

NUOVI DATI SULLA PERRIERITE

Relazioni tra perrierite, chevkinite ed epidoti

Riassunto. — Sono riportati ulteriori dati sulla composizione chimica e le proprietà ottiche della perrierite. E' stato determinato ai raggi X il gruppo spaziale (C_{2h}^3) e le dimensioni del reticolo elementare ($a_0 = 13,59$, $b_0 = 5,61$, $c_0 = 11,61$) che confermano le relazioni previste cristallograficamente con il gruppo degli epidoti. Si dimostra la non identità della perrierite con le chevkinite già descritte. Le chevkinite non rappresentano un solo minerale ma una famiglia di specie mineralogiche con termini abbastanza numerosi.

Summary. — Further data on the chemical composition and the optical properties of perrierite are given. Space group (C_{2h}^3) and unit cell dimensions ($a_0 = 13,59$, $b_0 = 5,61$, $c_0 = 11,61$) has been measured, and these confirm the relations with the epidote group previously predicted crystallographically. The non-identity between the chevkinites already described and the perrierite is shown. The chevkinites do not represent a single mineral but a family of many different mineralogical species.

In una nota preliminare (3) abbiamo dato notizia di un nuovo minerale, ritrovato nella sabbia di Nettuno (Roma), per il quale abbiamo proposto il nome di perrierite. Riportiamo ora i risultati delle ricerche successivamente condotte su detto minerale.

Composizione chimica. — Come è stato detto nella nota sopracitata, è molto difficile e laborioso l'ottenimento di un concentrato di sufficiente purezza dato che il minerale si trova in cristallini di circa mm 0,1 di grandezza, quale raro costituente della sabbia che contiene altri minerali con caratteristiche pressochè simili, ai fini della possibilità di separazione, a quelle della perrierite. Su un campione di gr. 0,7, purificato manualmente al binoculare, è stata eseguita una nuova analisi i cui risultati debbono considerarsi più attendibili di quelli ottenuti nell'analisi precedentemente eseguita su campione ancora notevolmente impuro. Al picnometro il peso specifico è risultato 4,45. La quantità del campione a nostra disposizione non ha però permesso eseguire la determinazione del fluoro eventualmente presente.

SiO ₂	=	19,31	FeO	=	4,05
TiO ₂	=	23,24	MgO	=	0,81
ThO ₂	=	4,05	CaO	=	4,11
Al ₂ O ₃	=	0,67	Na ₂ O	=	1,05
Fe ₂ O ₃	=	1,26	K ₂ O	=	tr.
Ce ₂ O ₃	=	31,80	P ₂ O ₅	=	ass.
(La, Dy) ₂ O ₃	=	6,83	+ H ₂ O	=	0,31
Y ₂ O ₃	=	1,51	- H ₂ O	=	0,30
					99,30

Il calcolo della formula chimica è stato eseguito sulla base dei seguenti criteri cristallografici: al silicio è stato unito il ferro trivalente e l'alluminio presente in piccola quantità, al titanio il ferro ferroso e lo scarsissimo magnesio, alle terre rare il calcio, il torio e il poco sodio.

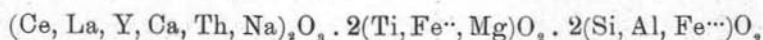
Si ottiene:

	per cento	equivalente usato	quoziente		
SiO ₂	19,31	60,06	0,3215	}	0,3504 0,95
Al ₂ O ₃	0,67	50,97	0,0131		
Fe ₂ O ₃	1,26	79,84	0,0158		
TiO ₂	23,24	79,90	0,2909	}	0,3674 1,00
FeO	4,05	71,84	0,0564		
MgO	0,81	40,32	0,0201		
Ce ₂ O ₃	31,80	164,13	0,1937	}	0,3713 1,01
La ₂ O ₃	6,83	162,92	0,0419		
Y ₂ O ₃	1,51	112,92	0,0134		
CaO	4,11	56,08	0,0732		
Na ₂ O	1,05	31,00	0,0338		
ThO ₂	4,05	264,12	0,0153		

Si può ammettere quindi per la perrierite la formula:



che può particolareggiarsi:



Tenendo conto delle varie sostituzioni isomorfe si ha un peso molecolare 539,86. Il peso in grammi della molecola risulta 891×10^{-24} .

Cristallografia. — Come è stato detto nella nota preliminare lo studio cristallografico ivi riportato deve considerarsi esauriente nè quindi altro possiamo aggiungere. La nostra ipotesi, basata sui risultati dello studio morfologico, che la perrierite avesse costanti cristallografiche simili a quelle dell'ortite e dell'epidoto in generale, con variazione del rapporto parametrico da $a : b : c$ in $a : \frac{3b}{4} : c$, ha avuto piena conferma strutturistica essendo i parametri assoluti della perrierite risultati $a_0 = \frac{4}{3}$, $b_0 = 1$, $c_0 = \frac{4}{3}$ rispetto ai parametri assoluti dell'epidoto, con β vicinissimo. Del confronto cristallografico con la chevkinite descritta dal Boldireff (1) (2), che, come giustamente ha fatto notare M. Fleischer (5), è stato

da noi trascurato nella nota preliminare, sarà detto in seguito trattando delle relazioni tra epidoti, perrierite e chevkinite.

