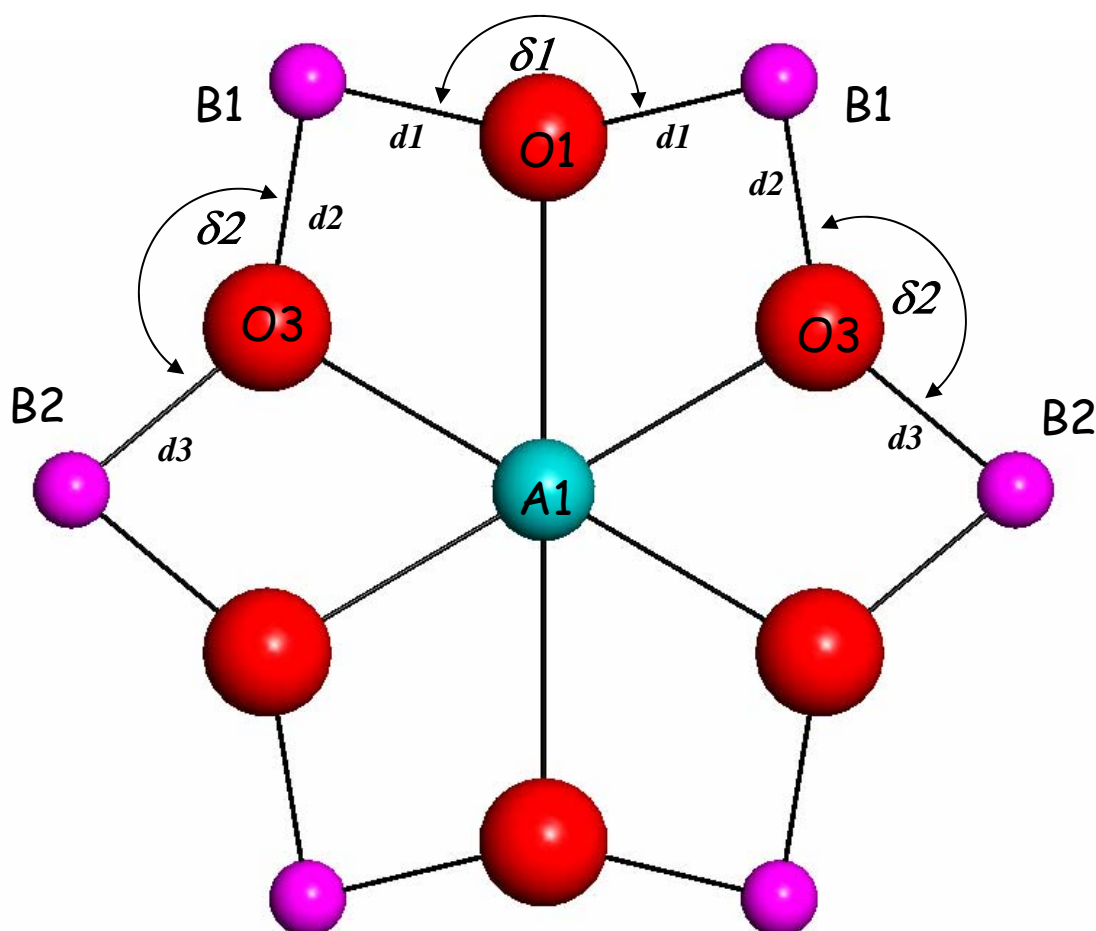


Figura 3.24 - Distribuzione pseudo-esagonale dei cationi B e degli anioni che circondano il catione A1 nello strato *M*.

Prendendo in considerazione la variazione degli angoli δ_1 e δ_2 invece della media dei due, si osserva che con l'aumentare della temperatura, i due angoli tendono a valori simili (Figura 3.25). Anche nel caso del composto $\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ (Reading et al., 2002), i valori degli angoli B-O-B (δ_1 e δ_2) tendono a convergere verso un unico valore (Figura 3.25). Con l'aumentare della pressione invece i valori di questi angoli tendono a comportarsi in modo opposto a quello che è stato osservato con la temperatura. Infatti, nel minerale ingersonite i valori dei tre angoli indipendenti δ_1 , δ_2 e δ_3 (Figura 3.7) divergono in modo consistente tra i valori iniziali a temperatura ambiente rispetto a quelli misurati a 7.42 GPa (δ_1 da 132.5° a 126.6° ; δ_2 da 137.4° a 161.7° ; δ_3 da 133.4° a 136.7°). Da questa analisi, sembra che l'aumento di temperatura favorisca una trasformazione verso strutture più regolari rispetto all'aumento di pressione, anche se in nessuno dei due casi è stata osservata alcuna transizione.

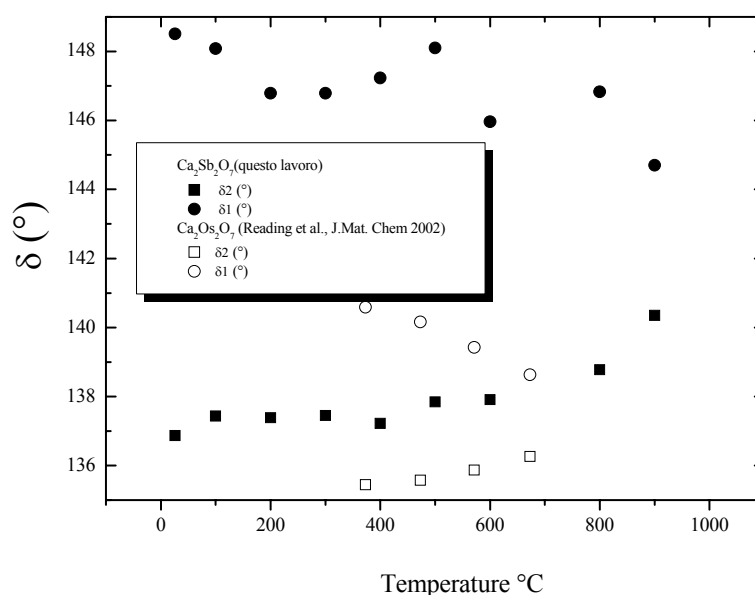


Figura 3.25 – Variazione degli angoli δ_1 e δ_2 con l'aumento di temperatura per il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (questo lavoro) e per il composto $\text{Ca}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ (Reading et al., 2002).

3.4 – Sistema pseudo-binario $\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ - $\text{Ca}_3\text{Mn}^{2+}\text{Sb}_4^{5+}\text{O}_{14}$

Lo studio del sistema pseudo-binario $\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ - $\text{Ca}_3\text{Mn}^{2+}\text{Sb}_4^{5+}\text{O}_{14}$ è stato effettuato con lo scopo di quantificare la massima sostituzione di Mn^{2+} nella struttura rombica e di Ca nella struttura trigonale rispettivamente. A questo scopo sono state effettuate sintesi a partire da composizioni iniziali $\text{Ca}_{4-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ con $x = 0, 0.33, 0.50, 0.67, 0.84$ e 1 (Tabella 2.1, 3w, 6w, 9w, 10w, 11w, 12w).

Nella prima fase dello studio del sistema pseudo-binario sono stati analizzati i prodotti delle sintesi con composizione iniziale $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$, per verificare che si trattassero dei termini estremi puri del sistema. Per ottenere i parametri di cella per entrambi i composti è stato utilizzato il metodo Rietveld (tutti i diffrattogrammi analizzati in questo studio sono riportati in fondo al capitolo). Gli indici di accordo dei raffinamenti sono riportati in Tabella 2.11 mentre i parametri di cella sono riportati in Tabella 3.10. I risultati ottenuti dallo studio dei prodotti delle sintesi di composizione intermedia con $x = 0.33, 0.50, 0.67$ e 0.84 , mostrano in tutti i casi la formazione di due fasi (weberite-2O e weberite-3T). Nel caso però del prodotto ottenuto dalla sintesi con $x = 0.33$ non è stato possibile ottenere dati affidabili per la fase trigonale a causa della scarsissima quantità. I parametri di cella ottenuti per tutti i prodotti di sintesi (Tabella 3.10), paragonati con quelli ottenuti dai composti puri, suggeriscono l'incorporazione di Ca nella struttura trigonale e di Mn^{2+} in quella rombica. Nel caso del composto $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$, il volume di cella aumenta da $813.21(2) \text{ \AA}^3$ a $818.43(6) \text{ \AA}^3$, a causa della sostituzione parziale del Mn da parte del Ca. Il parametro di cella a sembra essere scarsamente influenzato dalla variazione chimica (da $7.28219(6) \text{ \AA}$ a $7.2794(9) \text{ \AA}$) per una variazione dello 0.04%, mentre il parametro c aumenta in modo consistente con l'aumento del contenuto di Ca (da $17.7072(5) \text{ \AA}$ a $17.834(4) \text{ \AA}$) per una variazione dello 0.7% (Figura 3.26).

Nel caso della weberite rombica, il volume di cella diminuisce con l'aumento di Mn da $555.15(1) \text{ \AA}^3$ a $549.21(5) \text{ \AA}^3$. Anche nel caso della variazione chimica (come per i casi della variazione della pressione e della temperatura) il parametro di cella che è maggiormente influenzato è proprio il parametro c che varia da $7.4502(2) \text{ \AA}$ a $7.3690(9) \text{ \AA}$ per una variazione di circa 1% (Figura 3.26). La sostituzione del Ca al posto del Mn^{2+} nella weberite trigonale avviene nel sito A2, mentre presumibilmente l'entrata del Mn^{2+} al posto del Ca in quella rombica avviene nel sito A1. L'entrata del Ca nella weberite trigonale dovrebbe produrre l'allungamento della distanza più corta del poliedro A2 (A2-O5), che è diretta lungo [001] e che quindi influenza il parametro c . Analogamente, l'entrata del Mn^{2+} nella struttura rombica dovrebbe causare un accorciamento della distanza più corta del sito A1 (A1-O2), che anche in questo caso influenza direttamente il parametro di cella c (Figura 3.20).

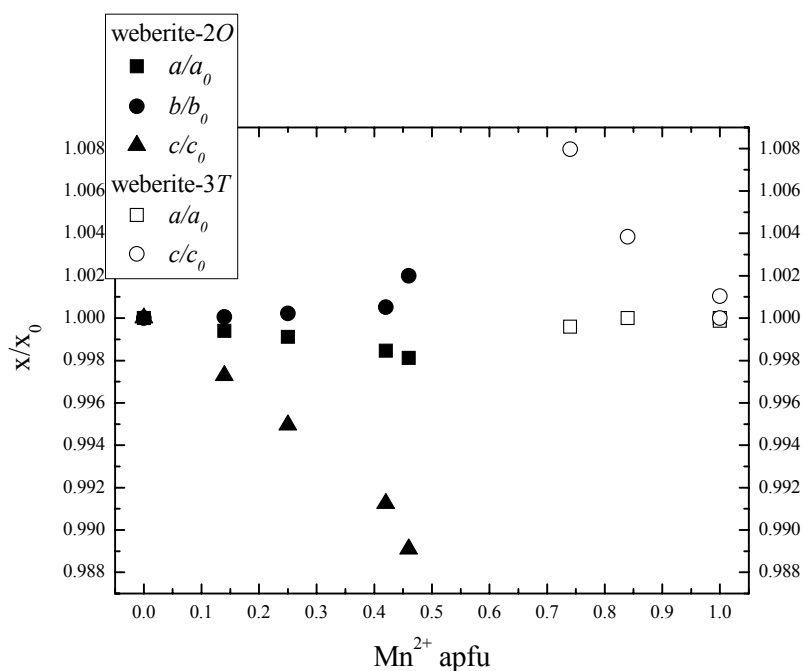


Figura 3.26 – Evoluzione dei parametri di cella della weberite-2O e della weberite-3T normalizzati con la variazione del contenuto di Mn.

L'estensione della sostituzione $Mn \leftrightarrow Ca$ in entrambe le fasi è stata stimata assumendo un decremento lineare del volume di cella (normalizzato alla stessa unità di formula - V_{eq}) come funzione del contenuto di Mn. L'equazione della retta ottenuta è:

$$Mn_{apfu} = 42.639 - 0.154V_{eq}$$

Le formule chimiche ottenute sono riportate in Tabella 3.10. Da questa stima, il massimo contenuto di Mn nel composto $Ca_4Sb_4O_{14}$ è 0.46 apfu, mentre il massimo contenuto di Ca nell'analogo sintetico dell'ingersonite è stato stimato tra 3.00 e 3.25 apfu.

Prendendo in considerazione le composizioni iniziali delle sintesi, le formule chimiche ottenute sono state usate per calcolare le frazioni molari delle due fasi. I risultati ottenuti sono riportati in Tabella 3.10. I valori delle frazioni molari calcolate sono stati confrontati con quelli ricavati trasformando la percentuale in peso (wt%) delle due fasi, ottenuta tramite l'analisi quantitativa delle fasi del metodo Rietveld, in frazioni molari (Tabella 3.10). Lo scarto massimo ottenuto dal confronto tra i valori ricavati grazie ai due metodi è di 0.1 (Figura 3.27).

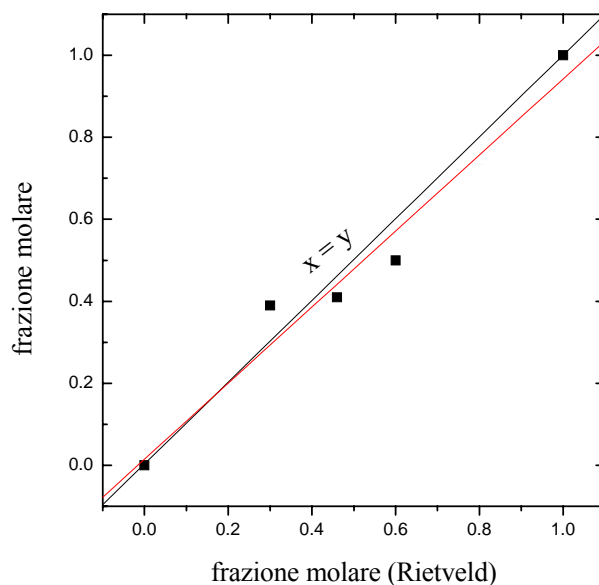


Figura 3.27 – Confronto tra i valori molari ottenuti dai volumi di cella e quelli ottenuti grazie al metodo Rietveld. In nero retta ideale $x = y$, in rosso la retta di regressione lineare dei valori ottenuti sperimentalmente.

