

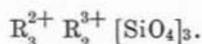
MASSIMO FENOGLIO e GERMANO RIGAULT

RELAZIONI TRA COMPOSIZIONE CHIMICA E PROPRIETA'
FISICHE E CRISTALLOGRAFICO-STRUTTURALI
DEI GRANATI

Il presente studio si ricollega ai risultati di recentissime ricerche, condotte da uno di noi [58], sui granati di un importante giacimento di minerali silicatici, magnificamente cristallizzati, dell'alta Valtouranche. L'esecuzione di codeste ricerche offrì un'ottima occasione per l'esame della notevole letteratura relativa ai minerali del gruppo dei granati. Durante tale esame fu notato che taluni problemi, talvolta in essa appena accennati, sarebbero stati degni di venire ulteriormente approfonditi, ciò che è stato effettuato in questo nostro lavoro. Tali problemi riguardano essenzialmente le relazioni esistenti tra la composizione chimica e le proprietà fisiche e cristallografico-strutturali di codesto ragguardevole gruppo di silicati.

Si può ritenere che lo studio chimico dei granati abbia inizio al principio del secolo XIX, e quindi all'incirca all'epoca dell'interpretazione del fenomeno dell'isomorfismo da parte del Mitscherlich (1819), il quale inquadrò tale fenomeno nella concezione chimico-fisica a tutti nota.

Solo assai più tardi però i mineralogisti videro nei risultati dello studio chimico dei granati — rappresentati in un primo tempo dai dati delle analisi dei granati stessi — le condizioni necessarie e sufficienti per ammettere che i minerali in parola venissero a costituire una serie isomorfa di cristalli misti, la cui composizione chimica è espressa dalla formula generale:



In essa R^{2+} è rappresentato dagli ioni Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ; R^{3+} è invece rappresentato da Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , (Ti^{3+}). I vari termini della serie, riscontrati in natura, sono, come è ben noto [64], il piropo $Mg_3Al_2[SiO_4]_3$, l'almandino $Fe_3Al_2[SiO_4]_3$, la spessartite $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$, la grossularia $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$, la calderite [68] $Mn_3Fe_2[SiO_4]_3$, l'andradite $Ca_3Fe_2[SiO_4]_3$, l'hanleite [18] $Mg_3Cr_2[SiO_4]_3$ e l'uvarovite $Ca_3Cr_2[SiO_4]_3$.

Le decine di analisi, che fornirono i primi dati per l'interpretazione chimico-fisica della serie isomorfa dei granati, sono ormai diventate parecchie centinaia, senza che per altro sia mutata sostanzialmente l'interpretazione chimica data ai risultati analitici.

E' bensì vero che alcuni elementi, come ad esempio l'alluminio, il titanio ed il manganese, furono oggetto di frequenti discussioni sulla loro funzione nella costituzione chimica dei granati. E precisamente la vertenza riguardava per l'alluminio la possibilità di sostituire il silicio, per il titanio ed il manganese invece il loro stato di ossidazione. L'esame di questi problemi verrà da noi affrontato più avanti, intendendo trattarlo dal punto di vista strutturistico. Così pure rinviemo la discussione sulla funzione dei numerosi costituenti minori: Li, Be, B, F, Na, P, Se, V, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Sn, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Pb; la massima parte di essi è stata messa in evidenza da ricerche spettrografiche, tra cui ricorderemo quelle recenti eseguite da Jaffe [35], da Mohr [51] e da Rigault [58].

Prima di passare ad esaminare le relazioni esistenti tra composizione chimica e proprietà fisiche e cristallografico-strutturali dei granati, ricorderemo il classico lavoro di Boeke [11], pubblicato nel 1914, in cui questo Autore, in base ai risultati di numerose analisi dei granati, riuscì a precisare la non completa miscibilità esistente in questa serie isomorfa, delimitandone i campi di stabilità. I reperti dello studio di Boeke vennero successivamente confermati da Eitel [16].