Proprietà ottiche. — Nonostante le difficoltà causate dal fortissimo assorbimento del minerale, su sezioni cementate e levigate, si è potuto determinare per 2V un valore intorno ai 60° su X. Questo nuovo dato ci ha permesso il calcolo approssimato di Y, tutt'ora indeterminato per altra via. Le proprietà ottiche risultano quindi così definite:

Assorbimento forte con $Z \geq Y \gg X$; Z = opaco, marrone intenso, Y = opaco, rossastro violaceo, X = giallo; $Z = 2,02 - 2,06$, $Y = \sim 2,01$ (calcolato), $X = 1,90 - 1,95$.

Orientazione: $Z = b$, $\hat{X}a = 24^\circ$ nell'angolo ottuso; 2V circa 60° con birifrazione negativa.

Dati strutturali. — La perrierite dà buoni spettri di polvere che sono stati da noi eseguiti usando la K α del rame, del cromo e del molibdeno, con camere di diverso diametro.

Riportiamo i dati ricavati dagli spettri ottenuti con la K α del rame, mettendoli a confronto con quelli di una ortite (6) della California e di una chevkinite (6) dell'Arizona:

TABELLA I

Perrierite (Nelfuno)		Ortite (California)		Chevkinite (Arizona)	
d	I (*)	d	I	d	I
3,85	43	3,57	m.	4,97	m.
3,50	37	3,26	d.	4,71	m.
2,92	100	2,94	f.	3,68	d.
2,81	46	2,85	d.	3,52	m.
2,67	40	2,74	mf.	3,20	f.
2,50	41	2,65	m.	3,11	d.
2,21	37	2,57	d.	3,04	m.
2,15	55	2,19	d.	2,91	m.
1,94	78	2,14	d.	2,77	d.
1,81	41	1,91	d.	2,74	f.
1,78	40	1,65	m.	2,38	d.
1,73	40			2,19	d.
1,65	55			1,98	m.
1,59	43				
1,45	43				
1,40	51				
1,34	55				
1,24	47				

(*) La determinazione delle intensità è stata eseguita dalla dott. Federico dell'Università di Roma. Ringraziamo il Direttore dell'Istituto prof. Onorato e a dott. Federico.

Risulta evidente che gli spettri della perrierite e della chevkinite non sono confrontabili ed appartengono a due specie mineralogiche diverse.

Nonostante le difficoltà derivanti dalle esigue dimensioni dei cristalli di perrierite (mm. 0,1), ci è stato possibile ottenere spettri ai raggi X di cristallo rotante intorno a [010], spettri Weissenberg intorno a [010] dell'equatore e del primo e secondo strato, spettri Buerger equatore intorno a [010] e [001]. Questi spettri, con macchie di diffrazione piccolissime ma ben visibili, sono molto netti e regolari e permettono precise determinazioni. In accordo a quanto era stato previsto morfologicamente le dimensioni del reticolo della perrierite risultano:

$$a_0 = 13,59 \text{ kX} \quad b_0 = 5,61 \text{ kX} \quad c_0 = 11,61 \text{ kX}$$

con $\beta = 113^\circ 28'$.

Queste dimensioni confrontate con quelle dell'epidoto e tenendo conto che, come sarà detto tra poco, si è resa necessaria per la perrierite l'orientazione del reticolo $b_0 = b$, $a_0 = c$, portano al rapporto parametrico $\frac{4}{3} : 1 : \frac{4}{3}$. Per l'epidoto sono infatti date le seguenti dimensioni: $a_0 = 8,96 \text{ \AA}$, $b_0 = 5,63 \text{ \AA}$, $c_0 = 10,20 \text{ \AA}$ con $\beta = 115^\circ 24'$.

Nel reticolo della perrierite sono contenute 4 molecole $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$. Tenendo conto delle vicarianze, si ha un peso specifico calcolato di 4,36 essendo 4,45 quello determinato sperimentalmente.

Le leggi di estinzioni seguendo l'orientazione cristallografica risultano: le (h k l) presenti solo con $k + l = 2n$, le (0 k 0) presenti solo con $k = 2n$, (h 0 l) presenti solo con $l = 2n$. Si ha quindi reticolo di traslazione con faccia centrata, da cui la necessità di assumere come (001) il piano (100) invertendo tra loro gli assi a e c . Il gruppo spaziale risulta essere $C_{2h}^3 - C \frac{2}{m}$, diverso quindi da quello dell'epidoto $C_{2h}^2 - P \frac{2_1}{m}$. Nel gruppo $C_{2h}^3 - C \frac{2}{m}$ della perrierite troviamo gli stessi elementi di simmetria del gruppo $C_{2h}^2 - P \frac{2_1}{m}$ dell'epidoto con la stessa disposizione, però maggiorati da una serie di slittopiani intercalati tra i piani comuni di sim-

metria e da una serie di assi binari di simmetria semplici intercalati tra le elicogire binarie esistenti nel gruppo spaziale dell'epidoto. Vale a dire la stessa simmetria arricchita di nuovi elementi.