I dati ottenuti da queste analisi sono stati inseriti in un diagramma (Figura 3.28) insieme ad altri composti con struttura tipo weberite-2O e -3T (Cai e Nino, 2009) in funzione del rapporto tra i raggi ionici (R_A/R_B) e del volume di cella normalizzato all'unità di formula (Z). Dal diagramma si osserva che i dati ottenuti in questa tesi sono in accordo con i dati di letteratura e che è possibile suddividere, almeno in questo sistema, i campi di esistenza delle strutture tipo weberite-2O e -3T.

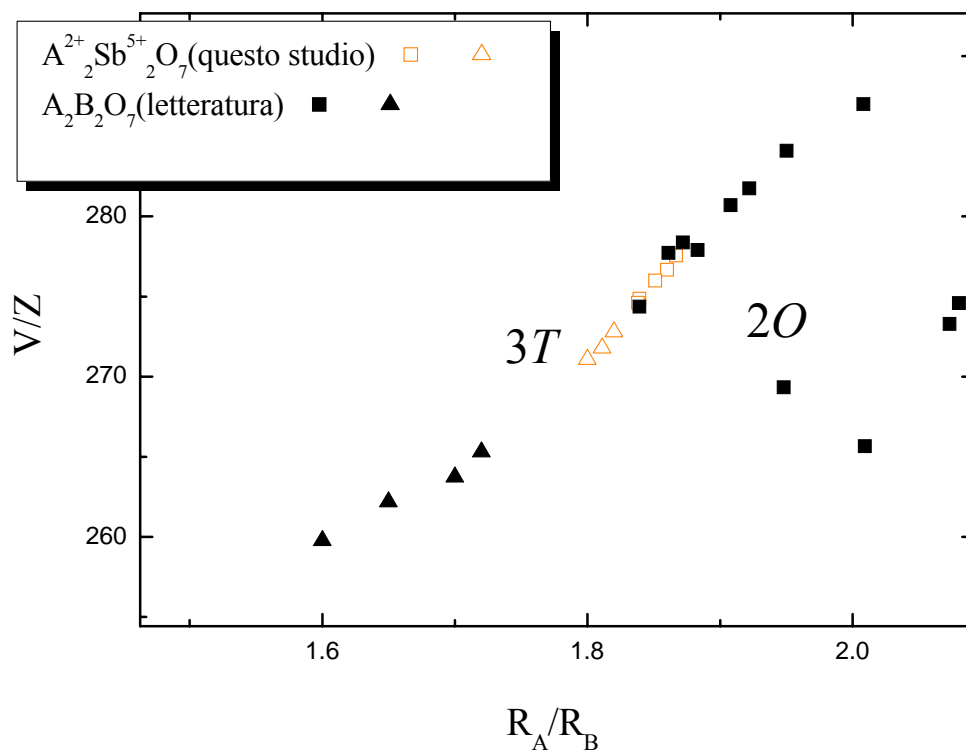
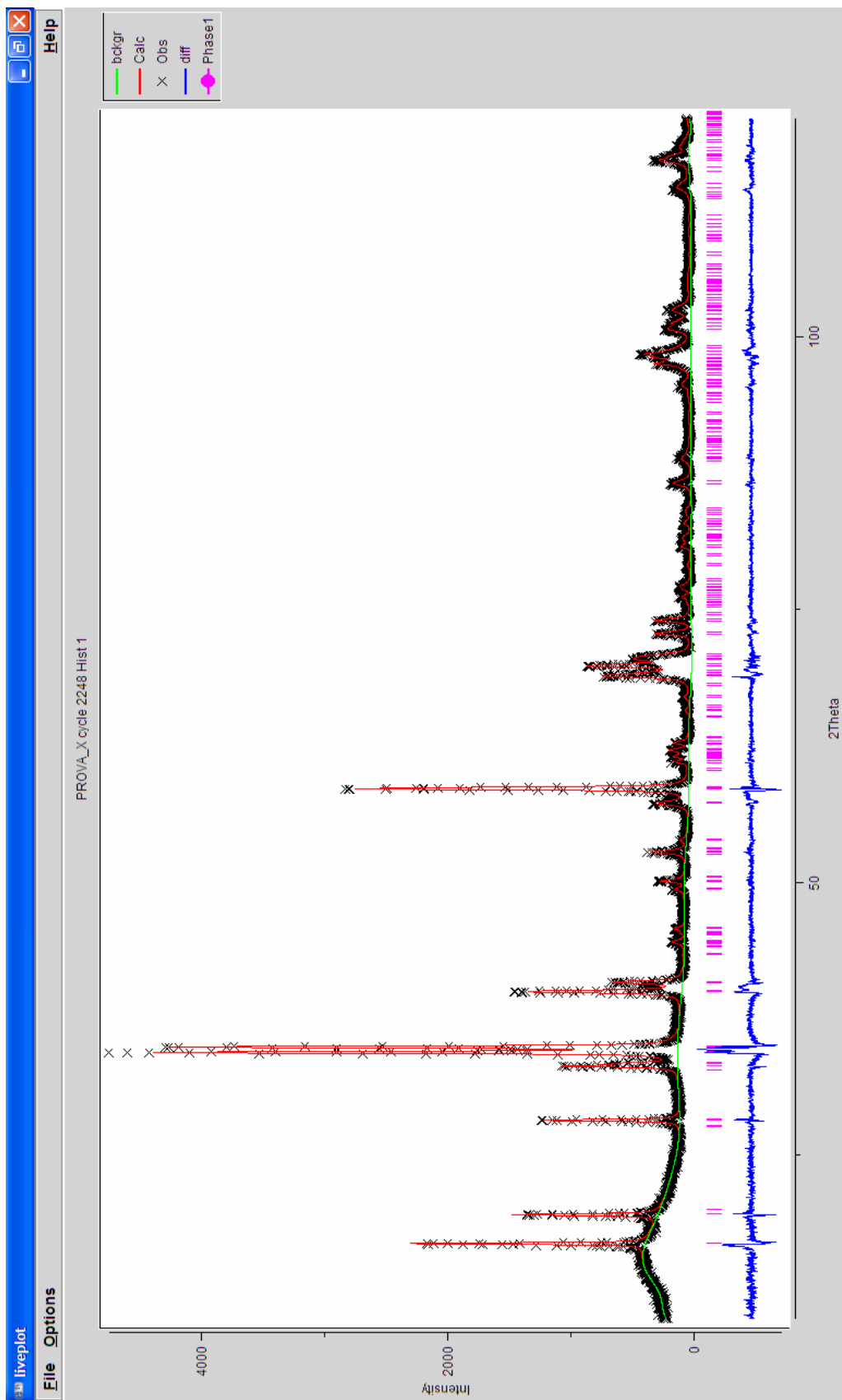


Figura 3.28 – Diagramma dei volumi di cella in funzione del rapporto dei raggi ionici. I quadrati rappresentano le weberiti-2O e i triangoli le weberiti-3T.

Tabella 3.10 – Risultati ottenuti dall'analisi in diffrazione a raggi-X da polveri sulle sintesi effettuate nel sistema $\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ - $\text{Ca}_3\text{Mn}^{2+}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$ - $\text{Ca}_3\text{Mn}^{3+}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$.

Composizione iniziale	$\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.67}\text{Mn}_{0.33}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.33}\text{Mn}_{0.67}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$
a (Å)	7.2947(1)	7.2903(2)	7.2882(3)	7.2794(9)	7.2824(3)	7.2814(2)
b (Å)	10.2149(3)	10.2154(3)	10.2172(4)	7.2794(9)	10.2202(6)	10.2361(8)
c (Å)	7.4502(2)	7.4300(3)	7.4126(4)	17.834(4)	7.3850(6)	7.3690(9)
V (Å ³)	555.15(1)	553.33(2)	551.99(3)	818.43(6)	549.72(4)	549.21(5)
V/Z	277.58	276.67	276.00	272.81	274.86	274.61
Mn_{agg}	0	0.14	0.25	0.74	0.42	0.46
Frazione molare	0	/	0.50	0.50	0.41	0.30
wt% (Rietveld)	1	/	0.60	0.40	0.46	0.39
Frazione molare (Rietveld)	1	/	0.60	0.40	0.46	0.39
Formula chimica ottenuta	$\text{Ca}_4\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.85}\text{Mn}_{0.15}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.75}\text{Mn}_{0.25}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.25}\text{Mn}_{0.75}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.55}\text{Mn}_{0.45}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$	$\text{Ca}_{3.34}\text{Mn}_{0.66}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$
						$\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$
						271.07

Figura 3.2.9 - Diffratogramma del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$

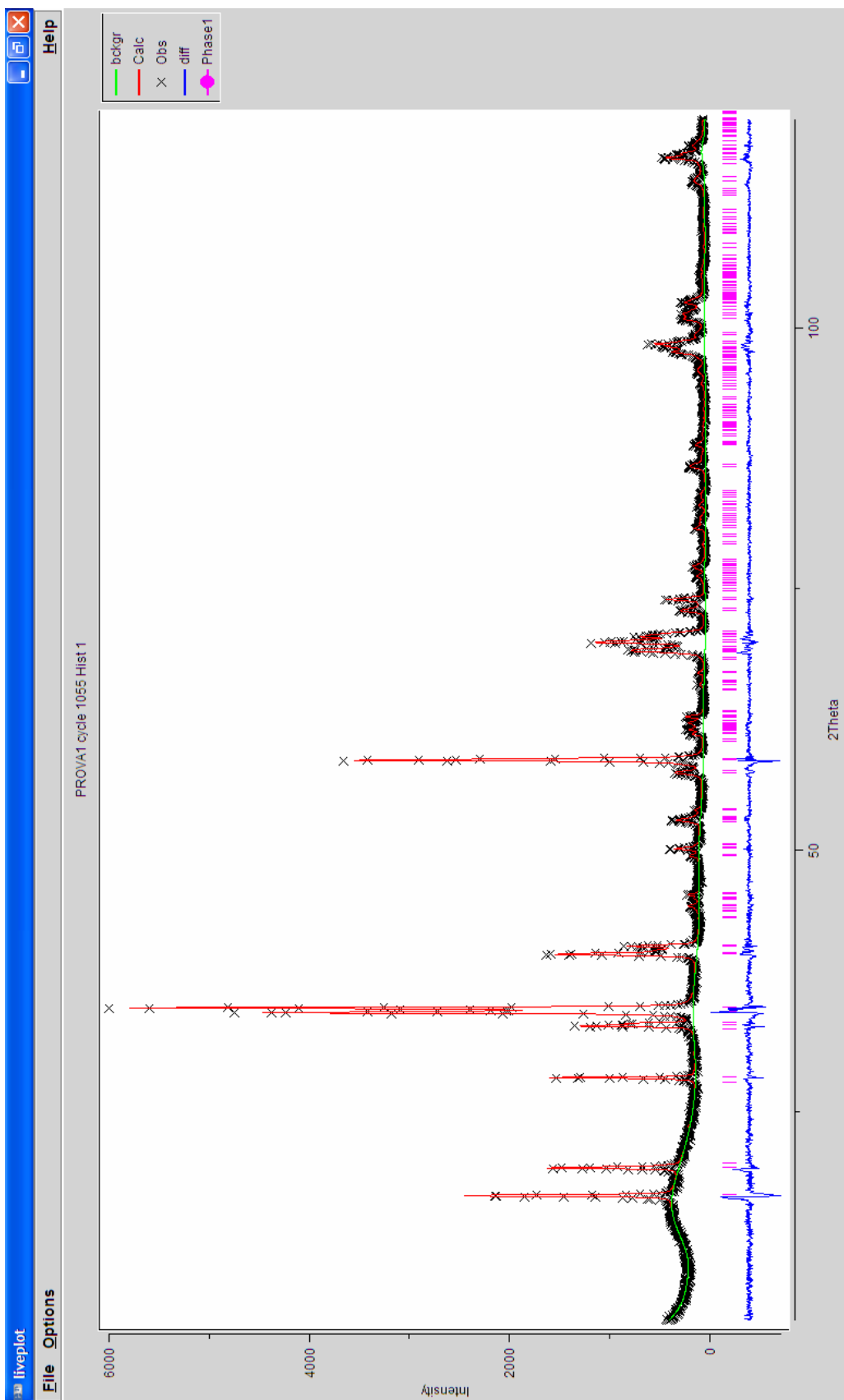


Figura 3.30 - Diffratogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi con la composizione ideale di partenza $\text{Ca}_{3.57}\text{Mn}_{0.33}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$