Accenneremo ancora incidentalmente al tentativo di taluni Autori di mettere in evidenza la dipendenza della composizione chimica dei minerali del gruppo dei granati dal tipo di genesi degli stessi. Fra gli studiosi, che trattarono tale argomento, sono da ricordare: F. Heritsch [30], Wright [71], Miyashiro [50], Howie e Subramaniam [33], Tröger [66].

Accertato che i minerali del gruppo dei granati costituivano una serie isomorfa di cristalli misti, ne veniva di conseguenza che le loro proprietà fisiche dovessero essere regolate da quelle leggi a carattere generale valevoli per le miscele isomorfe. L'esperienza aveva dimostrato che tali proprietà erano sovente comprese fra quelle dei componenti puri. Parecchie regole empiriche, ispirate al principio concettuale dell'additività, furono enunciate: alcune di esse sono apparse passibili di eccezioni, altre non hanno trovato praticamente che scarse applicazioni, mentre talune hanno avuto una certa risonanza e si sono affermate. Tra le prime ricordiamo la regola di Dufet che stabilisce la variazione lineare degli indici di rifrazione in funzione della composizione dei cristalli misti; fra le seconde quella di Petterson-Tschermak che riguarda la variazione lineare dei volumi molecolari in funzione della composizione molecolare delle miscele isomorfe; tra le ultime la regola di Retgers, che esprime la relazione lineare tra volume specifico e composizione in peso dei cristalli misti.

Nonostante le critiche che si possono muovere sul piano teorico alle regole empiriche testè accennate, queste ultime trovarono tuttavia applicazione nel caso dei granati. Infatti già nel 1915 Ford [20] costruì dei diagrammi triangolari tendenti a mettere in evidenza i rapporti esistenti tra la composizione chimica dei granati, in funzione di tre componenti, il peso specifico e l'indice di rifrazione di essi. Il Ford, partendo dai risultati di alcune decine di analisi selezionate di vari tipi di granati, giunse all'interessante conclusione che esistono delle relazioni lineari tra queste proprietà fisiche e la composizione molecolare; soltanto i termini particolarmente ricchi in andradite presentano singolari anomalie.

Quindi il Ford accettò in linea generale per i granati la validità delle regole di Retgers e di Dufet, e inoltre delle relazioni di Gladstone-Dale e di Rosicky (1).

(1) La relazione di Gladstone-Dale e quella di Rosicky [59] corrispondono, come è noto, rispettivamente alle equazioni:

$$\frac{n-1}{d} = K_1, \quad \frac{\frac{4}{3} \pi n^3}{d} = K_2,$$

dove n rappresenta l'indice di rifrazione, d il peso specifico e K_1 , K_2 due costanti.

Successivamente vari Autori — tra cui Eskola [17], von Philipsborn [57], A. N. Winchell [69], Fleischer [19], Kennedy [38], Tröger [67] — si occuparono di questi problemi: essi, utilizzando i risultati di recenti ed attendibili analisi di granati, introdussero alcune modificazioni nell'esecuzione del calcolo delle percentuali molecolari e nelle rappresentazioni diagrammatiche, pur confermando nell'insieme la validità dei valori ottenuti e delle relazioni lineari stabilite da Ford.

In seguito alla determinazione della struttura dei granati ad opera di Nishikawa [52], di Menzer [45, 46, 47, 48], di Stockwell [63], di H. Heritsch [31], si poteva disporre di un nuovo parametro sensibilissimo, quale è la costante reticolare, da mettere in relazione con la composizione chimica dei granati stessi.

Alla discussione di questa correlazione è opportuno premettere però alcune considerazioni di carattere generale sui risultati di codeste ricerche strutturali. Esse hanno innanzi tutto consentito di confermare la simmetria cubica esacisottaedrica dei granati — già in precedenza documentata dai numerosi dati morfologici noti — non che di determinare il reticolo di traslazione della cella elementare cubico a corpo centrato e il gruppo spaziale O_h^{10} — $Ia3d$. Le dimensioni della cella elementare sono notevoli ed a_0 è compreso tra 11,52 Å e 12,04 Å, a seconda del tipo di granato; nella cella elementare sono contenute 8 molecole.