La maggior semplicità di formula della perrierite rispetto a quella dell'epidoto può, in attesa che entrambe le strutture siano perfettamente definite, essere invocata a giustificare questo aumento di simmetria.

Le costanti reticolari dell'epidoto erano già note da molto tempo. Recentemente anche il problema della struttura è stato impostato da T. Ito (10) che è giunto successivamente a due tipi di strutture, una pubblicata nel 1947 (10) e l'altra nel 1950 (11). Le due strutture sono sostanzialmente diverse tra di loro e nessuna delle due può considerarsi definitiva. Il coefficiente di attendibilità (reliability index) è per la prima 0,29 e per la seconda 0,46, ed è ben noto come si richieda, per ritenere attendibile una struttura, un'indice almeno inferiore allo 0,2.

Nonostante le incertezze che permangono sulla struttura dell'epidoto, dalle ricerche di T. Ito rimane dimostrato in modo indubbio come in questo minerale l'ossigeno si sviluppi in catena infinita secondo l'asse b_0 , in modo analogo a quello che si riscontra nei pirosseni e negli inosilicati in genere, nei quali però la catena è sempre orientata secondo un'asse cristallografico contenuto e non perpendicolare al piano di simmetria. Il catione coordinatore degli atomi di ossigeno in catena nella prima delle strutture di T. Ito sarebbe il silicio, nella seconda l'alluminio. Le stesse condizioni di dimensioni reticolari ($b_0 = 5,61 \text{ \AA}$) e di elementi di simmetria che manifestano in modo sicuro nell'epidoto la disposizione degli ossigeni in catena secondo b_0 , sussistono identiche nella perrierite. La caratteristica fondamentale che avvicinerrebbe quindi la perrierite ai minerali del gruppo dell'epidoto e che si esplica essenzialmente dando al parametro assoluto b_0 di entrambi i gruppi di minerali l'identico valore $5,61 \text{ \AA}$ (il doppio del diametro dell' O^{2-}), sarebbe la presenza del silicio o di altro catione in catena secondo l'asse b_0 . Queste strutture che portano a valori di uno dei parametri (per il sistema monoclino b_0) intorno a $5,6 \text{ \AA}$, sono già note per la cianite, per la sillimanite, per la lawsonite ed altri minerali. Da quanto è già noto sui rapporti cristallografici tra epidoti e zoisite e da quanto risulterà dal confronto perrierite e chevkinite, caratteristica in questa famiglia di silicati sarebbe la possibilità

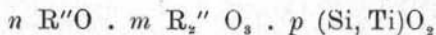
di sviluppare termini, pur chimicamente molto vicini, monoclini e rombici.

Perrierite e chevkinite. — Messe in evidenza le relazioni cristallografiche e strutturali che intercorrono tra perrierite e il gruppo degli epidoti, prendiamo ora in esame la posizione della perrierite rispetto a quei minerali che sono stati illustrati da autori diversi sotto il nome di chevkinite (tscheffkinita (*)).

Già mettemmo in evidenza, nella nostra nota preliminare, come la composizione chimica della perrierite si inquadri in quelle riportate da diversi autori per la chevkinite, nel senso che anche la perrierite ha composizione di silico-titanato di terre rare con poco alluminio, calcio, magnesio, ecc. È soprattutto attraverso la composizione chimica che fino ad oggi si è giunti alle diagnosi di chevkinite, inquantochè ben raramente i minerali di questo tipo si sono prestati ad altro genere di determinazione, trovandosi comunemente informi e isotropizzati. Ma anche se la diversità dello spettro di polvere da noi ottenuto per la perrierite da quello ottenuto da H. F. Carl (6) per la chevkinite non metamittica dell'Arizona, non dimostrasse in modo definitivo che la verifica analitica di silico-titanato di terre rare non porta a identità mineralogica, l'esame delle varie analisi date per la chevkinite rivela differenze tali nei rapporti $\text{SiO}_2 : \text{TiO}_2 : \text{Ce}_2\text{O}_3$ che sono indubbiamente incompatibili con l'attribuzione a uno stesso minerale.

Riportiamo una serie di analisi di chevkinite nella Tabella 2.

Tutte queste analisi, meno la « 12 » di L. Kaufmann (7) su una chevkinite degli Urali, sono state citate dal lavoro di A. J. Kauffman e H. W. Jaffe (6). I detti autori, dall'esame delle analisi da loro riportate, propongono la seguente formula generica:



dove $\text{R}'' = \text{Fe, Mn, Ca, Mg}$ ed $\text{R}''' = \text{Fe}''', \text{Al}$ e terre rare.

(*) Il nome « chevkinite » viene scritto in modi diversi da diversi autori conseguentemente alla difficoltà di rendere nelle varie lingue gli stessi suoni dell'originale parola russa. Noi adottiamo definitivamente la trascrizione « chevkinite » degli autori americani con la pronuncia conforme.