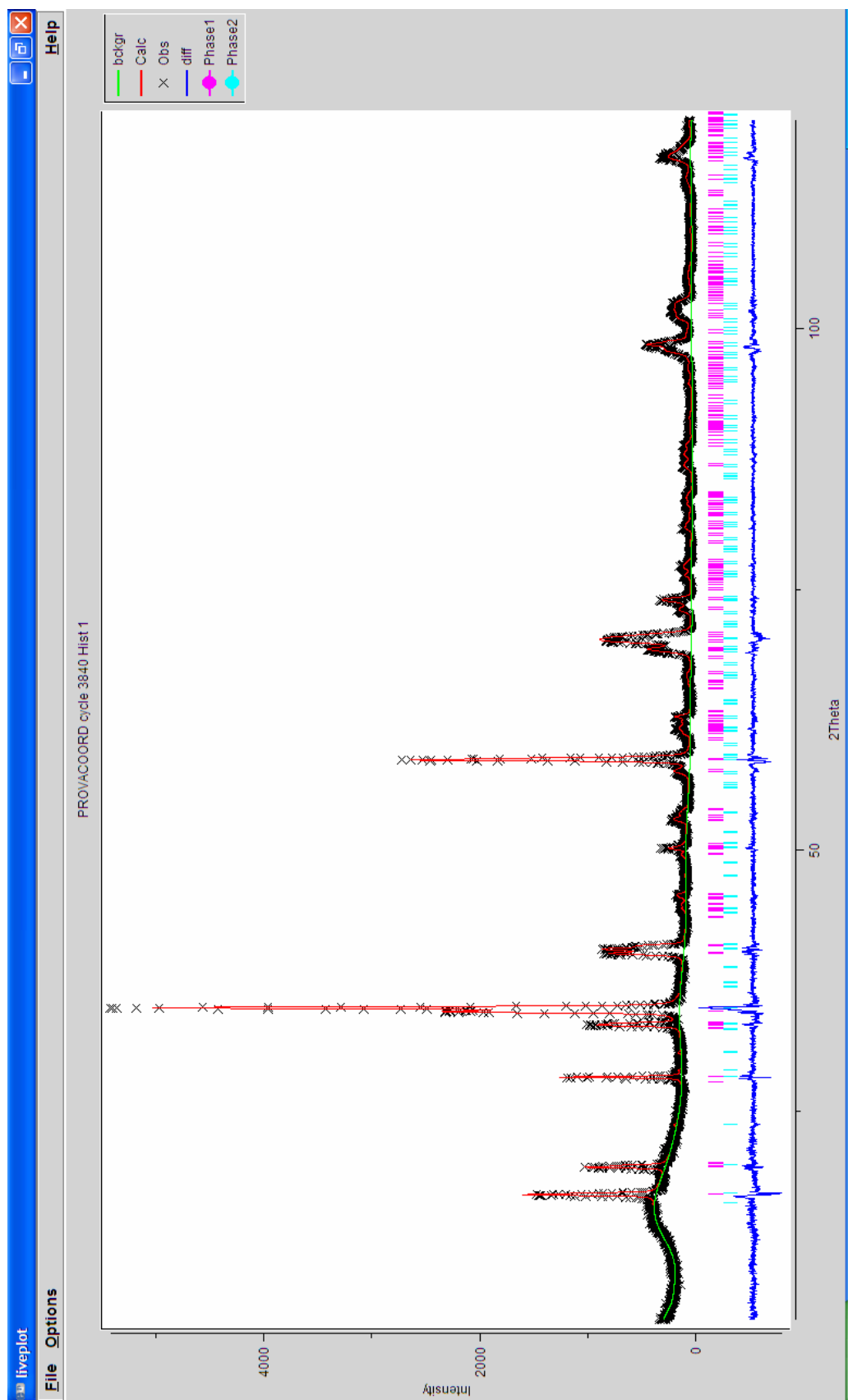


Figura 3.31 - Diffrattogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi con la composizione ideale di partenza $\text{Ca}_{3.50}\text{Mn}_{0.50}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$. Phase1 (in rosa) è la fase rombica, Phase2 (in celeste) è la fase trigonale.

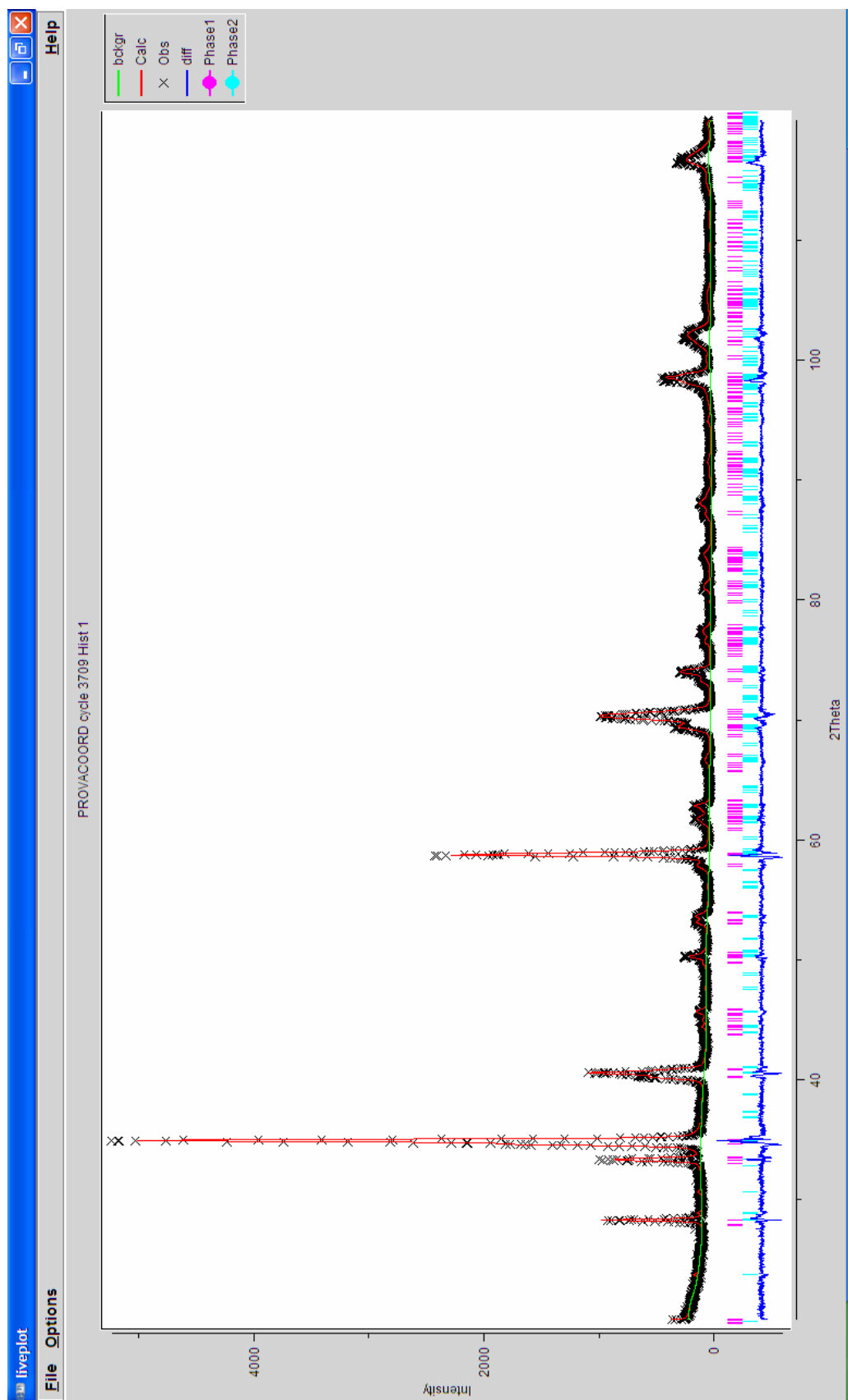


Figura 3.32 - Diffrattogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi con la composizione ideale di partenza $\text{Ca}_{333}\text{Mn}_{0.67}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$. Phase1 (in rosa) è la fase rombica, Phase2 (in celeste) è la fase trigonale.

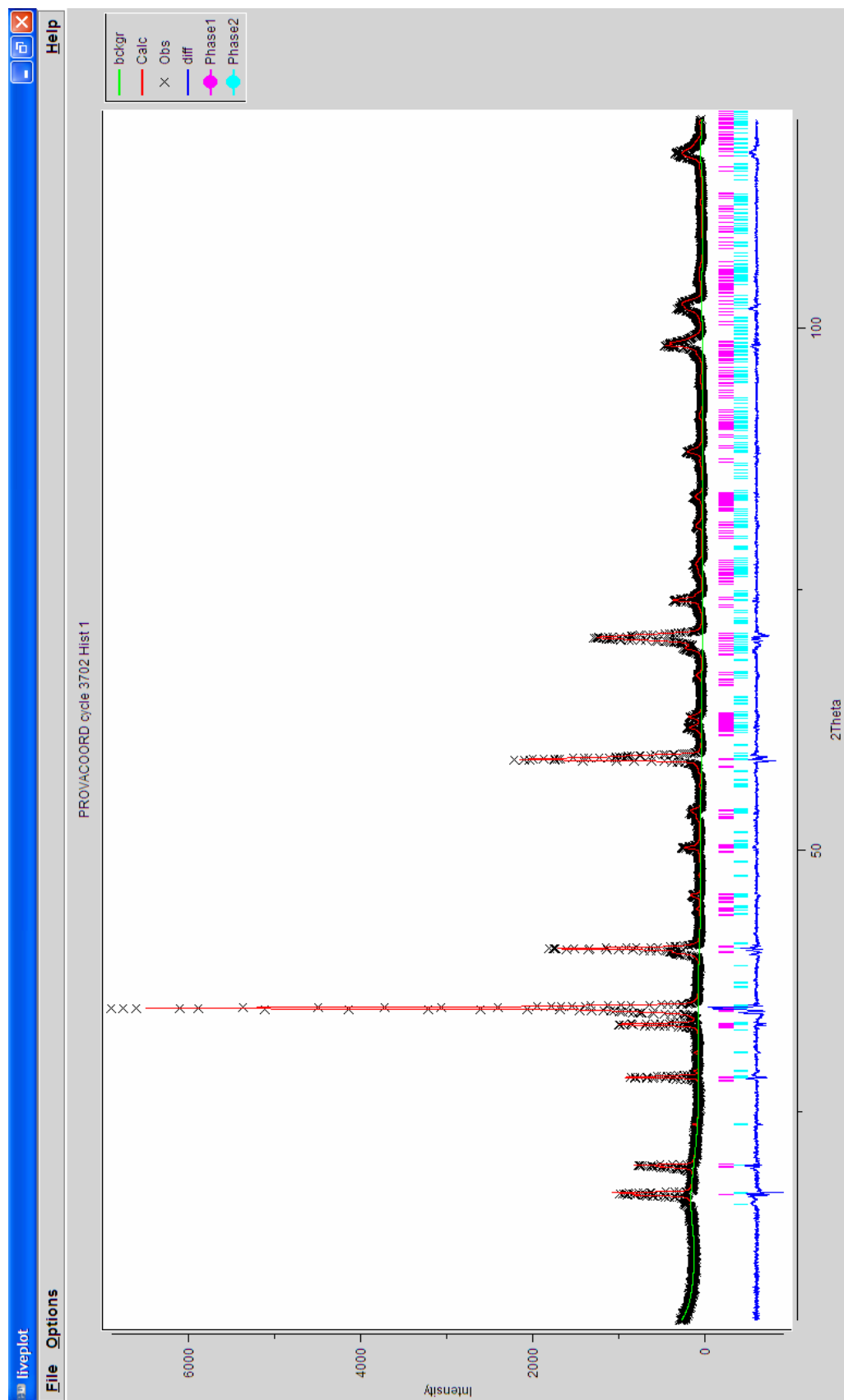


Figura 3.33 - Diffrattogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi con la composizione ideale di partenza $\text{Ca}_{3.16}\text{Mn}_{0.84}\text{Sb}_4\text{O}_{14}$. Phase1 (in rosa) è la fase rombica, Phase2 (in celeste) è la fase trigonale.

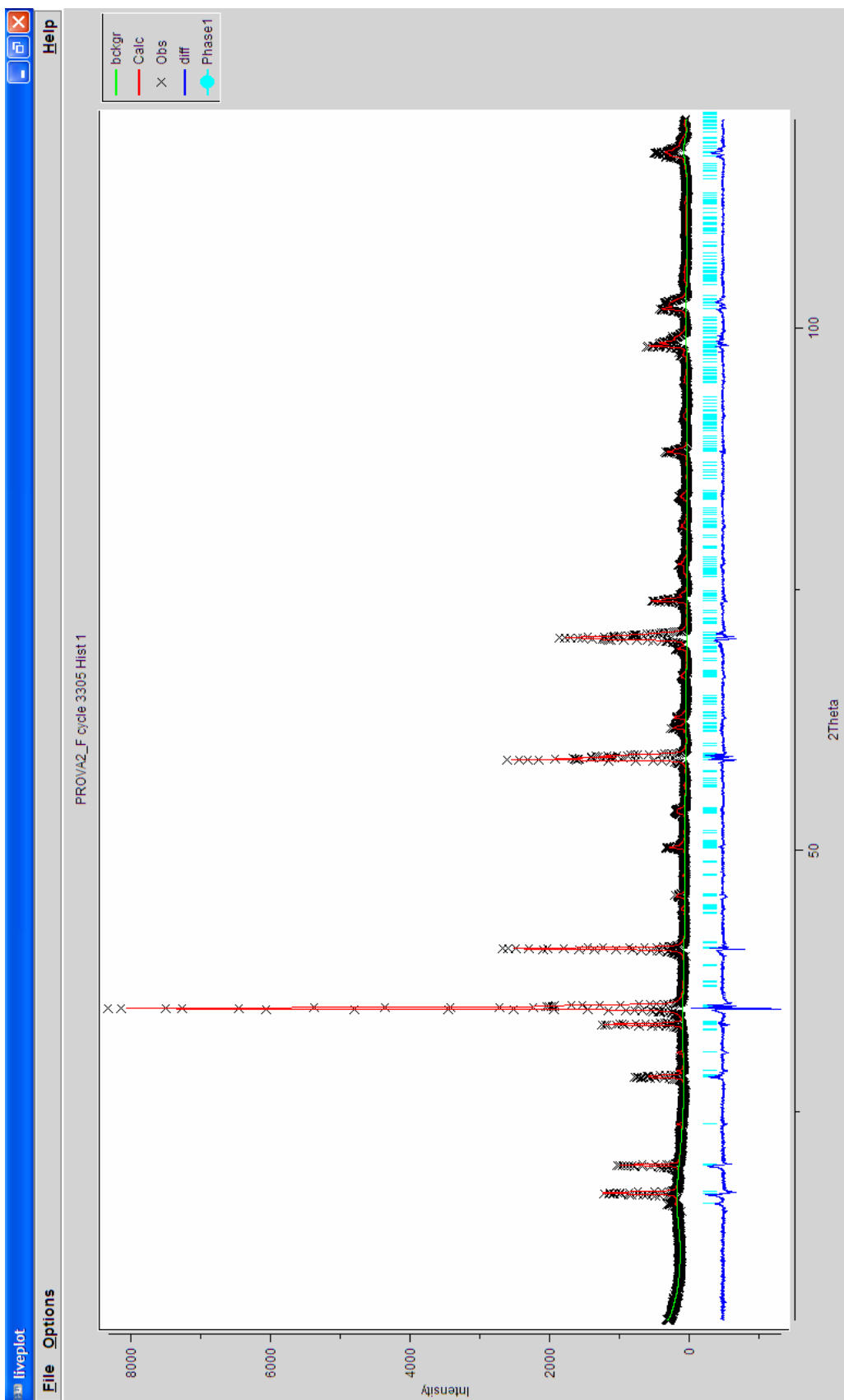


Figura 3.34 - Diffratogramma del prodotto ottenuto dalla sintesi con la composizione ideale di partenza $\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$

4. Conclusioni

Durante il presente lavoro di tesi, è stato esaminato il sistema $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ con lo scopo di studiare la risposta strutturale alle variazioni chimiche e il comportamento in condizioni di alta temperatura ed alta pressione delle diverse fasi presenti.