Le caratteristiche essenziali della struttura dei granati, che hanno permesso di ascriverli al gruppo dei nesosilicati, sono interessanti, poichè nel loro reticolo sono presenti dei tipici poliedri di coordinazione dei cationi con l'ossigeno. Così, ad esempio, nel caso della grossularia — la cui struttura è stata recentissimamente perfezionata da Abrahams e Geller [1] — gli atomi di silicio coordinano tetraedricamente quattro atomi di ossigeno, gli atomi di alluminio ottaedricamente sei, mentre gli atomi di calcio ne coordinano otto, disposti ai vertici di un dodecaedro irregolare. I tetraedri SiO_4 sono indipendenti fra loro e la distanza $Si \rightarrow O$ di 1,64 Å concorda con quelle ottenute recentemente nello studio di altri silicati, sebbene non sia chiaro se il legame $Si-O$ sia identico nei silicati con o senza tetraedri SiO_4 isolati. I poliedri di coordinazione SiO_4 , AlO_6 , CaO_8 sono collegati fra loro in modo tale che ogni atomo di ossigeno è unito ad un atomo di alluminio, ad uno di silicio e a due di calcio; risulta così una struttura formata da tetraedri SiO_4 e da ottaedri AlO_6 legati tra loro, con gli atomi di calcio negli interstizi.

Gli atomi di silicio, di alluminio e di calcio si trovano rispettivamente nelle posizioni equivalenti fisse $24 (d) \left[\left[\frac{3}{8} \ 0 \ \frac{1}{4} \right] \right]$, $16 (a) \left[\left[0 \ 0 \ 0 \right] \right]$, $24 (c) \left[\left[\frac{1}{8} \ 0 \ \frac{1}{4} \right] \right]$; gli atomi di ossigeno giacciono nelle posizioni $96 (h) \left[\left[x \ y \ z \right] \right]$, variabili al variare del tipo di granato, poichè sono determinate dalle dimensioni degli ioni che sostituiscono Si^{4+} , Al^{3+} e Ca^{2+} . Conseguenza di tale fatto è che i poliedri di coordinazione non sono regolari, ma presentano alcune distorsioni, che sono naturalmente in funzione del tipo di cristallo misto ⁽²⁾.

Per quanto riguarda ora la relazione tra la composizione chimica dei cristalli misti della serie isomorfa dei granati e le loro proprietà cristallografico-strutturali, è da segnalare che, per primo, Stockwell [63] la mise in evidenza. Inoltre tale Autore richiamò l'attenzione sul fatto che la determinazione della costante reticolare poteva essere applicata per il riconoscimento dei vari tipi di granati, purchè venisse ammessa la validità dell'ipotesi che esista una relazione lineare tra lato della cella elementare e composizione chimica, come richiede la legge di Vegard.

⁽²⁾ Un problema di notevole interesse è rappresentato dalle relazioni che intercorrono tra la morfologia di una sostanza cristallina e la sua struttura. Importante, a questo proposito, il principio di Donnay-Harker [15] che mette in rapporto l'abito cristallino di una sostanza con il gruppo spaziale di essa.

In base a tale principio, i granati, il cui gruppo spaziale è $O_h^{20} - Ia3d$, dovrebbero presentare le seguenti forme, in ordine di decrescente importanza:

$$\{211\}, \{110\}, \{321\}, \{100\}, \{210\}, \{332\} \dots\dots$$

Infatti per i granati questa serie è confermata, in linea generale, dalle statistiche delle forme riscontrate per i vari termini di questo gruppo di minerali. Eventuali anomalie possono essere spiegate, ricordando che il principio di Donnay-Harker si basa su concetti puramente geometrici, senza tener conto delle energie di legame nella struttura cristallina, la cui importanza è stata invece messa ben in evidenza da Hartman e Perdok [28, 29]. Quindi in una serie isomorfa una variazione nella composizione chimica può portare una variazione nell'abito cristallino, ma nel caso dei granati l'incertezza e l'insufficienza delle statistiche permettono soltanto di dimostrare l'esistenza di questa correlazione, cui già accenna Pabst [54], ma non di spingerne oltre l'indagine, poichè altri fattori, quali, ad esempio, le condizioni di genesi, possono influenzare il fenomeno.