TABELLA 2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	12,04	21,04	20,68	19,03	23,28	20,21	21,49	19,23	17,66	18,60	23,73	19,22
TiO ₂	17,08	20,17	16,07	20,86	21,16	18,78	18,99	19,61	17,93	19,30	19,55	17,22
ThO ₂	0,82	—	20,91	—	—	0,85	0,75	0,73	0,67	0,83	2,61	0,80
Ce ₂ O ₃	25,29	—	—	—	11,89	20,05	19,08	20,52	14,21	22,67	33,35	18,58
(La,Di) ₂ O ₃	18,35	47,29	22,80	38,38	20,34	19,72	17,16	18,77	24,09	21,83	—	22,70
Y ₂ O ₃	1,50	—	3,45	—	—	1,82	1,64	0,93	2,45	—	1,56	1,25
Al ₂ O ₃	0,93	—	—	7,72	—	3,60	3,65	2,17	0,23	3,35	0,58	3,86
Fe ₂ O ₃	9,56	—	—	—	5,63	1,88	2,89	2,60	8,81	1,91	3,07	4,56
FeO	7,76	11,21	9,17	7,96	5,56	6,91	5,92	8,75	9,95	8,20	6,07	7,24
MnO	0,50	0,83	0,75	0,38	—	—	—	1,11	tr.	—	2,00	1,34
CaO	3,35	3,50	3,25	4,40	5,48	4,05	5,24	2,49	2,12	3,30	2,91	3,34
MgO	0,74	0,22	—	0,27	0,64	0,55	0,48	0,05	0,31	0,60	0,12	—
Cb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	0,08	0,08	0,01	0,63	—	—	—
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	0,07	—	—	—	—
(NaK) ₂ O	—	0,12	—	—	0,32	0,06	0,04	0,10	—	—	—	0,79
SnO ₂	—	—	—	—	—	—	—	—	0,25	—	—	—
ZrO ₂	—	—	—	—	2,29	tr.	tr.	—	—	—	3,42	—
BeO	—	—	—	—	2,15	—	—	—	—	—	0,04	—
UO ₂	ass.	—	2,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
SO ₃	—	—	—	—	—	—	—	0,15	—	—	—	—
P ₂ O ₅	0,38	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ O	1,50	—	0,42	1,30	1,90	0,94	2,06	0,81	—	—	—	0,67
	99,80	104,38	100,00	100,30	100,64	99,50	99,47	98,10	99,31	100,59	99,01	101,57

- 1 - Chevkinite - Mohave County, Arizona (A. J. Kauffman, Jr., H. W. Jaffe) (1946).
- 2 - Chevkinite - Urali (H. Rose) (1844).
- 3 - Chevkinite - Urali (R. Hermann) (1866).
- 4 - Chevkinite - India meridionale (M. A. Damour) (1861).
- 5 - Chevkinite - Nelson County, Virginia (R. C. Price) (1888).
- 6 - Chevkinite - Bedford County, Virginia (R. G. Eakins) (1891).
- 7 - Chevkinite - Bedford County, Virginia (R. G. Eakins) (1891).
- 8 - Chevkinite - Kyschtym, Urali (I. P. Alimarin) (1935).
- 9 - Chevkinite - Corea (Sin Hata) (1940).
- 10 - Chevkinite - Madagascar (Lacroix) (1915).
- 11 - Chevkinite - Sabaragamuwa, Ceylon (G. Tschernik) (1913).
- 12 - Chevkinite - Monti Ilmen, (L. Kaufmann) (1924).

Dalle prime 11 analisi detti AA. calcolano le seguenti formule particolari:

Campione	RO	R ₂ O ₃	(Si, Ti)O ₂
1 - Arizona	1	1	2
2 - Urali	2	1	5
3 - Urali	1	1	3
4 - India merid.	1	1	3
5 - Nelson Co.	2	1	5
6 - Bedford Co.	1	1	3
7 - Bedford Co.	1	1	3
8 - Urali	1	1	3
9 - Corea	1	1	3
10 - Madagascar	1	1	3
11 - Ceylon	1	1	5

Risulta evidente che non sia ammissibile per uno stesso minerale tale variabilità di rapporti.

Abbiamo ricalcolato per alcune delle analisi sopra riportate, i rapporti molecolari, secondo i criteri da noi adottati per la perrierite (V. pag. 2), criteri che a noi, dal punto di vista cristallochimico, sembrano più opportuni; con l'avvertenza che nelle analisi dove, a differenza della perrierite, i percento di Fe₂O₃ e di Al₂O₃ raggiungono valori notevoli, i loro quozienti molecolari sono stati uniti talvolta a quello del SiO₂, talvolta a quello del TiO₂, per mantenere il rapporto SiO₂:TiO₂ vicino a 1:1 per quanto possibile.