Le esperienze di sintesi in laboratorio hanno consentito di individuare e definire le metodologie sperimentali per ottenere prodotti con struttura tipo weberite. In particolare, è stata messa a punto una tecnica per ottenere cristalli sufficientemente grandi da poter essere studiati in diffrazione X a cristallo singolo (pressione ambiente e alta pressione). Sono anche state effettuate sintesi del composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ a temperature inferiori a 973K (Brisse et al., 1990; Ivanov, 1988) con lo scopo di osservare l'eventuale cristallizzazione di fasi con struttura cubica tipo pirocloro. Tuttavia, per tutte le sintesi effettuate, è stato sempre ottenuto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ con struttura tipo weberite-2O.

Gli studi di diffrazione a raggi-X in alta pressione e alta temperatura *in situ*, per l'ingersonite e per il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, non hanno mostrato alcuna transizione di fase negli intervalli di pressione e temperatura studiati. Il minerale ingersonite, con l'aumento di pressione, sembra tendere alla transizione verso una struttura tipo zirconolite-3T; per il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, invece, all'aumentare della temperatura si osserva soltanto una lieve regolarizzazione della struttura. Con l'aumento di pressione il composto rombico $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ mostra un comportamento debolmente anisotropo, con una maggiore comprimibilità nella direzione perpendicolare agli strati. Le differenze fra il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ e il minerale ingersonite, che mostra un comportamento pressoché isotropo nell'intervallo di pressione studiato, si osservano principalmente per l'asse di impilamento degli strati M e N, lungo il quale sono allineate, nel caso dell'ingersonite, le distanze più corte del poliedro MnO_6 .

Quest'ultime costituiscono una sorta di 'impedimento' alla compressione in quella direzione cosicché l'asse *c* della struttura trigonale risulta meno comprimibile dell'omologa direzione nella struttura rombica.

Lo studio del sistema $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\text{-Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$ tramite diffrazione a raggi-X per polveri, ha permesso di stimare il massimo contenuto di Mn^{2+} nella struttura rombica e di Ca nella struttura trigonale.

Alla luce dei risultati ottenuti in questo lavoro di tesi sembra interessante estendere il numero di sistemi studiati in modo da avere un quadro più accurato dei campi di esistenza dei diversi politipi di strutture tipo weberite ed effettuare una revisione di alcuni sistemi già studiati in precedenza ma solo superficialmente caratterizzati. Per esempio, i composti della serie $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Subramanian et al., 1984) con $\text{Mn} < 0.8$ apfu, sono riportati in letteratura come cubici tipo pirocloro, nonostante cadano tutti nel campo delle weberiti nel diagramma di Cai e Nino (2009) riportato nei capitoli precedenti (Figura 1.6). Essi mostrano infatti valori di ionicità di legame relativa $[I_{\text{A-O}}/(I_{\text{A-O}} + I_{\text{B-O}})]$ più alta (0.566 – 0.578) del composto $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (0.540) che possiede una struttura tipo weberite-3*T* (Scott, 1990). E' da notare inoltre che il composto $\text{Cd}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, secondo quanto riportato da Brisse et al. (1972) e Knop et al. (1980) cristallizza con struttura tipo pirocloro solo se sintetizzato ad alte pressioni mentre in condizioni di sintesi a pressione ambiente ha una struttura tipo weberite-2*O*.

Infine, la scelta effettuata in questo lavoro di tesi di proseguire gli studi in alta pressione sul composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ merita qualche considerazione. La tendenza al cambiamento strutturale, incoraggiante, mostrata dal minerale ingersonite all'aumentare della pressione, aveva fatto supporre che una transizione analoga alla trasformazione ipotizzata per l'ingersonite potesse verificarsi a pressioni più basse su un composto a diversa composizione chimica. Poiché in letteratura è riportato (Knop et al., 1980) che il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ assume una struttura cubica tipo pirocloro se sintetizzato a pressione superiore a 6 GPa, quest'ultimo

è sembrato il candidato più promettente per l'osservazione della ipotizzata transizione di fase. In realtà, alla luce dei dati ottenuti in questa tesi, il minerale ingersonite ($\text{Ca}_3\text{MnSb}_4\text{O}_{14}$) sembra avvicinarsi con l'aumento di pressione molto più velocemente alla transizione rispetto a quanto osservato per il composto $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. Inoltre, nel diagramma di Figura 1.6 (Cai e Nino, 2009), i composti con struttura tipo weberite che cadono più vicini al campo dei composti con struttura tipo pirocloro, sono quelli con basso rapporto R_A/R_B e ionicità di legame relativa $[I_{A-O}/(I_{A-O} + I_{B-O})]$ più bassa possibile. Perciò è possibile supporre che l'antimoniato con struttura tipo weberite più promettente per futuri studi in alta pressione sia il composto $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ (Scott, 1990) che ha il più basso rapporto R_A/R_B (1.6) tra i composti tipo weberite già studiati e relativamente bassa ionicità di legame (0.540).

I risultati raggiunti in questa tesi di dottorato quindi, possono essere considerati come un punto di partenza nello studio degli antimoniati con struttura tipo weberite e possono essere presi come spunto per ulteriori approfondimenti.

5. Appendice 1: filipstadite

Introduzione

Nel corso del dottorato sono stati effettuati altri studi su ossidi di antimonio, in particolare sul minerale filipstadite. La filipstadite, con formula chimica ideale $(\text{Mn}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Sb}^{5+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}_{0.5})\text{O}_4$, è stata descritta per la prima volta da Dunn et al. (1988) come un nuovo minerale con una struttura che poteva essere messa in relazione a quella degli spinelli. Questo minerale proviene dalla miniera di Långban nel distretto di Filipstad in Svezia ed è stato trovato associato a jacobsite $[\text{MnFe}_2^{3+}\text{O}_4$ con struttura tipo spinello (Kikuchi e Kayukawa, 1995)], ingersonite e calcite. In particolare in molti cristalli di filipstadite è stata trovata la presenza di intercrescite di jacobsite. Dunn et al. (1988), utilizzando dei metodi fotografici (Weissenberg e Precession), ipotizzarono che la filipstadite avesse una cella rombica e mostrasse una relazione substruttura-superstruttura con la cella cubica degli spinelli, con i riflessi più intensi corrispondenti proprio a quelli della struttura base di questi minerali ($a = 3\sqrt{2}a_s = 36.7 \text{ \AA}$, $b = 3\sqrt{2}a_s = 36.7 \text{ \AA}$, $c = 3a_s = 25.9 \text{ \AA}$, dove a_s è il parametro di cella cubico degli spinelli). Nonostante questi studi, fino ad oggi, la struttura cristallina non è stata determinata. Quindi allo scopo di determinare la cella e la struttura di questo minerale è stato selezionato e analizzato un cristallo dalla località tipo.

Analisi di diffrazione a raggi-X a cristallo singolo

Il cristallo di filipstadite selezionato è stato analizzato con un diffrattometro Bruker P4. Durante questa analisi non è stata rilevata la presenza di sdoppiamento dei riflessi ad alto theta, che avrebbe potuto indicare la presenza di intercrescita di jacobsite. Per la raccolta completa delle intensità dei riflessi di diffrazione, il cristallo è stato analizzato con un diffrattometro Oxford Xcalibur3 equipaggiato di CCD. I dettagli sulle condizioni sperimentali usate e sulla raccolta dei dati sono riportati in Tabella 5.1. I dati raccolti hanno portato ad una cella cubica con $a = 25.930(1) \text{ \AA}$, $V = 17434.4(5) \text{ \AA}^3$ e $Z = 216$ (superstruttura $3a_s \times 3a_s \times 3a_s$ con a_s circa 8.64 \AA ; Figura 5.1), nel gruppo spaziale $Fd\bar{3}m$. La posizione dei cationi è stata individuata utilizzando il metodo Patterson del programma SHELXS-97 (Sheldrick, 1997), individuando i rimanenti atomi di ossigeno grazie alla Fourier delle differenze. Dopo aver ottenuto il modello strutturale è stato effettuato il raffinamento utilizzando il programma SHELXL-97 (Sheldrick, 1997). Tutti i siti sono stati considerati completamente occupati e i fattori termici anisotropi. Le curve di diffusione atomica neutre utilizzate per i siti M sono: Sb per M1, Sb contro Mg per M2, M3, M4, M5 e M6. Mentre per i siti T sono: Mn per T2 e T5, Mn contro Mg per T1, T3 e T4. I dettagli dei raffinamenti strutturali sono mostrati in Tabella 5.1, mentre le coordinate atomiche e i fattori termici anisotropi sono riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.1 - Dettagli delle condizioni sperimentali della raccolta e del raffinamento strutturale effettuato sul minerale filipstadite.

	filipstadite
Gruppo spaziale	$Fd\bar{3}m$
Strumento utilizzato	Oxford Diffraction Xcalibur3
Condizioni raccolta (Mo $K\alpha$)	40kV x 40mA
Tipo di scansione	ω
Ampiezza per frame (°)	0.90
Tempo di esposizione (s/frame)	125
Numero di frames	586
Correzione per l'assorbimento	SADABS (Sheldrick, 1996)
Intervallo di theta (°)	1 – 32.34
Intervallo degli h	$-38 < h < 37$
Intervallo degli k	$-37 < k < 20$
Intervallo degli l	$-30 < l < 35$
Numero di parametri raffinati	107
Riflessi raccolti	54064
Riflessi indipendenti	1459
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	681
$R_{int}(\%)$	4.42
$R_{obs}(\%)$	5.18
$R_{all}(\%)$	7.20
$\Delta\rho_{max}(e/\text{\AA}^3)$	1.03
$\Delta\rho_{min}(e/\text{\AA}^3)$	-2.87

Tabella 5.2 – Numero di elettroni per ciascun sito strutturale, coordinate atomiche e fattori termici anisotropi per il minerale filipstadite

	ne'	x/a	y/b	z/c	U _{aa}	U _{bb}	U _{cc}	U _{ab}	U _{bc}	U _{ac}
M1	51	.50	0	.50	.0179(3)	.0179(3)	.0179(3)	.0179(3)	.0179(3)	.0179(3)
M2	34.45	.58316(2)	-.08305(2)	.66684(2)	.0216(3)	.0213(3)	.0213(4)	.0221(3)	.0213(4)	.0213(4)
M3	25.24	.49978(2)	-.08385(3)	.75022(2)	.0250(4)	.0250(4)	.0250(4)	.0250(4)	.0250(4)	.0250(4)
M4	16.15	.58333(4)	.08333(4)	.50378(6)	.0241(6)	.0253(7)	.0254(7)	.0254(7)	.0218(8)	.0218(8)
M5	20.89	.50	-.16788(3)	.66788(3)	.0268(5)	.0259(7)	.0273(6)	.0273(6)	.0273(6)	.0273(6)
M6	24.59	.41664(4)	-.08336(4)	.83336(4)	.0266(6)	.0266(6)	.0266(6)	.0266(6)	.0266(6)	.0266(6)
T1	24.53	.54119(3)	.04119(3)	.70881(3)	.0226(6)	.0226(6)	.0226(6)	.0226(6)	.0226(6)	.0226(6)
T2	25	.45829(3)	-.04171(3)	.62453(3)	.0254(5)	.0255(4)	.0253(5)	.0255(4)	.0253(5)	.0253(5)
T3	23.61	.625	.125	.625	.0290(7)	.0290(7)	.0290(7)	.0290(7)	.0290(7)	.0290(7)
T4	24.17	.45802(4)	-.20802(4)	.79198(4)	.0247(6)	.0247(6)	.0247(6)	.0247(6)	.0247(6)	.0247(6)
T5	25	.375	-.125	.70814(5)	.0292(5)	.0292(5)	.0282(7)	.0292(5)	.0292(5)	.0292(5)
O1	96g	.4198(2)	-.0802(2)	.7531(2)	.030(2)	.030(2)	.012(5)	.030(2)	.012(5)	.012(5)
O2	96g	.03307(2)	-.0807(2)	.6621(2)	.296(1)	.284(2)	.320(2)	.284(2)	.320(2)	.320(2)
O3	192i	.4130(1)	.0047(1)	.6701(1)	.274(8)	.027(2)	.027(2)	.028(2)	.027(2)	.027(2)
O4	96g	.4958(2)	.0845(1)	.6655(1)	.030(1)	.031(2)	.028(2)	.028(2)	.028(2)	.028(2)
O5	96g	.5028(1)	-.0028(1)	.5762(2)	.0221(9)	.025(1)	.017(2)	.025(1)	.017(2)	.017(2)
O6	32e	.4137(2)	-.0863(2)	.9137(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)
O7	96g	.4116(1)	-.0884(1)	.5802(2)	.025(1)	.026(1)	.024(2)	.026(1)	.024(2)	.024(2)
O8	32e	.4968(2)	-.0032(2)	.7532(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)	.032(2)
O9	96g	.5020(2)	-.1638(2)	.7480(2)	.031(1)	.031(2)	.031(2)	.030(2)	.031(2)	.031(2)
O10	32e	.6673(2)	.1673(2)	.5828(2)	.023(1)	.023(1)	.023(1)	.023(1)	.023(1)	.023(1)

Composizione chimica

Due cristalli di filipstadite sono stati analizzati con microscopio elettronico a scansione Philips SEM 515 (per i dettagli sperimentali vedi *Capitolo 2.2*) e sono risultati omogenei senza presenza di zonature. La formula chimica ottenuta sulla base di tre cationi è $\text{Mn}^{2+}_{1.21}\text{Mg}_{0.84}\text{Sb}^{5+}_{0.46}\text{Fe}^{3+}_{0.49}\text{O}_{4.00}$, in accordo con i dati chimici ottenuti da Dunn et al. (1988) con microanalisi WDS-EPMA.