Per tale applicazione evidentemente è molto importante la conoscenza delle proprietà fisiche e cristallografico-strutturali dei termini estremi puri, conoscenza realizzabile mediante la sintesi di essi. Si occuparono recentemente di queste ricerche Yoder [72], Hummel [34], Christophe-Michel-Lévy [12, 13, 14] e Skinner [61]. A nostro avviso il lavoro sperimentale di quest'ultimo ricercatore per la sua completezza è da ritenersi fondamentale per la conoscenza del gruppo dei granati. L'esito delle sue ricerche ha messo in evidenza l'ottimo accordo esistente, tranne qualche eccezione, tra i valori ottenuti per estrapolazione da Ford, da Stockwell e da Fleischer e quelli da lui ottenuti sperimentalmente per i termini estremi puri.

Frietsch [22], Sriramadas [62] e H. Winchell [70], partendo dalla convinzione che gli indici di rifrazione e le costanti reticolari rappresentino dei parametri più sensibili e di più precisa determinazione sperimentale che non i pesi specifici, hanno costruito dei diagrammi che mettono in relazione gli indici di rifrazione ed i lati della cella elementare con la composizione chimica dei granati. Sriramadas e Winchell in questi loro lavori si sono basati sui risultati ottenuti da Skinner [61] ed hanno accettato la validità della regola di Dufet, non che di quella di Vegard. Sriramadas, nel suo lavoro sopra citato, annuncia di avere in corso ricerche allo scopo di controllare la validità delle relazioni lineari ipotizzate.

Indubbiamente, quando il numero delle variabili supera un certo valore, come nel caso dei granati, le difficoltà che si incontrano sia nelle soluzioni algebriche [41, 42, 32] che nelle rappresentazioni grafiche [49] sono notevoli. Inoltre l'ipotesi che le proprietà fisiche e strutturali varino linearmente con il variare della composizione chimica dei cristalli misti è valida solo in prima approssimazione, poichè questa ipotesi postula che tali proprietà abbiano carattere additivo. In realtà però, in successiva approssimazione, è altresì indispensabile tener conto che le proprietà in parola sono generalmente anche costitutive, essendo esse in rapporto con la natura dei legami.

Si potrebbe ancora osservare che anche sul piano teorico le regole di Retgers, di Dufet, di Gladstone-Dale, di Vegard non reggono ad una analisi accurata. Infatti, ad esempio, non è difficile dimostrare che le regole di Retgers e di Vegard si escludono a vicenda e si possono ricon-

ciliare solo a patto che i termini estremi abbiano dei volumi molecolari molto prossimi [56, 76]; inoltre la relazione di Gladstone-Dale, pur essendo stata applicata con buoni risultati anche recentissimamente [36], è decisamente empirica ed è superata da quella di Lorentz-Lorenz ⁽³⁾.

Poichè siamo convinti che le relazioni tra proprietà fisiche e composizione chimica siano interpretabili nella loro intima essenza soltanto considerando il problema alla luce delle moderne vedute strutturalistiche, riteniamo non privo di interesse affrontare ora la discussione delle proprietà ottiche dei granati da questo punto di vista.

Nei cristalli ionici isostrutturali il valore dell'indice di rifrazione deve riflettere lo stato medio di polarizzazione dei cationi e degli anioni: infatti quanto maggiore è il grado di polarizzazione, tanto maggiore sarà l'interazione con le onde elettromagnetiche luminose e quindi tanto più grande l'indice di rifrazione. In linea generale gli anioni sono più facilmente polarizzabili dei cationi e perciò danno un contributo più notevole all'indice di rifrazione totale. Ma il grado di polarizzazione di un anione dipende dal campo nel quale si trova, e questo è controllato in modo sensibile dalla forza di attrazione del catione, forza che dipende dalla carica, dalle dimensioni e dalla distribuzione elettronica del catione.