Campione	(Ce, La, ecc.) ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂
1 - Arizona	1	3	1
2 - Urali	1	2,5	2
5 - Nelson Co.	1	3	3
6 - Bedford Co.	1	2,5	2
8 - Urali	1	3 (2,5)	2 (2,5)
9 - Corea	1	3	2
10 - Madagascar	1	2,5	2
11 - Ceylon	1	3	3
12 - Urali	1	2	2

Anche con questa nostra interpretazione siamo ben lontani dal poter inquadrare le varie analisi nell'ambito di un solo minerale. Risulta quindi indubbio, dal solo esame dei risultati analitici,

che fino ad oggi sono stati compresi sotto il nome di un'unica specie mineralogica chiamata chevkinite, termini diversi di una serie probabilmente unica. Il fatto, già messo in evidenza, che ben raramente si sia potuto procedere a determinazioni di altro tipo che non quella analitica, ha certamente reso difficile e non evidente la distinzione tra i vari termini della serie.

Oltre alle analisi chimiche sono riportate per la chevkinite, nella letteratura, le determinazioni cristallografiche di Ungemach (12) e di Lacroix (8) (9) sulla chevkinite del Madagascar, quelle cristallografiche e ottiche del Boldireff (2) per una chevkinite degli Urali, lo spettro di polvere ai raggi X di H. F. Carl (6) sopra una chevkinite dell'Arizona. Della non confrontabilità dello spettro di polvere della chevkinite dell'Arizona con quello della perrierite già è stato detto; prendiamo ora in esame i risultati delle determinazioni cristallografiche dell'Ungemach, del Lacroix e del Boldireff. Secondo Lacroix e Ungemach la chevkinite del Madagascar si presenta con due abiti cristallini notevolmente diversi; per uno l'interpretazione ammessa dagli autori (rombico) non è molto chiara (rombico o monoclini?), per l'altro la simmetria è decisamente rombica. « Ma esistono molti cristalli nei quali lo sviluppo è tipicamente ortorombico salvo irregolarità senza importanza. Talvolta le otto facce dell'ottaedro rombico esistono tutte, talvolta ne manca una o due ma senza alcuna regola che limiti la mancanza a certi ottanti soltanto » (Ungemach (12) p. 36-37). « Compaiono come forme i tre pinacoidi $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$, la base $\{001\}$ e la bipiramide $\{111\}$ sono costanti » (Lacroix (9) p. 586). Dalle determinazioni di Ungemach e Lacroix risulta quindi, per la chevkinite del Madagascar, certamente esistente una chevkinite rombica, e, dubitosamente, una chevkinite monoclina che però gli AA. suddetti riportano anche questa alla forma rombica come quella sicuramente accertata. Abbiamo insistito nella chiarificazione di questo punto poichè recentemente, dopo le determinazioni cristallografiche del Boldireff sulla chevkinite degli Urali che risulta monoclina, si tende ora da parte di diversi autori ad ammettere l'identità morfologica delle due chevkiniti, basandosi sulle incertezze dell'Ungemach e del Lacroix su uno dei due abiti riscontrati nel minerale del Madagascar, non tenendo conto che dette incertezze vertono sull'eventuale esistenza della forma monoclina, mentre per la forma rombica nessun dubbio è possibile.

Notiamo anzitutto come per l'ortite l'espansione della forma {100} compare come abito cristallino tutt'altro che costante e mettiamo in evidenza che, portando a coincidere le facce espanse della chevkinite e dell'ortite, portiamo in posizione diversa tra di loro i piani di frequentissima geminazione dei due minerali. Nel nostro confronto perrierite-ortite seguimmo invece il criterio di

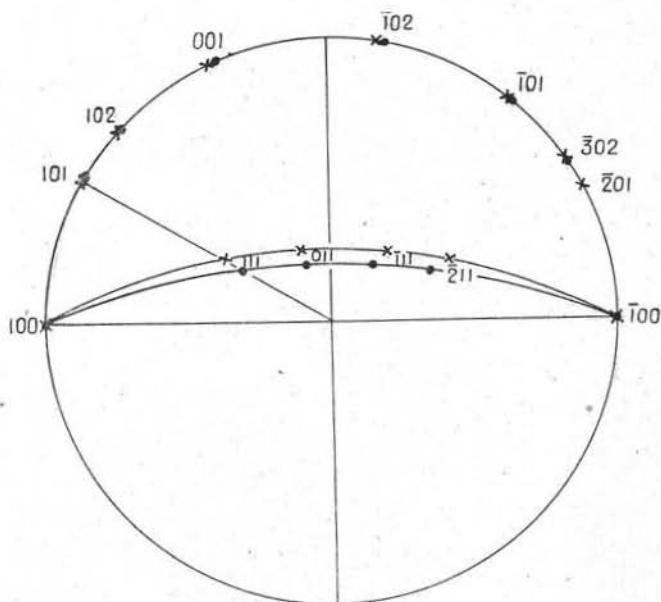


Fig. 2

Facce segnate × : ortite

Facce segnate • : perrierite.

far coincidere i piani di frequente geminazione (vedi fig. 2) come quelli che hanno un importante e preciso significato cristallografico e strutturistico.

Applicando lo stesso criterio nel confronto chevkinite del Boldireff e ortite, noi otteniamo il risultato illustrato nella fig. 3.