Discussione e risultati

La struttura dello spinello (TM_2O_4) può essere descritta come un impacchettamento cubico compatto di anioni, con i cationi che occupano 1/8 della cavità tetraedriche (T) e 1/2 di quelle ottaedriche (M). La struttura della filipstadite è topologicamente identica a quella degli spinelli e a causa dell'ordinamento cationico, i siti T e M della struttura tipo degli spinelli diventano rispettivamente cinque e sei nella struttura della filipstadite. Come mostrato in Figura 5.1 e riportato in Tabella 5.3, la media delle distanze M-O diminuisce linearmente (2.119 – 1.964 Å) come funzione del numero di elettroni (16.2 – 51.0). Nei siti tetraedrici invece, il numero di elettroni ha un piccolo intervallo di variazione (23.6 – 25.0) con la media delle distanze T-O che varia tra 1.872 a 2.056 Å (Figura 5.1 e Tabella 5.3).

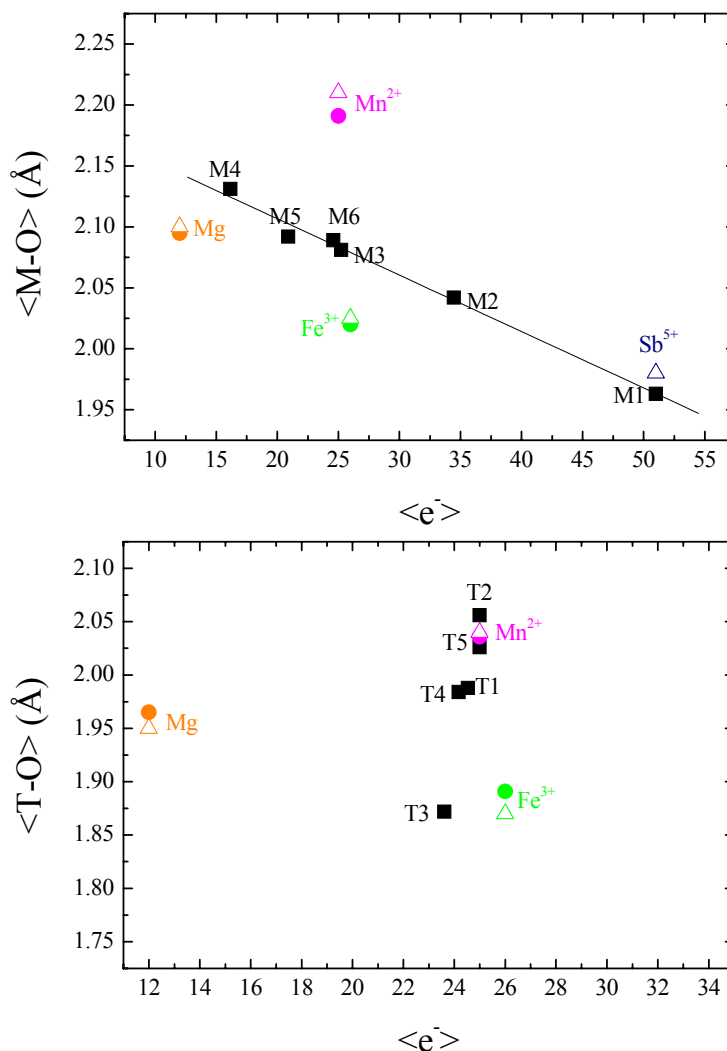


Figura 5.1 – In alto diagramma delle distanze medie M-O in funzione nel numero medio di elettroni per ciascun sito. In basso diagramma delle distanze medie T-O in funzione del numero medio di elettroni. I simboli colorati rappresentano il valore delle distanze M-O o T-O per ciascun elemento calcolate sulla base della somma dei raggi ionici (triangoli vuoti, Shannon, 1976) o sulla base delle tipiche distanze catione-ossigeno trovate in letteratura (Della Giusta et al., 1996) per le strutture tipo spinello (cerchi pieni).

A causa dell'elevato numero di differenti cationi che possono entrare nei siti ottaedrici e tetraedrici (Mg, Fe³⁺, Mn²⁺, Sb⁵⁺ negli ottaedri e Mg, Fe³⁺ e Mn²⁺ nei tetraedri), è difficile assegnare la popolazione cationica a ciascun sito strutturale e per poterlo fare sono necessarie alcune semplificazioni. Dato che l'antimonio entra totalmente nei siti ottaedrici, dal totale del numero di elettroni per i siti M (50.4), è possibile stimare la popolazione cationica totale per questi siti: $M = Sb_{0.5}Me_{1.5}$, con il numero di elettroni medio di Me di 16.6. Con l'assunzione che non ci sono vacanze nei siti ottaedrici, è possibile considerare l'ottaedro più grande (M4 con $ne^- = 16.2$) occupato prevalentemente da Mg. La sua posizione nel digramma di Figura 5.1 cade perfettamente sulla linea di congiunzione Mg-Mn²⁺, suggerendo una parziale sostituzione solo da parte del manganese. Invece il sito M1, che è il più piccolo, è totalmente occupato da Sb⁵⁺. Dato che le medie delle altre distanze M-O mostrano un allineamento lungo la congiungente M4-M1, è stato possibile assegnare una popolazione cationica mista [Me_xSb_{1-x}] (Me = 65%Mg + 35%Mn²⁺, $\langle ne^- \rangle_{Me} = 16.6$, $\langle Me-O \rangle_{calc} = 2.129 \text{ \AA}$) per M5, M6, M3 e M2 con x = 0.88, 0.76, 0.75, 0.48 per ciascun sito. Il sito M4 è stato quindi considerato occupato solamente da Me. Per verificare questa ipotesi sono state confrontate le distanze medie M-O osservate con quelle ottenute da letteratura (Della Giusta et al., 1996; Shannon, 1976). Il diagramma di Figura 5.2 mostra un buon accordo tra i dati, anche se i valori calcolati sembrano essere leggermente sovrastimati rispetto a quelli ottenuti in questo lavoro [$\langle M-O \rangle_{calc} = 0.92(5)\langle M-O \rangle_{obs} + 0.2(1)$, $r = 0.993$]. La causa di questa leggera differenza può essere dovuta a: 1) piccole quantità di Fe³⁺, non considerate, che entrano all'interno dei siti M o 2) il valore teorico utilizzato per la distanza Sb⁵⁺-O (somma dei raggi ionici) non è ottimizzato per le strutture tipo spinello.

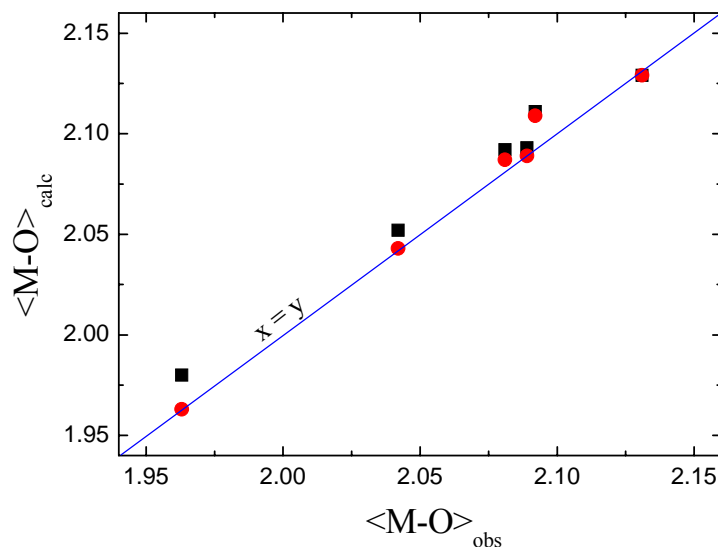
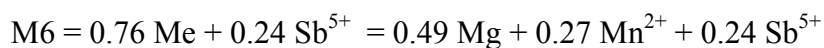
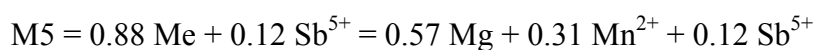
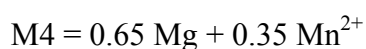
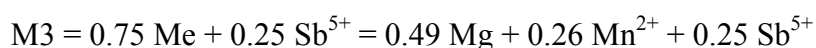
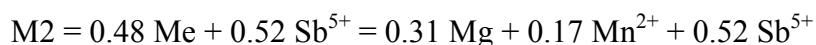
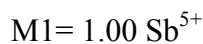


Figura 5.2 – Diagramma delle distanze medie M-O osservate in confronto a quelle calcolate. I quadrati neri sono i dati ottenuti prendendo come distanza pura Sb^{5+} -O quella ottenuta dalla somma dei raggi ionici, i pallini rossi sono ottenuti utilizzando come distanza pura per l'antimonio la distanza $\langle M1-O \rangle$.

Prendendo in considerazione quest'ultima ipotesi, sono state ricalcolate le distanze $\langle M-O \rangle$ utilizzando il valore di $\langle M1-O \rangle$ come distanza per la pura $\langle Sb-O \rangle$, ottenendo un migliore accordo fra i dati calcolati e quelli osservati (Figura 5.2) [$\langle M-O \rangle_{calc} = 1.02(6)\langle M-O \rangle_{obs}$, $r = 0.993$]. Da tutte queste considerazioni, è stata assunta la seguente popolazione cationica per i siti ottaedrici:



Questa assegnazione implica l'ipotesi che tutto il Fe^{3+} occupi i siti tetraedrici, in contrapposizione con quanto è possibile osservare dalle distanze dei siti T che sono più lunghe di quelle ottenute da letteratura per questo elemento negli spinelli. È importante comunque prendere in considerazione che cationi ad alta carica nei siti ottaedrici possono causare un allungamento delle distanze tetraedriche che è consistente con le differenti distanze di legame tetraedriche dello stesso catione in diversi composti e minerali con struttura tipo spinello (Lucchesi et al., 1998; Lucchesi et al., 1999). Invece sembra non esserci alcuna influenza dei cationi che entrano nei siti tetraedrici sulle distanze M-O (Lavina et al., 2002). Nella struttura della filipstadite, come in quella di altri spinelli, ogni ossigeno è legato ad un catione T e a tre cationi M. Come conseguenza del fatto che le specie Me ($\langle ne \rangle = 16.6$) sono bivalenti e Sb ($ne^- = 51$) è pentavalente, il numero medio degli elettroni nei siti M può essere considerato come una stima indiretta del bilancio di carica del catione ottaedrico. Infatti, il numero di elettroni medio ottenuto dal raffinamento dei tre siti M legati a ciascun atomo di ossigeno Ox ($\langle ne \rangle_{3M}$) è la misura della forza di legame per ciascuno di questi atomi. In Figura 5.3, ogni distanza tetraedrica T-Ox è distribuita in un diagramma in funzione del parametro $\langle ne \rangle_{3M}$. Il sito totalmente occupato da Sb^{5+} (M1) sovraccarica gli atomi di ossigeno O5 e come conseguenza di questo la distanza T2-O5 è, nella struttura, la distanza T-Ox più lunga (Figura 5.1). Invece l'atomo O10, che lega tre cationi M4 (occupati solo da bivalenti) e un catione T3, è scarico a meno che il sito T3 non sia totalmente occupato da cationi trivalenti (Fe^{3+}). Il diagramma della media delle distanze T-O in funzione della media del numero di elettroni dei dodici siti M più vicini a ciascun sito T (Figura 5.4), mostra la dipendenza della distribuzione dei cationi bivalenti (Mn^{2+}) e trivalenti (Fe^{3+}) tra i siti tetraedrici rispetto ai cationi che entrano nei siti ottaedrici. Il tetraedro T3, che è circondato da dodici ottaedri M4, è il più piccolo e il più regolare della struttura. T2 e T5, che sono circondati da cationi ad alta carica, hanno le distanze $\langle T-O \rangle$ più lunghe, molto simili alla

distanza pura Mn^{2+} -O nelle strutture degli spinelli e sono certamente occupati principalmente da questo catione.

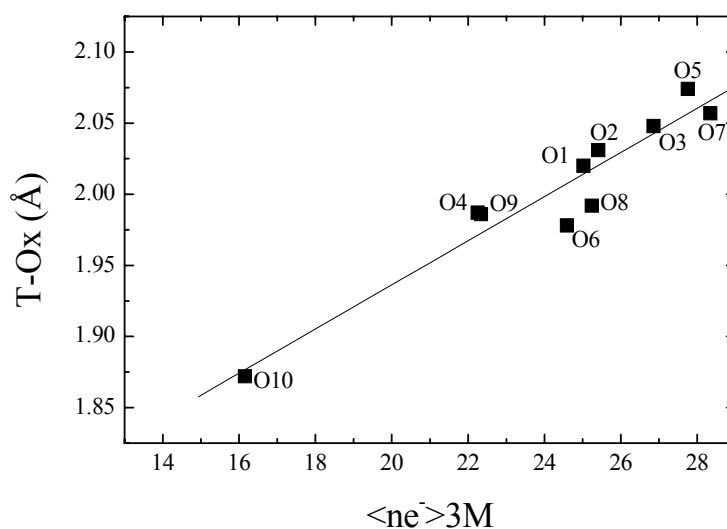


Figura 5.3 - Ogni distanza tetraedrica T-Ox è distribuita in funzione del parametro $\langle ne \rangle_{3M}$, che è il numero di elettroni medio ottenuto dal raffinamento dei tre siti M legati a ciascun atomo di ossigeno Ox.

A causa però dell'influenza dei cationi che entrano nei siti M sulle distanze T-O, è difficile assegnare una popolazione cationica solo sulla base dei parametri strutturali. Le uniche considerazioni che possono essere fatte sono che il tetraedro T3 sembra essere principalmente occupato da Fe^{3+} , i tetraedri T2 e T5 sembrano essere occupati preferibilmente da Mn^{2+} mentre per i tetraedri T1 e T4 è solo possibile ipotizzare una popolazione mista (Fe^{3+} , Mn^{2+} e Mg).