Il potenziale di ionizzazione può essere usato con notevole approssimazione per indicare questa forza effettiva di attrazione di un catione sugli elettroni degli anioni contigui: infatti quanto più grande è la energia necessaria per portare a distanza infinita un elettrone e formare così un catione, tanto più grande sarà il potere polarizzante di esso [3, 4, 5, 24].

Abbiamo applicato queste considerazioni al caso del gruppo dei granati e nella tabella seguente riportiamo i valori degli indici di rifrazione dei termini puri [61, 39, 21], non che i potenziali di ionizzazione degli ioni bivalenti e trivalenti [60], che entrano nella loro composizione.

⁽³⁾ Notiamo incidentalmente che Allen [7] nel 1956 ha proposto una nuova equazione, che mette in relazione indice di rifrazione e peso specifico. Questo Autore la applica, fra l'altro, anche al caso del piropo e della grossularia. Ma questa «nuova» relazione non è altro che quella di Rosicky [59], proposta nel 1911.

Granato	n	Potenziale di ionizzazione Me ²⁺		Potenziale di ionizzazione Me ³⁺	
Piropo . . .	1,714	Mg ²⁺	15,032 eV	Al ³⁺	28,442 eV
Grossularia . .	1,734	Ca ²⁺	11,868 eV	Al ³⁺	28,442 eV
Spessartite. .	1,800	Mn ²⁺	15,636 eV	Al ³⁺	28,442 eV
Almandino. . .	1,830	Fe ²⁺	16,240 eV	Al ³⁺	28,442 eV
Uvarovite . . .	~1,830	Ca ²⁺	11,868 eV	Cr ³⁺	—
Andradite . . .	1,887	Ca ²⁺	11,868 eV	Fe ³⁺	30,6 eV

Dall'esame della tabella si può rilevare l'esistenza di due serie rappresentate rispettivamente da piropo-grossularia-spessartite-almandino e da grossularia-uvarovite-andradite. Nella prima serie rimane costante Al³⁺ e varia Me²⁺ (Mg²⁺ — Ca²⁺ — Mn²⁺ — Fe²⁺), nella seconda invece rimane costante Ca²⁺ e varia Me³⁺ (Al³⁺ — Cr³⁺ — Fe³⁺).

Ora, dal confronto dei valori riportati nella tabella emerge chiaramente che con l'aumentare del potenziale di ionizzazione del catione aumenta il valore dell'indice di rifrazione dei vari termini puri e che l'influenza degli ioni trivalenti è maggiore di quella degli ioni bivalenti, in rapporto al loro potenziale di ionizzazione notevolmente più alto. L'eccezione relativa al Ca²⁺ nella prima serie può essere giustificata, ricordando che questo ione ha delle dimensioni maggiori e una distribuzione elettronica differente da quelle degli ioni Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ e quindi i confronti in questo caso perdono molto del loro significato.

Inoltre, per quanto riguarda la birifrangenza anomala, comunemente presentata dai termini della serie grossularia-andradite, è da rilevare che secondo Yoder [72] essa sarebbe collegata ad un fenomeno di ordine-disordine nelle posizioni reticolari 16 (a) [[000]] occupate da Al³⁺ e Fe³⁺. La fase ordinata, birifrangente, ad una temperatura caratteristica si trasformerebbe nella fase disordinata, isotropa. La discussione su tale problema è tuttora aperta e la sua soluzione richiede indubbiamente una maggior quantità di dati sperimentali, sia strutturali che termici.

La conoscenza della struttura dei minerali del gruppo dei granati ha infine un'importanza tutta particolare, in relazione con il fenomeno dell'isomorfismo da essi presentato. In altri termini alla struttura dei granati si ricollega il problema cristallografico dei costituenti principali e dei costituenti minori, problema comune del resto anche ad altri gruppi di silicati, rappresentati da serie isomorfe.