Le coincidenze delle successioni dei valori angolari nella zona [010] risultano ancora più strette di quelle riscontrate tra perrierite e ortite. Riportiamone i valori:

corrispondente alla {111} della perrierite e dell'ortite cosicchè, data anche l'assenza, come è già stato notato, della corrispondente alla {101}, la zona molto importante nell'ortite e nella perrierite (101), (111), ecc., non compare o, più precisamente, è sostituita da una zona che nell'ortite e nella perrierite sarebbe la (102), (112), ecc.

Come fu facile attraverso al confronto cristallografico ortite-perrierite prevedere per la perrierite, rispetto ai valori β , $a:b:c$ dell'ortite: β circa eguale, $\frac{4a}{3} : \frac{3b}{3} : \frac{4c}{3}$, (previsione pienamente confermata dalle determinazioni strutturali), altrettanto facilmente si può prevedere, in attesa di conferma strutturale, per la chevkinite di Boldireff rispetto all'ortite: β circa uguale, $\frac{8a}{3} : \frac{3b}{3} : \frac{4c}{3}$.

L'orientazione cristallografica del Boldireff rispetto all'ortite e alla perrierite dovrebbe essere così modificata:

Indici Boldireff	Nuovi indici
(010)	(0 $\bar{1}$ 0)
(001)	(100)
(101)	(101)
(111)	(1 $\bar{1}$ 1)

Si possono prevedere per la chevkinite di Boldireff le seguenti costanti strutturali:

$$\beta = 65^{\circ}30' \quad a_0 = 29 \text{ \AA} \quad b_0 = 5,60 \text{ \AA} \quad c_0 = 12 \text{ \AA}$$

Con la nuova orientazione le proprietà ottiche dei tre minerali sarebbero:

Ortite	Perrierite	Chevkinite (Boldireff)
Forte pleocroismo con $Z \geq Y > X$	Forte pleocroismo con $Z \geq Y \gg X$	Forte pleocroismo con $Z > Y > X$
$X = 1,726$	$X = 1,90 - 1,95$	?
$Y = 1,739$	$Y = 2,01$	?
$Z = 1,751$	$Z = 2,02 - 2,06$	?
$Z-X = 0,024$	$Z-X = 0,12$	$Z-X = 0,001 - 0,002$
$Y = b; X:c = 36^{\circ}$ nell'angolo acuto	$Z = b; X:a = 24^{\circ}$ nell'angolo ottuso	$Z = b; X:a = 45^{\circ} - 60^{\circ}$ nell'angolo ottuso
2V grande, su X	2V = 60° su X	?

Come per la perrierite si sarebbe potuto cristallograficamente adottare le costanti dell'ortite dando indici opportuni, ma non soddisfacenti, alle forme, così si potrebbe per la chevkinite, simboleggiando opportunamente e rinunciando alle forme $\{101\}$, $\{111\}$, ecc., adottare le stesse costanti dell'ortite e della perrierite. Per la perrierite l'analisi strutturale ha escluso questa possibilità, per la chevkinite, mancando dati strutturali, tale possibilità deve essere soltanto ritenuta improbabile. Deve essere però segnalato come dall'esame della composizione chimica delle varie chevkinite, quella degli Urali descritta dal Boldireff è l'unica che può essere avvicinata alla perrierite come rapporto di ossidi.

Indipendentemente dalle considerazioni ora svolte, occorre chiarificare nel confronto cristallografico ortite, perrierite, chevkinite del Boldireff un punto molto importante. Il Boldireff, nella sua trattazione cristallografica sulla chevkinite degli Urali, prospetta in via del tutto ipotetica l'eventualità che la chevkinite del Madagascar descritta da Ungemach e Lacroix come rombica, possa identificarsi cristallograficamente con la chevkinite monoclina da lui studiata. Nonostante che l'autore abbia espresso questa possibilità in forma del tutto dubitativa, pure da diversi autori l'identità cristallografica tra la chevkinite del Madagascar e quella degli Urali è oggi accettata come cosa acquisita. Sarà quindi opportuno fare un particolareggiato esame di come si sia giunti a questa erronea conclusione.

Il Boldireff nel corso delle sue ricerche cristallografiche sulla chevkinite degli Urali, fa notare alcune coincidenze di valori angolari con la chevkinite del Madagascar che Ungemach e Lacroix danno come sicuramente rombica. Queste coincidenze (vedi fig. 4) sono sostanzialmente limitate al triedro $(100)(111)(740)$ della chevkinite del Madagascar (indici secondo Ungemach e Lacroix), che corrisponde bene al triedro $(100)(11\bar{1})(20\bar{1})$ della chevkinite degli Urali (indici secondo Boldireff), ed al diedro $(100)110$ della chevkinite del Madagascar che ha il valore $42^{\circ}44'$, contro il diedro $(100)(10\bar{1})$ della chevkinite degli Urali che ha $45^{\circ}04'$ come valore calcolato e $49^{\circ}23'$ come valore misurato. Notiamo anzitutto come facendo analogo raffronto tra zoisite ed epidoto risulterebbero coincidenze più numerose e più strette.