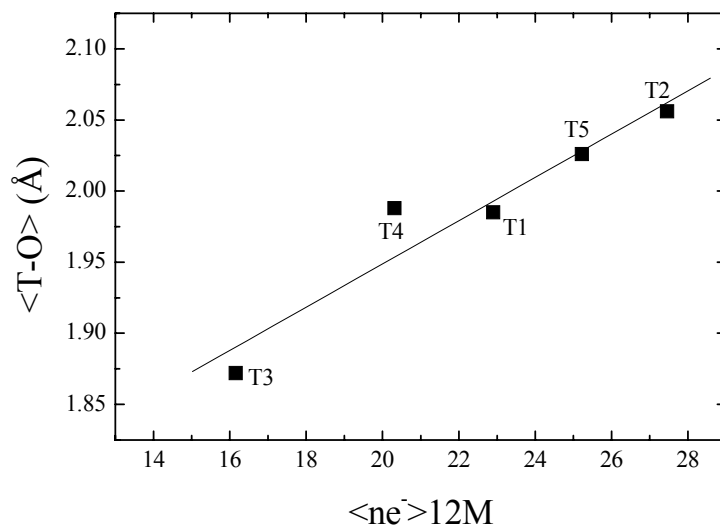


Figura 5.4 - Diagramma della media delle distanza T-O in funzione della media del numero di elettroni dei dodici siti M più vicini a ciascun sito T.

Tabella 5.3 - Distanze di legame (Å) e volumi dei poliedri (Å³) del minerale filipstadite

M1-O5(x6)	1.964(4)	M2-O2	2.042(5)	M3-O1(x2)	2.071(4)
		O3(x2)	2.236(4)	O3(x2)	2.088(3)
		O4	2.045(5)	O8	2.092(5)
		O7(x2)	2.048(3)	O9	2.076(5)
<M1-O>	1.964	<M2-O>	2.043	<M3-O>	2.082
V(M1)	10.00(1)	V(M2)	11.25(1)	V(M3)	11.93(1)
M4-O4(x2)	2.080(4)	M5-O2(x2)	2.091(4)	M6-O1(x3)	2.085(5)
O5(x2)	2.154(4)	O3(x2)	2.110(3)	O6(x3)	2.092(5)
O7	2.181(5)	O9(x2)	2.074(4)		
O10	2.061(5)				
<M4-O>	2.119	<M5-O>	2.091	<M6-O>	2.088
V(M4)	12.44(1)	V(M5)	12.76(1)	V(M6)	12.04(1)
T1-O4(x3)	1.986(6)	T2-O3(x2)	2.048(4)	T3-O10(x4)	1.872(8)
O8	1.988(9)	O5	2.074(5)		
		O7	2.057(6)		
<T1-O>	1.987	<T2-O>	2.056	<T3-O>	1.872
V(T1)	4.02(1)	V(T2)	4.46(1)	V(T3)	3.37(1)
T4-O6	1.978(9)	T5-O1(x2)	2.020(6)		
O9(x3)	1.986(6)	O2(x2)	2.031(5)		
<T4-O>	1.986	<T5-O>	2.026		
V(T4)	4.02(1)	V(T5)	4.26(1)		

6. Appendice 2: spinelli sintetici

Introduzione

Per applicare tecniche spettroscopiche, quali Mössbauer e XANES, che potessero fornire informazioni complementari sulla distribuzione cationica all'interno dei siti strutturali della filipstadite, è stato pensato di ottenere l'analogo sintetico di questo minerale.

Metodi di sintesi

Per tutte le sintesi sono stati utilizzati i seguenti reagenti: MnO, Sb₂O₅, MgO e Fe₂O₃ (99.9%- Aldrich) e per ciascuna sintesi sono state effettuate numerose prove variando uno o più parametri (temperatura, tempo dell'esperimento, uso di un fondente) al fine di ottenere il minerale filipstadite in quantità utili per l'applicazione di tecniche spettroscopiche (Tabella 6.1). In tutte le sintesi, i reagenti sono stati pre-riscaldati in forno a 110°C per 1h in modo che perdessero l'acqua in eccesso e successivamente mescolati in un mortaio d'agata sotto acetone fino alla completa omogeneizzazione.

In tutte le sintesi il gradiente di salita per raggiungere la temperatura di "annealing" è stato di 1°C/minuto. Nelle sintesi 2, 3, 4 e 5 il tetraborato di sodio (Na₂B₄O₇), utilizzato come basso-fondente, è stato aggiunto agli ossidi di partenza in rapporto 1:1.5.

La sintesi 1 è fallita a causa della rottura della capsula durante l'esperimento e della bassa temperatura di sintesi che non ha permesso agli ossidi di partenza di reagire completamente.

La sintesi 2 è parzialmente fallita a causa della fuoriuscita dal crogiolo di parte dei reagenti durante il riscaldamento, probabilmente a causa della quantità troppo alta di materiale di partenza. Abbiamo comunque ottenuto dei prodotti criSTALLINI che sono stati analizzati al diffrattometro a raggi-X. Anche nelle sintesi 3, 4 e 5 abbiamo ottenuto dei cristalli abbastanza grandi da poter essere analizzati con questa tecnica.

Tabella 6.1 – Sintesi effettuate con lo scopo di ottenere l’analogo sintetico del minerale filipstadite.

	Reagenti	Condizioni
Sintesi 1	1g di MnO+Sb ₂ O ₅ +MgO+Fe ₂ O ₃	800°C, 36 h (“quencing” finale)
Sintesi 2	2g di MnO+Sb ₂ O ₅ +MgO+Fe ₂ O ₃ (+ Na ₂ B ₄ O ₇)	1100°C, 36 h (raffreddamento lento in forno)
Sintesi 3	1g di MnO+Sb ₂ O ₅ +MgO+Fe ₂ O ₃ (+ Na ₂ B ₄ O ₇)	1100°C, 36h (raffreddamento lento in forno)
Sintesi 4	1g di MnO+Sb ₂ O ₅ +MgO+Fe ₂ O ₃ (+ Na ₂ B ₄ O ₇)	1100°C, 96h (raffreddamento lento in forno)
Sintesi 5	1g di MnO+Sb ₂ O ₅ +MgO+Fe ₂ O ₃ (+ Na ₂ B ₄ O ₇)	1100°C, 180h (raffreddamento lento in forno)

Caratterizzazione dei prodotti ottenuti

Analisi di diffrazione a raggi-X a cristallo singolo - Dai prodotti delle sintesi 2, 3, 4 e 5 sono stati selezionati dei cristalli e montati su un diffrattometro Oxford Diffraction Xcalibur3. I prodotti ottenuti sono risultati essere cristalli con struttura tipo trirutile ($P4_2/mnm$, $a = 4.65$, $c = 9.24 \text{ \AA}$, $V = 199.9 \text{ \AA}^3$) e spinelli ($Fd\bar{3}m$, $a = 8.4800(8) - 8.531(2) \text{ \AA}$). Nessun spinello ha presentato il triplicamento del parametro di cella a della filipstadite. Nella sintesi 2, inoltre, sono stati individuati alcuni cristalli con il parametro di cella a doppio rispetto al tipico parametro a delle strutture tipo weberite-3T ($P3_121$, $a = 14.3780$, $c = 17.3350 \text{ \AA}$).

Per alcuni spinelli sono state effettuate le raccolte delle intensità diffratte (dettagli sperimentali in Tabella 6.2) e i raffinamenti strutturali grazie al programma SHELX-97

(Sheldrick 1997). Tutti i siti sono stati considerati completamente occupati e i fattori termici anisotropi. In tutti e tre i raffinamenti, le curve neutre di diffusione atomica utilizzate per i siti M sono Sb contro Mg e per i siti T Fe contro Mg. Le coordinate atomiche e i fattori termici anisotropi sono riportati rispettivamente in Tabella 6.2 e 6.3.

Tabella 6.2 – Dettagli sulle condizioni sperimentali usate e sulle raccolte delle intensità diffratte.

Cristallo	Spi-sintesi3	Spi-sintesi4	Spi-sintesi5
Gruppo spaziale	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
Strumento utilizzato	Oxford Diffraction Xcalibur	Oxford Diffraction Xcalibur	Oxford Diffraction Xcalibur
$\alpha(\text{\AA})$	8.4800(8)	8.513(1)	8.531(2)
$V(\text{\AA}^3)$	609.80(1)	616.95(1)	620.87(3)
Z	8	8	8
O(x)*	0.2611(2)	0.2613(2)	0.2613(2)
Condizioni raccolta (Mo K α)	40kV x 40mA	40kV x 40mA	40kV x 40mA
Tipo di scansione	ω/ϕ	ω/ϕ	ω/ϕ
Ampiezza per frame (°)	0.80	0.80	0.80
Tempo di esposizione (s/frame)	25	25	25
Correzione per l'assorbimento	SADABS (Sheldrick, 1996)	SADABS (Sheldrick, 1996)	SADABS (Sheldrick, 1996)
Intervallo di theta (°)	1 - 32.01	1 - 32.32	1 - 32.13
Intervallo degli h	-12 < h < 5	-4 < h < 10	-12 < h < 12
Intervallo degli k	-2 < k < 9	-2 < k < 12	-11 < k < 8
Intervallo degli l	-12 < l < 9	-12 < l < 9	-6 < l < 9
Numero di parametri raffinati	10	10	10
Riflessi raccolti	300	313	390
Riflessi indipendenti	70	70	70
Riflessi con $F_o > 4\sigma(F_o)$	59	59	62
$R_{int}(\%)$	2.57	3.14	3.71
$R_{obs}(\%)$	1.33	1.79	1.81
$R_{int}(\%)$	1.88	2.44	2.12
$\Delta\rho_{max}(e/\text{\AA}^3)$	0.34	0.27	0.39
$\Delta\rho_{min}(e/\text{\AA}^3)$	-0.32	-0.90	-0.37

* O - 32e(x, x, x); T - 8a(.125, .125, .125); M - 16d(.5, .5, .5)

Tabella 6.3 – Fattori termici per gli spinelli di sintesi 3, 4 e 5.

		U_{23}	U_{13}	U_{12}	U_{33}	U_{22}	U_{11}	U_{21}	U_{31}	U_{32}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Spi-sint3	T	.0181(3)	.0181(3)	.0181(3)	.0181(4)	.0181(3)	.0181(3)	.0181(3)	.0181(4)	.0	.0	.0	.0
	M	.0157(2)	.0157(2)	.0157(2)	.0157(2)	.0157(2)	.0157(2)	.0157(2)	.0157(2)	-.0006(2)	-.0006(2)	-.0006(2)	-.0006(2)
	O	.0218(7)	.0218(7)	.0218(7)	.0218(7)	.0218(7)	.0218(7)	.0218(7)	.0218(7)	.0005(7)	.0005(7)	.0005(7)	.0005(7)
Spi-sint4	T	.0190(5)	.0190(5)	.0190(5)	.0190(5)	.0190(5)	.0190(5)	.0190(5)	.0190(5)	.0	.0	.0	.0
	M	.0178(3)	.0178(3)	.0178(3)	.0178(3)	.0178(3)	.0178(3)	.0178(3)	.0178(3)	-.0011(2)	-.0011(2)	-.0011(2)	-.0011(2)
	O	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.0012(8)	.0012(8)	.0012(8)	.0012(8)
Spi-sint5	M	.0183(5)	.0183(5)	.0183(5)	.0183(5)	.0183(5)	.0183(5)	.0183(5)	.0183(5)	.0	.0	.0	.0
	T	.0169(4)	.0169(4)	.0169(4)	.0169(4)	.0169(4)	.0169(4)	.0169(4)	.0169(4)	-.001(2)	-.001(2)	-.001(2)	-.001(2)
	O	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	.022(1)	-.0012(6)	-.0012(6)	-.0012(6)	-.0012(6)

Analisi chimiche - Nei casi delle sintesi 3, 4 e 5, sui prodotti ottenuti sono state effettuate delle analisi chimiche per una prima caratterizzazione utilizzando un microscopio elettronico a scansione Philips SEM 515 (per i dettagli sperimentali vedi *Capitolo 2.2*). Nel caso delle sintesi 3 e 4 (Figura 6.1 e 6.2), i prodotti ottenuti sono costituiti da un insieme di cristalli di forma e dimensioni differenti nei quali è stato possibile osservare la presenza di tutti e quattro gli elementi che formano la filipstadite (Mg, Fe, Mn e Sb), ma in proporzioni stechiometriche diverse rispetto a quelle del minerale; le composizioni trovate sono riconducibili alle seguenti fasi: 1) spinelli con un tenore di Sb più basso di quello della filipstadite ($\leq 4\%$ atomi); 2) una fase arricchita in Mg ($>30\%$ atomi) rispetto agli spinelli che è stata identificata (in diffrazione a raggi X a cristallo singolo) come un composto con struttura tipo trirutilo. Inoltre in tutti e due i prodotti è stata osservata la presenza di antimonio metallico e di alcune fasi non riconosciute più o meno ricche in Na ($5 < \text{Na} < 60\%$ atomi), evidentemente proveniente dal $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, aggiunto come basso-fondente agli ossidi di partenza. Nella sintesi 5 (Figura 6.3) caratterizzata da tempi di “annealing” più lunghi sono stati ottenuti cristalli privi di Na. Anche nel caso della sintesi 5, i prodotti ottenuti sono formati prevalentemente dalle due fasi riconosciute nelle sintesi 3 e 4 e dall’antimonio metallico.