Per i costituenti principali si è stabilito che gli ioni bivalenti vicarianti dei granati sono essenzialmente rappresentati da: Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ; quelli trivalenti invece da: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{3+} .

Tuttavia non bisogna dimenticare che anche su questo problema esiste ancora qualche incertezza. Infatti è da rilevare che il numero di coordinazione 8, determinato sperimentalmente per lo ione Ca^{2+} nel caso della grossularia, è normale per tale elemento, ma non è comune per gli ioni Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , che in genere si presentano con numero di coordinazione 6. Inoltre, per quanto riguarda l'alluminio, è da notare che tale elemento può sostituire il silicio in coordinazione tetraedrica: la sostituzione $Al^{3+} - Si^{4+}$, già suggerita per i granati da Gosner [25, 26, 27] e da Alderman [6], è stata recentemente confermata dalle ricerche di Jaffe [35] e di Yoder e Keith [73]. Notevole importanza presenta il lavoro di Yoder e Keith, poichè questi Autori sono riusciti, nello studio del sistema $3MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 3SiO_2 - 3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$, a dimostrare l'esistenza di una miscibilità totale allo stato solido tra spessartite e « ittrogranato ». E' questo il primo esempio di una sostituzione completa del silicio con l'alluminio in un nesosilicato, in contrasto con l'idea dominante che la facilità della vicarianza $Al^{3+} - Si^{4+}$ diminuisca al diminuire del rapporto Si/O.

Non è poi del tutto privo di interesse rammentare che molto si discusse sullo stato di ossidazione del manganese (Mn^{2+} o Mn^{3+}) e del titanio (Ti^{3+} o Ti^{4+}) nei granati. Il Perrier [55], in base a considerazioni termodinamiche ed elettrochimiche, giunse alla conclusione che non si poteva ammettere la presenza di Mn^{3+} nei granati, mentre invece risultava giustificata « o quanto meno non contrastava con i dati analitici, l'ammissione in essi di Ti^{3+} ». Zedlitz [74, 75] e Kunitz [40] del resto successivamente arrivarono ad analoghe conclusioni per quanto riguarda il titanio, affermando altresì la possibilità della presenza anche di Ti^{4+} in coordinazione tetraedrica.

Infine è importante far rilevare che i diagrammi di Boeke sulla miscibilità allo stato solido dei vari termini dei granati vengono elegantemente spiegati sul piano teorico, considerando la questione dal punto di vista cristallografico. Infatti il Boeke sin dal 1914 aveva messo in evidenza una miscibilità totale tra grossularia e andradite, tra piropo e almandino, tra almandino e spessartite, mentre in tutti gli altri casi aveva constatato lacune di miscibilità più o meno estese. Infatti i raggi ionici ⁽⁴⁾ di Al^{3+} (0,51 Å) e di Fe^{3+} (0,64 Å) sono prossimi fra loro; così pure quelli di Mg^{2+} (0,66 Å) e di Fe^{2+} (0,74 Å), di Fe^{2+} e di Mn^{2+} (0,80 Å). Troppo grande è invece la differenza tra i raggi ionici di Mg^{2+} e di Mn^{2+} : perciò si verifica una lacuna di miscibilità tra piropo e spessartite. Così pure, essendo grande la differenza tra i raggi ionici di Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} e quello di Ca^{2+} (0,99 Å), rimane giustificata l'ampia lacuna di miscibilità tra piropo, almandino, spessartite da una parte e grossularia, andradite dall'altra.

Per quanto concerne invece la funzione cristallografica dei costituenti minori il problema si presenta più complesso e delicato. I risultati notevoli, a tutt'oggi ottenuti nello studio dei costituenti minori dei minerali del gruppo dei granati, autorizzano a ritenere che gli elementi presenti in tracce nei vari termini siano in funzione del tipo di granato e della genesi relativa [35].