Il Boldireff, sulla base delle corrispondenze da lui segnalate prospetta dubitosamente l'ipotesi che i due minerali siano morfo-

logicamente gli stessi e pone due domande. Con la prima si chiede se i cristalli illustrati da Ungemach e Lacroix fossero completi e se la figura da loro riportata non fosse schematizzata. Quanto abbiamo già riportato a pag. 11 direttamente dai lavori di Ungemach e Lacroix esclude in modo assoluto questa possibilità. Con la seconda domanda il Boldireff accenna a un'altra possibilità, se

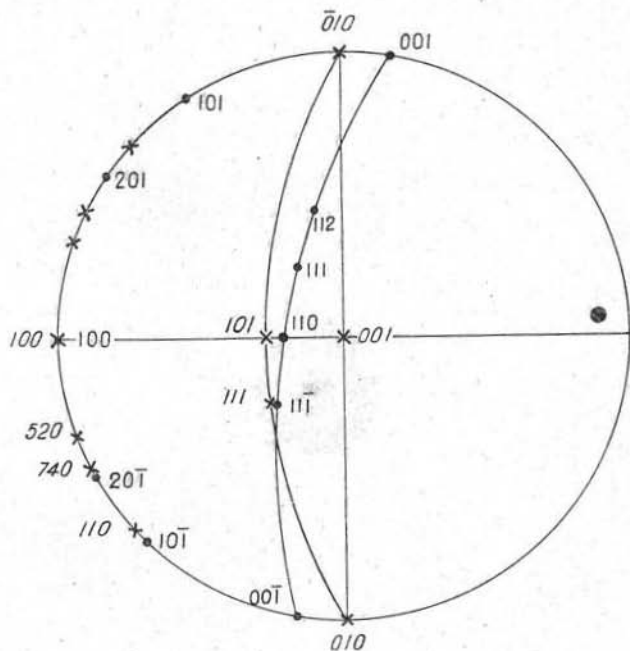


Fig. 4

Chevkinite del Madagascar (Ungemach e Lacroix)
croci e indici inclinati.

Chevkinite degli Urali (Boldireff); punti e indici
diritti.

cioè i cristalli del Madagascar non fossero geminati secondo (100) con una faccia della zona principale come piano di unione. Esaminiamo da vicino questa possibilità. La geminazione invocata dovrebbe essere tale da creare un piano di simmetria (che dovrebbe essere anche piano di unione) perpendicolare alla faccia (100) e avrebbe indici irrazionali; l'asse di emitropia, contenuto in detto piano, sarebbe anch'esso a indici irrazionali. Ma, anche ammettendo questa strana geminazione, saremmo ben lontani dall'aver rico-

struito i cristalli rombici di Ungemach e Lacroix, nei quali, tra l'altro, esiste (vedi pag. 11) l'associazione dei tre pinacoidi a 90° $\{100\}$ $\{010\}$ $\{001\}$, irrimediabilmente assente nella chevkinite del Boldireff, geminata o non geminata. E non dimentichiamo che tra le caratteristiche cristallografiche, e quindi strutturali, che accomunano ortite, perrierite e chevkinite del Boldireff vi è appunto la presenza quasi costante di una geminazione secondo tutt'altra legge, che anche Boldireff descrive come comunissima e come unica riscontrata, e che non ricostruirebbe affatto il cristallo rombico del Madagascar. Per accettare quindi l'identità morfologica dei due minerali si dovrebbe cominciare a differenziarli nettamente per il tipo di geminazione. È senz'altro indubbio che anche al secondo interrogativo di Boldireff si debba rispondere negativamente. L'esistenza della chevkinite rombica del Madagascar è certa, come è certa l'esistenza della chevkinite monoclina degli Urali. Il principio, fino ad ora accettato, dell'identità mineralogica dei silico-titanati di terre rare ha favorito l'equivoco; ora, che attraverso varie vie è stato dimostrato come non esista una sola chevkinite ma una famiglia mineralogica analoga a quella degli epidoti, l'esistenza di termini rombici accanto a termini monoclini non solo deve considerarsi normale, ma poteva essere prevista indipendentemente dai risultati ottenuti dai vari ricercatori. Senza per ora voler particolareggiare ulteriormente, notiamo come la chevkinite rombica del Madagascar abbia abito tipicamente zoisitico, con una zona di cintura a facce poco inclinate tra loro, chiuse da due zone pressochè equivalenti nei due minerali.

Conclusioni.

- 1) I minerali a composizione di silico-titanati di terre rare formano una famiglia mineralogica costituita da diversi termini.
- 2) Questa famiglia ha forti analogie morfologiche e strutturali con la famiglia degli epidoti e come questa sviluppa termini monoclini e rombici.
- 3) Entrambe le famiglie sono caratterizzate strutturalmente dalla presenza di catene di ossigeno, che si sviluppano, nei termini monoclini, secondo b_0 , cioè secondo l'asse di simmetria binaria, a differenza degli inosilicati che svolgono la catena perpendicolarmente a detto asse. Dato strutturale comune di questi silicati il valore di b_0 uguale circa $5.60 \text{ \AA}$ (doppio del diametro dell'ossigeno).

4) Si prospetta l'ipotesi che anche la famiglia rinkite-mosandrite rientri nel gruppo di questi silicati.