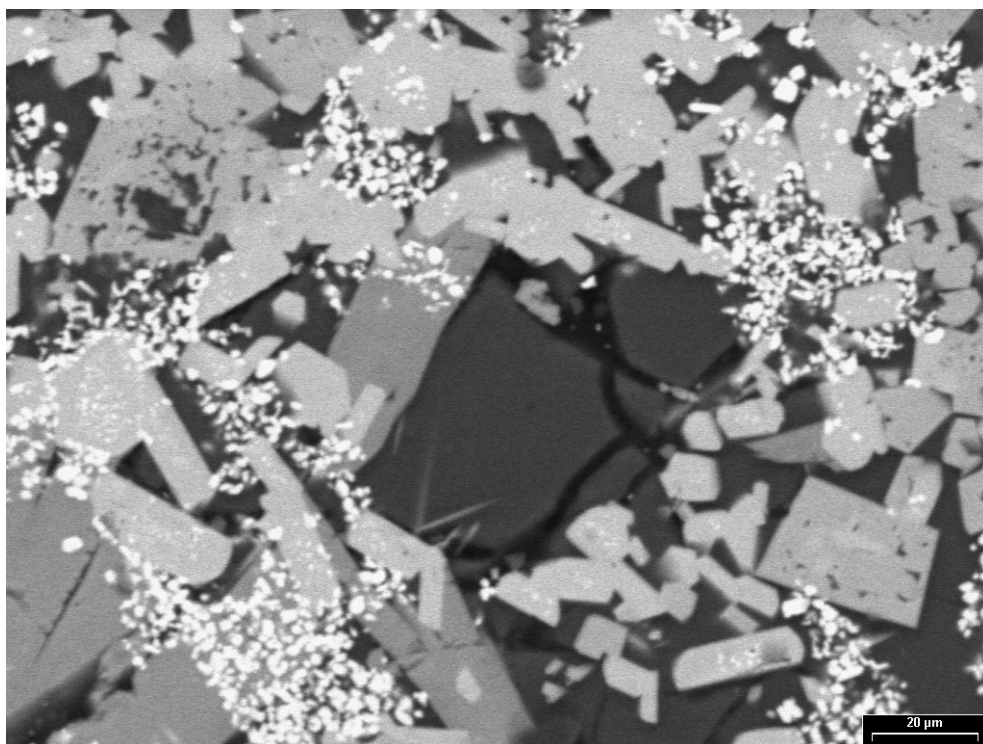


Figura 6.1 – Immagine BSE del prodotto della sintesi 3

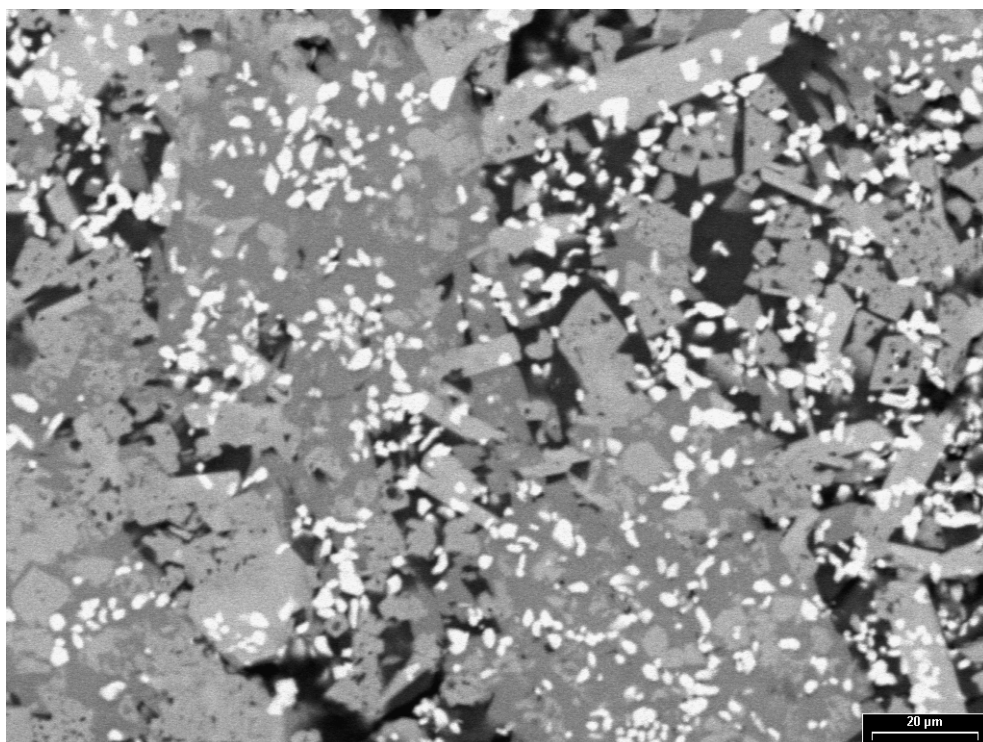


Figura 6.2 – Immagine BSE del prodotto della sintesi 4

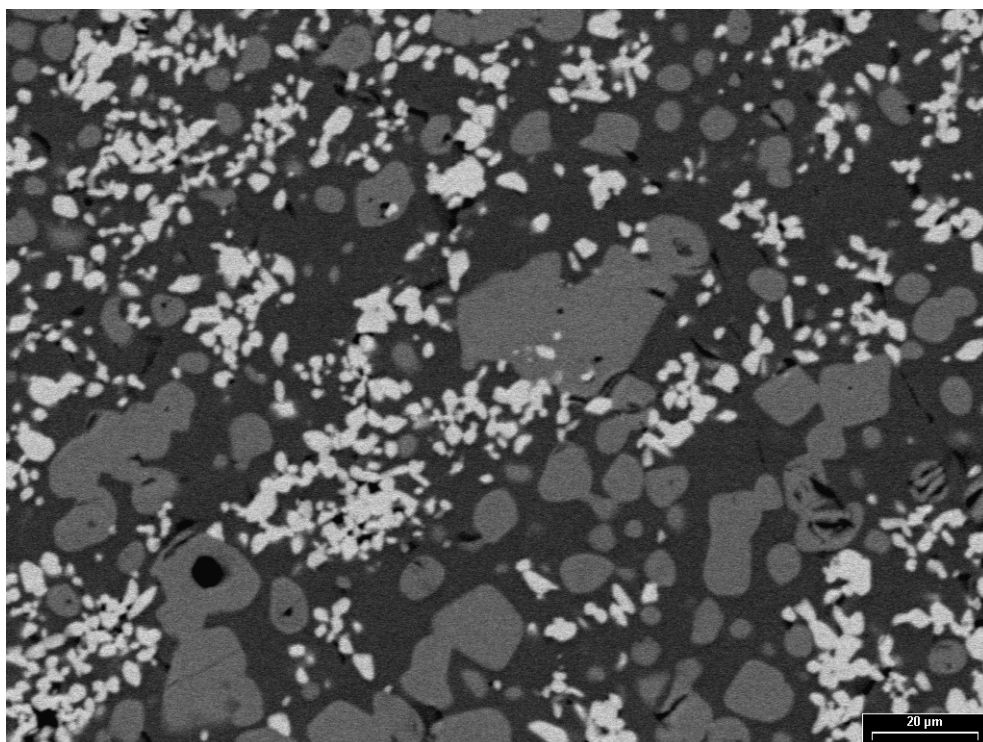


Figura 6.3 – Immagine BSE del prodotto della sintesi 5

Note finali - Nonostante questo studio sia ancora in fase preliminare e presenti numerosi problemi ancora da risolvere, è possibile fare alcune considerazioni.

I metodi di sintesi utilizzati non sono risultati efficaci per la formazione dell'analogo sintetico del minerale filipstadite. L'aumento del tempo di riscaldamento dalla sintesi 3 alla sintesi 5 non favorisce l'entrata di un maggior contenuto di Sb ($3 < \text{Sb} < 4$ % atomi) negli spinelli sintetici (Figura 6.4), mentre sembra influenzare il contenuto relativo di Mg, Mn e Fe. Il Mg diminuisce (da 16 a circa 12 % atomi) passando dalla sintesi 3 alla 5 (figura 6.4), mentre il Mn (da circa 55 a 59 % atomi) e il Fe (da circa 25 a 27 % atomi) aumentano (Figura 6.4).

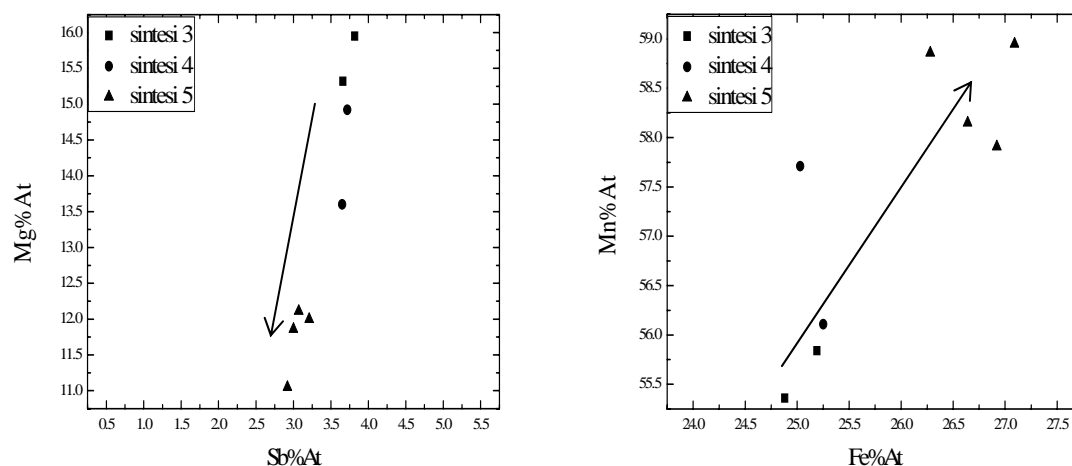


Figura 6.4 – A destra diagramma Sb contro Mg (% atomi), mentre a sinistra Fe contro Mn (% atomi) ottenuti con l'analisi SEM per una caratterizzazione chimica preliminare (ogni simbolo rappresenta un punto analisi su un differente cristallo).

Dai risultati dei raffinamenti strutturali (Tabella 6.1 e Tabella 6.3), si osserva un leggero aumento del numero di elettroni passando dallo spinello della sintesi 3 a quello della sintesi 5, che potrebbe quindi essere ragionevolmente dovuto all'aumento relativo di Mn e Fe a spese del Mg (Figura 6.4). Tuttavia, ciò non spiega l'aumento della costante di cella.

Ancora più strano è il fatto che se consideriamo una popolazione cationica in cui tutto il Mn è bivalente, come nella filipstadite, e calcoliamo il relativo raggio ionico medio, otteniamo un valore (0.76 \AA) più grande di quello della filipstadite (0.73 \AA) che invece ha un parametro di cella più grande ($a = 8.64 \text{ \AA}$). Inoltre, la normalizzazione a 3 cationi delle analisi mostra una deficienza di carica che suggerisce la presenza di Mn^{3+} . Questi due aspetti fanno supporre quindi che le condizioni di sintesi utilizzate favoriscano l'ossidazione del Mn che inibisce la formazione della filipstadite in cui il Mn è totalmente allo stato bivalente.

Tabella 6.3 - Tabella delle distanze di legame per i poliedri T e M degli spinelli sintetici.

	Spi-sint3	Spi-sint4	Spi-sint5
T – O	1.998(3)	2.010(3)	2.013(3)
M – O	2.031(1)	2.037(2)	2.041(2)
ne ⁻ (Totale)	64.56	68.85	69.53

Bibliografia

Abe, R., Higashi, M., Zou, Z., G., Sayama, K., Abe, Y. e Arakawa, H. (2004) Photocatalytic Water Splitting into H₂ and O₂ over R₃TaO₇ and R₃NbO₇ (R = Y, Yb, Gd, La): Effect of Crystal Structure on Photocatalytic Activity. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 811-814.

Abe, R., Higashi, M., Sayama, K., Abe, Y. e Sugihara, H. (2006) Photocatalytic Activity of R₃MO₇ and R₂Ti₂O₇ (R: Y, Gd, La; M: Nb, Ta) for Water Splitting into H₂ and O₂. *Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2219–2226.

Anderson, O. L. (1995) Equations of state of solids for geophysics and ceramic science. *Oxford University Press*, Oxford.

Angel, R. J. (1993) The high-pressure, high-temperature equation of state of calcium fluoride, CaF₂. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5, L141-L144.

Angel, R. J., Allan, D.R., Miletich, L. e Finger, R. W. (1997) The Use of Quartz as an Internal Pressure Standard in High-Pressure Crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 30, 461-466.

Angel, R. J. (2000) Equation of State. In Hazen R. M. e Downs R. T., Eds., High-temperature and high-pressure crystal chemistry. *Review in Mineralogy and Geochemistry*, 41, 35-59.

Angel, R. J. (2003) Automated profile analysis for single-crystal diffraction data. *Journal of Applied Crystallography*, 36, 295-300.

Angel, R. J., Bujak, M., Zhao, J., Gatta, G. D. e Jacobsen, S. D. (2007) Effective hydrostatic limits of pressure media for high-pressure crystallographic studies. *Journal of Applied Crystallography*, 40, 26-32.

- Au, Y. S., Fu, W. T. e Ijdo, D. J. W. (2007) Crystal structure of $\text{Ca}_2\text{Ln}_3\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ (Ln = La, Pr, Nd and Y): A novel variant of weberite. *Journal of Solid State Chemistry*, 180, 3166-3171.
- Bhattacharya, G., Zhang, S., Jayaseelan, D. D. e Lee, W. E. (2007) Mineralizing Effect of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ on Magnesium Aluminate Spinel Formation. *Journal of the American Ceramic Society*, 90, 97-106
- Birch, F. (1947) Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Physical Review*, 71, 809-824.
- Bøgvad, R. (1938) Weberite, a new Mineral from Ivigtut. *Meddelelser om Grønland*, 119, 1-11.
- Bonazzi, P. e Bindi, L. (2007) The crystal structure of ingersonite, $\text{Ca}_3\text{Mn}^{2+}\text{Sb}_4^{5+}\text{O}_{14}$, and its relationships with pyrochlore. *American Mineralogist*, 92, 947-953.
- Brisse, F., Stewart, D. J., Seidl, V. e Knop, O. (1972) Pyrochlores. VIII. Pyrochlores and related compounds and minerals. *Canadian Journal of Chemistry*, 50, 3648.
- Budzianowsky, A. e Katrusiak, A. (2004) High-pressure crystallographic experiments with a CCD-detector. In A. Katrusiak e P. McMillan, Eds., *High Pressure Crystallography*, 101-112, *Kluwer Acad. Publ.*, The Netherlands.
- Burchard, G. e Rudorff, W. (1979) Neue Oxide $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ mit Weberitstruktur. *Zeitschrift für Anorganischen und. Allgemeine chemie*, 454, 107-112.
- Cai, L. e Nino, J. C. (2007) Structure and dielectric properties of Ln_3NbO_7 (Ln = Nd, Gd, Dy, Er, Yb and Y). *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3971-3976.
- Cai, . e Nino, J. C. (2009) Complex Ceramic Structures. I. Weberites. *Acta Crystallographica B*, 65, 269-290.