La plausibile spiegazione di tale fatto richiede di formulare l'ipotesi che esso sia determinato da due fattori, cioè dalla concentrazione dell'elemento nell'ambiente di genesi e dall'affinità per un particolare tipo di granato; quest'ultima a sua volta è in relazione alla facilità per il costituente minore di vicariare quello principale a causa della vicinanza dei valori dei raggi ionici. Non è però facile stabilire quale dei due fattori, di concentrazione o di affinità, predomini nell'influenzare queste sostituzioni. Ad esempio, si è notato che l'ittrio è un costituente minore comune specialmente delle spessartiti rinvenute nei granati e nelle pegmatiti: ora l'ittrio, per il suo caratteristico comportamento geochimico, tende a concentrarsi nei magmi granitici e nelle fasi ultracritiche pegmatitiche ed inoltre l'entrata di questo elemento nella spessartite sarà favorita dal fatto che i raggi ionici dell' Y^{3+} (0,92 Å)

⁽⁴⁾ I valori dei raggi ionici riportati nel presente lavoro sono quelli proposti da Ahrens [2].

e del Mn^{2+} (0,80 Å) sono sensibilmente prossimi fra loro. La sostituzione $Y^{3+} - Mn^{2+}$ richiede, per l'elettroneutralità della struttura, che avvenga contemporaneamente una sostituzione del tipo, ad esempio, $Al^{3+} - Si^{4+}$.

L'isotopia con i granati presentata dalla grifite [44, 64] $(Mn, Na, Ca)_3(Al, Mn)_2[PO_3(OH, F)]_3$ e dalla berzeliite [43, 64] $(Ca, Na)_3(Mg, Mn)_2[AsO_4]_3$ dimostrerebbe inoltre la possibilità rispettivamente delle sostituzioni $P^{5+} - Si^{4+}$ e $As^{5+} - Si^{4+}$.

Inoltre l'anione OH^- può sostituire lo ione O^{2-} : per ogni quattro di queste sostituzioni si forma una posizione reticolare libera, distribuita a caso nelle posizioni 24 (d) del Si^{4+} [53]. Si possono così formare dei termini corrispondenti alla hibschite (plazolite, idrogrossularia).

Aggiungeremo ancora che la soluzione di molti problemi cristallografici, relativi ai costituenti minori dei minerali del gruppo dei granati, potrà essere ottenuta in modo soddisfacente soltanto sintetizzando i termini puri, che contengono l'elemento in esame come costituente principale.

Ad esempio, nei granati naturali il germanio non è mai stato rinvenuto in concentrazioni superiori a 0,01%: la causa di questa bassa concentrazione può essere ricercata o nel piccolo tenore di germanio nell'ambiente di genesi o in una possibile incompatibilità strutturale. La soluzione di questo problema spetta a Tauber, Banks e Kedesdy [65], i quali scartarono l'ipotesi dell'incompatibilità strutturale, essendo riusciti a sintetizzare dei composti del tipo $R_3^{2+}R_2^{3+}Ge_3O_{12}$, la cui formula è analoga a quella dei granati naturali, e a dimostrare l'analogia strutturale esistente tra questi composti artificiali e i granati. Risulta così accertata la possibilità della sostituzione di Si^{4+} con Ge^{4+} in coordinazione tetraedrica anche per il caso dei granati.

Infine i recentissimi lavori di Yoder e Keith [73], di Keith e Roy [37], di Bertaut e Forrat [8, 9, 10], di Geller e Gillo [23] hanno dimostrato la possibilità di formazione di composti del tipo $A_3^{3+}B_2^{3+}C_3^{3+}O_{12}$, strettamente isostrutturali con i granati naturali. In tale formula A è un elemento del gruppo delle terre rare, mentre B e C, in coordinazione rispettivamente ottaedrica e tetraedrica, possono essere rappresentati anche dallo stesso elemento, ad esempio Al, Sc, Cr, Fe, Ga, In. Naturalmente questi vari elementi mostreranno una differente affinità per le due posizioni non equivalenti (Sc, Cr e

In preferenzialmente in coordinazione ottaedrica, Al e Ga in quella tetraedrica): questa osservazione è di fondamentale importanza dal punto di vista geochimico, perchè permette, a nostro avviso, di prevedere per lo ione vicariante un « coefficiente di ripartizione » tra i vari tipi di posizioni reticolari all'atto della sua entrata nella struttura del minerale.