5) I minerali della famiglia della chevkinite si presentano comunemente isotropizzati e questo fatto rende difficile l'identificazione dei vari termini. I dati analitici esistenti portano a ritenere che questi siano abbastanza numerosi.

6) Il minerale della famiglia della chevkinite per primo descritto è la chevkinite del Madagascar studiata da Ungemach e Lacroix. Appartiene sicuramente al sistema rombico e sembra riferibile allo schema di formula: $2\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot 4\text{SiO}_2$.

7) Il minerale degli Urali descritto dal Boldireff non è identificabile con la chevkinite del Madagascar. Ha composizione chimica diversa essendo riferibile allo schema $1\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$ e cristallizza nel sistema monoclinio (clinochevkinite?).

8) La perrierite di Nettuno non è identificabile con la chevkinite (Lacroix) dalla quale si differenzia come composizione chimica ($1\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$), e per la cristallizzazione monoclinica. Non può neppure identificarsi con la clinochevkinite, dalla quale è morfologicamente più distante che non dall'ortite. Di tutti i minerali della famiglia della chevkinite dei quali si conoscono le analisi chimiche, l'unico che può rientrare nello stesso schema di ossidi della perrierite è la clinochevkinite descritta dal Boldireff.

9) La sostanziale differenza morfologica tra perrierite e clinochevkinite consiste nel fatto che, ad esclusione delle facce della zona principale [010], zona di comune singonia per l'epidoto, l'ortite, la perrierite e la clinochevkinite, non uno dei piani cristallografici presenti nella clinochevkinite trova il suo corrispondente nella perrierite, la quale ripete piuttosto le forme dell'ortite. La cristallografia della perrierite deve considerarsi, sulla base del gran numero di cristalli misurati, completa e definitiva: volendo quindi dare particolare importanza al fatto che delle diverse analisi di chevkiniti solo quella della clinochevkinite può rientrare nello stesso schema di rapporto di ossidi della perrierite, si sarebbe portati ad ammettere l'eventualità che nuovi dati cristallografici o dati strutturali sulla clinochevkinite possano portare all'identificazione dei due minerali. Questa eventualità deve considerarsi molto improbabile, poichè le differenze cristallografiche fra clinochevkinite e perrierite non hanno carattere generico ma ben si inqua-

drano nelle variazioni reticolari proprie dei silicati con catene di ossigeno secondo b_0 .

10) Il minerale dell'Arizona, descritto come chevkinite, di cui H. F. Carl ha eseguito lo spettro di polvere, non sembra identificabile nè con la chevkinite, nè con la clinochevkinite, nè con la perrierite. Dalle prime due è molto distante come composizione chimica ($1\text{Ce}_2\text{O}_3$, 3TiO_2 , 1SiO_2), dalla perrierite e come composizione chimica e come caratteristiche dello spettro di polvere.

11) Sono in corso da parte degli AA. ricerche allo scopo di determinare compiutamente la struttura fine della perrierite.

Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa - 1953.

BIBLIOGRAFIA

- (1) BOLDIREFF A., *Note crystallographique sur la tchevkinite*. Bull. Ac. de Sc. de Russie, serie VI, n° 12-18, pag. 257, Leningrado 1924.
- (2) BOLDIREFF A., *Étude cristallographique de la tscheffkinite de l'Oural*. Bull. Soc. Franç. de Minéralogie, tome XLVIII, n° 2-5, pag. 120, Parigi 1925.
- (3) BONATTI S. e GOTTARDI G., *Perrierite, nuovo minerale ritrovato nella sabbia di Nettuno* (Roma). Acc. Naz. Lincei, Rend. Sc. Fis., Mat. e Nat., serie VIII, vol. IX, fasc. 6, pag. 361, Roma 1950.
- (4) DANA J. D., *The system of Mineralogy*. New York 1882.
- (5) FLEISCHER M., *The Am. Miner.* vol. 36, fasc. 11-12, pag. 926. 1951.
- (6) KAUFFMAN A. J. Jr. e JAFFE H. W., *Chevkinite (Tscheffkinite) from Arizona*. The Am. Miner., vol. 31, n° 11-12, pag. 582. 1946.
- (7) KAUFMANN L., *Sur la composition chimique de la tscheffkinite*. Bull. Ac. de Sc. de Russie, Serie VI, n° 12-18, pag. 315, Leningrado 1924.
- (8) LACROIX A., *La bastnaésite et la tscheffkinite de Madagascar, etc.* Bull. Soc. Franç. de Minéralogie, tome XXXVIII, n° 3, pag. 106, Parigi 1915.
- (9) LACROIX A., *Minéralogie de Madagascar*, tomo I, pag. 585; tomo III, pag. 813, Parigi 1923.
- (10) ITO T., *The structure of epidote*. The Am. Miner., vol. 32 n° 5-6, pag. 309. 1947.
- (11) ITO T., *X-Ray Studies on Polymorphism*. pag. 50. Ed. Maruzen. Tokio 1950.
- (12) UNGEMACH H., *Contribution à la Minéralogie de Madagascar*. Bull. Soc. Franç. de Mineralogie, tome XXXIX, n° 1-2, pag. 5. Parigi 1916.