- Cava, R. J., Krajewski, J. J. E Roth, R. S. (1998) Low Temperature Coefficient Bulk Dielectrics in the $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ System. *Materials Research Bulletin* 33, 527-532.
- Coelho, A. A., Cheary, R. W. E Smith, K. L. (1997) Analysis and Structural Determination of Nd-Substituted Zirconolite-4M. *Journal of Solid State Chemistry*, 129, 346-359.
- Comodi, P. e Zanazzi, P. F. (1993) Improved calibration curve for the Sm^{2+} :BaFCl pressure sensor. *Journal of Applied Crystallography*, 26, 843-845.
- Della Giusta, A., Carbonin, S., and Ottonello, G. (1996) Temperature-dependent disorder in a natural Mg-Al- Fe^{2+} - Fe^{3+} -spinel. *Mineralogical Magazine*, 60, 603-616.
- Dunn, P. J., Peacor, D. R., Criddle, A. J. e Stanley, C. J. (1988) Ingersonite, a new calcium manganese antimonate related to pyrochlore, from Langban, Sweden. *American Mineralogist*, 73, 405-412.
- Dunn, P. J., Peacor, D. R., Criddle, A. J. e Stanley, C. J. (1988) Filipstadite, a new Mn- Fe^{3+} -Sb derivative of spinel, from Langban, Sweden. *American Mineralogist*, 73, 413-419.
- Ebbinghaus, S. G., Kalytta, A., Kopf, J., Weidenkaff, A. e Reller, A. (2005) Crystal structure and optical properties of the new 8O polytype of $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220, 269-276.
- Fei, Y. (1995) Thermal expansion. In *Mineral Physics and Crystallography: A Handbook of Physical Constants*, T.J.Ahrens (ed) Vol. 2. American Geophysical Union, Washington, 29-44.
- Finger, L. W., Cox, D. E. e Jephcoat A. P. (1994) A Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, 27, 892-900.

- Forman, F. A., Piermarini, G. J., Barnett, J. D. e Block, S. (1972) Pressure Measurement Made by the Utilization of Ruby Sharp-Line Luminescence. *Science*, 176, 284-285.
- Gatehouse, B. M., Grey, I. E., Hill, R. J. e Rossell, H. J. (1981) Zirconolite, $\text{CaZr}_x\text{Ti}_{3-x}\text{O}_7$; structure refinements for near-end-member compositions with $x = 0.85$ and 1.30 . *Acta Crystallographica*, B37, 306-312.
- Giuseppetti, G. e Tadini, C. (1978) Re-examination of the crystal structure of weberite. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 25, 57-62.
- Grey, I. E., Roth, R. S., Mumme, G., Bendersky, L. e Minor, D. (1999) Crystal Chemistry of New Calcium Tantalate Dielectric Materials. Solid State Chemistry of Inorganic Materials II. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 547, 127-138, Boston, MA: Materials Research Society.
- Grey, I. E. e Roth, R. S. (2000) New calcium tantalate polytypes in the system $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ - $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 150, 167-177.
- Grey, I. E., Roth, R. S., Mumme, W. G., Planes, J., Bendersky, L., Li, C. e Chenavas, J. (2001) Characterization of New 5M and 7M Polytypes of Niobia-Doped $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry* 161, 274-287.
- Grey, I. E., Mumme, W. G., Ness, T. J., Roth, R. S. e Smith, K. L. (2003) Structural relations between weberite and zirconolite polytypes refinements of doped 3T and 4M $\text{Ca}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and 3T $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, 174, 285-295.
- Hazen, R. M. e Finger, L. W. (1981) Calcium fluoride as an internal pressure standard in high-pressure/high-temperature crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 14, 105-107.
- Ivanov, S. A. e Zavodnik, V. E. (1990) Crystal structure of lead antimonate ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$). *Kristallografiya*, 35, 842-846.

- Ivanov, S., Tellgren, R. e Rundlof, H. (1998). Structural Aspects of Ferroelectric Phase Transitions in the Complex Metal Oxides $A_2Sb_2O_7$ ($A = Pb, Sr, Ca$) with Weberite Structure. *European Powder Diffraction Conference 5, Pts 1 e 2* 278-2, pp.768-772.
- Khalifah, P., Erwin, R. W., Lynn, J. W., Huang, Q., Batlogg, B. e Cava, R. J. (1999) Magnetic and electronic characterization of quasi-one-dimensional La_3RuO_7 . *Physical Review B*, 60, 9573-9578.
- Kikuchi, T. e Kayukawa N. (1995) Analytic calculation of cation distribution equilibria in the cubic phase of jacobsite-hausmannite system. *Mineralogical Journal*, Vol. 17, 372-377.
- King, H. E. e Finger, L. W. (1979) Diffracted beam crystal centering and its application to high-pressure crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 12, 374-378.
- Knop, O., Demazeau, G. e Hagenmuller, P. (1980) Knop, O., Demazeau, G. e Hagenmuller, P. (1980) Pyrochlores. XI. High-pressure studies of the antimonates $A_2Sb_2O_7$ ($A = Ca, Sr, Cd$) and preparation of the weberite $Sr_2Bi_2O_7$. *Canadian Journal of Chemistry*, 58, 2221-2224.
- Koch, J. e Hebecker, C. (1988) Neue Verbindungen vom Weberit-Typ mit der Zusammensetzung $Na_2M^{II}M^{III}F_7$ und $Ag_2M^{II}M^{III}F_7$. *Naturwissenschaften*, 75, 360.
- Larson, A. C. e Von Dreele, R. B. (1988) GSAS Generalized Structure Analysis System. LAUR86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 87545.
- Lavina, B., Salviulo, G., Della Giusta, A. (2002) Cation distribution and structure modelling of spinel solid solutions. *Physics and Chemistry of Minerals*. 20,10-18.
- Lin, X. P., Huang, F. Q., Wang, W. D., Wang, Y. M., Xia, Y. J. e Shi, J. L. (2006) Photocatalytic activities of $M_2Sb_2O_7$ ($M = Ca, Sr$) for degrading methyl orange. *Applied Catalysis A*, 313, 218-223.

- Lopatin, S. S., Averyanova, L. N. e Belyaev, I. N. (1985) Effect of ionic radii and electronegativity of atoms on the crystal structure type of $A_2B_2O_7$ compounds. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 30, 867-872.
- Lucchesi, S., Della Giusta, A. and Russo, U. (1998) Cation distribution in natural Zn-aluminate spinels. *Mineralogical Magazine*, 62, 41-54.
- Lucchesi, S, Russo, U. and Della Giusta, A. (1999) Cation distribution in natural Zn-spinels: franklinite. *European Journal of Mineralogy*, 11, 501-511.
- Mazzi, F. e Munno, R. (1983) Calciobetafite (New Mineral of the Pyrochlore Group) and Related Minerals from Campi Flegrei, Italy - Crystal-Structures of Polymignyte and Zirkelite - Comparison with Pyrochlore and Zirconolite. *American Mineralogist*, 68, 262-276.
- McSkimmin, H. J., Andreatch, P. e Thurston, R. M. (1965) Elastic moduli of quartz versus hydrostatic pressure at 25° and -195.8°C. *Journal of Applied Physics*, 36, 1624-1633.
- Miletich, R., Reifler, H. e Kunz, M. (1999) The “ETH diamond-anvil cell” design for single-crystal XRD at non-ambient conditions. *Acta Crystallographica*, A55, 99-100.
- Miletich, R. (2000) The ETH diamond anvil cell Users Manual. Laboratory for Crystallography, ETH Zurich, Switzerland.
- Milyan, P. M. e Semrad, E. E. (2005) Preparation and Properties of Compounds of the $PbO-Sb_2O_5$ System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 50, 1599-1604.
- Orosel, B., Balog, P., Liu, H., Qian, J. e Jansen M. (2005) Sb_2O_4 at high pressures and high temperatures. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 2602-2607.
- Pouchou, J. L. e Pichoir, F. (1985) “PAP” phi-rho-Z procedure for improved quantitative microanalysis. In J.L. Armstrong, Ed., *Microbeam Analysis*, 104-106, San Francisco Press, Inc., California.

- Reading, J., Knee, C. S. e Weller, M. T. (2002) Syntheses, structures and properties of some osmates (IV,V) adopting the pyrochlore and weberite structures. *Journal of Materials Chemistry*, 12, 2376-2382.
- Sato, J., Saito, N., Nishiyama, H. e Inoue, Y. (2002) Photocatalytic water decomposition by RuO₂-loaded antimonates, M₂Sb₂O₇ (M=Ca, Sr), CaSb₂O₆ and NaSbO₃, with d¹⁰ configuration. *Journal of Photochemistry and Photo biology A*, 148, 85-89.
- Scott, H. G. (1990) Refinement of the crystal structure of the manganese antimonate Mn₂Sb₂O₇ with neutron powder diffraction data by the profile decomposition method. *Zeitschrift für Kristallographie*, 190, 41-46.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographyca*, A32, 751-767.
- Sheldrick, G. M. (1996) SADABS. Program for empirical absorption correction for area detector data. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997a) SHELXS-97. A program for automatic solution of crystal structures. University of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G. M. (1997b) SHELXS-97. A program for crystal structure refinement. University of Göttingen, Germany.
- Smith, K. L. e Lumpkin, G. R. (1993) Structural features of zirconolite, hollandite and perovskite, the major wastebearing phases in Synroc. In Bolan, J.N. e FitzGerald, J.D., Eds, *Defects and Processes in the Solid State : Geoscience Applications*, 401-422. The McLaren Volume, Elsevier, Amsterdam.
- Stacey, F., Brennan, B. e Irvine, R.D. (1981) Finite strain theories and comparisons with seismological data. *Geophysical Surveys* 4, 189-232.

- Subramanian, M. A., Aravamudan, G. e Subba Rao, G. V. (1983) Oxide pyrochlores - a review. *Progress in Solid State Chemistry*, 15, 55-143.
- Subramanian, M. A., Clearfield, A., Umarji, A. M., Shenoy, G. K. e Subba Rao, G. V. (1984) Synthesis and solid state studies on $Mn_2Sb_2O_7$ and $(Mn_{1-x}Cd_x)Sb_2O_7$ pyrochlores. *Journal of Solid State Chemistry*, 52, 124-129.
- Sych, A.M., Kabanova, M. I., Garbuz, V. V. e Kovalenko, E. N. (1988) Synthesis of the compounds $KLnSb_2O_7$ and the existence region of the $A_2B_2O_7$ phases with the weberite structure. *Neorganicheskie Materialy*, 24, 1316-1320.
- Swenson, C. A: (1983) Recommended values for the thermal expansivity of silicon from 0 to 1000 K. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12, 179-182.
- Velasco, P., Alonso, J. A., Tissen, V. G., Marschall, W. G., Casais, M. T., Martinez-Lope, M. J., De Andrés, A., Prieto, C. e Martinez, J. L. (2003) Pressure effect in the structure, transport properties, and magnetic interactions of $Tl_2Mn_2O_7$ pyrochlore derivatives. *Physical Review B*, 104403.
- Wakeshima, M., Nishimine, H. e Hinatsu, Y. (2004) Crystal structures and magnetic properties of rare earth tantalates RE_3TaO_7 (RE = rare earths). *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, 4103-4120.
- Wakeshima, M. e Hinatsu, Y. (2006) Magnetic properties of lanthanide rhenium oxides Ln_3ReO_7 ($Ln=Sm, Eu, Ho$). *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 3575-3581.
- Weller, M. T., Reading, J. e Knee, C. S. (2003) Structure and electronic properties of the heavy transition metal pyrochlores and weberites $A_2B_2O_7$, $A = Ca, Cd, Hg, Tl, Pb$; $B = Os, Ru, Re$. *Solid State Chemistry*, 90-91, 201-205.
- Yakubovich, O. V., Urusov, V., Frenzen, G., Massa, W. e Babel, D. (1990) The Crystal Structure of Na_2CuFeF_7 , a New Variant in the Weberite Family. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 27, 467-475.

Yakubovich, O. V., Urusov, V., Massa, W., Frenzen, G. e Babel, D. (1993) Structure of $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{F}_7$ and structural relations in the family of weberites $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{F}_7$. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 619, 1909-1919.

Zanazzi, P. F., Chelazzi, L., Bindi, L. e Bonazzi, P. (2009) High-pressure structural behaviour of ingersonite, $\text{Ca}_3\text{Mn}^{2+}\text{Sb}_4^{5+}\text{O}_{14}$: An in situ single-crystal X-ray study. *American Mineralogist*, 94, 352-358.

Ringraziamenti

Dopo tre anni di lavoro sono moltissime le persone da ringraziare, senza le quali questo periodo intenso e eccitante della mia vita non sarebbe stato quello che è stato.

La prima persona a cui voglio dire grazie è la mia Tutrice, la Prof.ssa Paola Bonazzi, che mi ha insegnato pazientemente e sostenuto in questi anni che abbiamo vissuto a stretto contatto. Grazie per tutte le soddisfazioni che ho avuto, ma soprattutto grazie per il sostegno e il sorriso durante i momenti più difficili.

Un grazie speciale anche al mio Co-tutore il Dr. Luca Bindi, senza il quale sicuramente non sarei qui oggi, non potrò mai dimenticare tutti i consigli e la pazienza infinita che ha avuto durante questi tre anni. Grazie per aver condiviso con me la tua grande passione e bravura, sperando anche solo di averne catturato una minima parte.

Un ringraziamento doveroso va al Prof. Silvio Menchetti per avermi insegnato ad amare questa materia e per esserci sempre stato quando avevo bisogno con il suo insostituibile apporto umano e scientifico.

Grazie al Dr. Daniele Borrini e al Dr. Andrea Orlando per avermi aiutato e accettato nei loro laboratori. Inoltre un ringraziamento al Prof. Pier Francesco Zanazzi e al Dr. Fabrizio Nestola per l'aiuto con gli esperimenti in alta pressione e alla Dr.ssa Tiziana Boffa Ballaran per avermi accolto e aiutato nei due mesi trascorsi al Bayerisches GeoInstitut.

I ringraziamenti più speciali vanno a Leonardo, ai miei genitori e a tutta la mia famiglia. Grazie per avere sempre creduto che avrei potuto farcela e per aver sopportato tutti i periodi più neri.

Un grazie anche ai compagni di viaggio Silvia, Andrea, Laura, Silvia e Rachele e agli amici di una vita Andrea, Leonardo, Leonardo, Giuseppe, Sara, Gianni, Paola, per aver sempre avuto la pazienza di ascoltarmi in tutti i momenti. Infine un grazie anche a tutte le persone che non ho citato personalmente ma che in qualche modo hanno condiviso e partecipato più o meno consapevolmente a questi tre anni della mia vita.

Grazie!!

Laura