Concludendo, dalle considerazioni sopra esposte discende che studi a carattere sintetico su un gruppo di silicati, tipo quello da noi eseguito, presuppongono l'esistenza di una certa abbondanza di sicuri dati morfologico-strutturali, fisici e chimici integrati possibilmente da reperti relativi ad esperienze di riproduzione artificiale in laboratorio. Solo allora sarà possibile dare un quadro aggiornato ed esauriente delle relazioni esistenti tra costituzione chimica e proprietà fisiche del gruppo di silicati oggetto di studio, e interpretare tali relazioni nella loro intima essenza alla luce delle moderne vedute strutturistiche.

Infine, la revisione critica dei risultati sinora ottenuti nello studio delle proprietà cristallografico-strutturali della serie isomorfa dei granati fornisce dati cristallografici sicuri per la ricostruzione del meccanismo di vicarianza dei vari ioni che entrano nella costituzione chimica dei granati stessi, siano essi rappresentati da elementi che figurano come costituenti principali o come costituenti minori.

Torino, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R. Ottobre 1959.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ABRAHAMS S. C. e GELLER S., *Refinement of the Structure of a Grossularite Garnet.* « Acta Cryst. », 11, 437 (1958).
- [2] AHRENS L. H., *The use of ionization potentials. Part 1. Ionic radii of the elements.* « Geochim. et Cosmochim. Acta », 2, 155 (1952).
- [3] AHRENS L. H., *The use of ionization potentials. Part 2. Anion affinity and geochemistry.* « Geochim. et Cosmochim. Acta », 3, 1 (1953).
- [4] AHRENS L. H., *Variation of refractive index with ionization potential in some isostructural crystals.* « Min. Mag. », 31, 929 (1958).
- [5] AHRENS L. H. e MORRIS D. F. C., *Ionization potentials and the chemical binding and structure of simple inorganic crystalline compounds - II.* « Journ. Inorg. Nucl. Chem. », 3, 270 (1956).

- [6] ALDERMAN A. R., *Almandine from Botallack, Cornwall*. « Min. Mag. », 24, 42 (1935).
- [7] ALLEN R. D., *A new equation relating index of refraction and specific gravity*. « Am. Mineral. », 41, 245 (1956).
- [8] BERTAUT F. e FORRAT F., *Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares*. « Comptes Rendus Acad. Sc. », 242, 382 (1956).
- [9] BERTAUT F. e FORRAT F., *Étude des combinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline*. « Comptes Rendus Acad. Sc. », 243, 1219 (1956).
- [10] BERTAUT F. e FORRAT F., *Étude des paramètres des grenats*. « Comptes Rendus Acad. Sc. », 244, 96 (1957).
- [11] BOEKE H. E., *Die Granatgruppe. Eine statistische Untersuchung*. « Zeitschrift für Kryst. und Min. », 53, 149 (1914).
- [12] CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY M., *Reproduction artificielle de grenats ferromanganésifères; série almandin-spessartine*. « Comptes Rendus Acad. Sc. », 232, 1953 (1951).
- [13] CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY M., *Reproduction artificielle de minéraux qui apparaissent dans le métamorphisme de contact du granite*. « Bull. Soc. franç. Minér. Crist. », 76, 237 (1953).
- [14] CHRISTOPHE-MICHEL-LÉVY M., *Reproduction artificielle des grenats calciques: grossulaire et andradite*. « Bull. Soc. franç. Minér. Crist. », 79, 124 (1956).
- [15] DONNAY J. D. H. e HARKER D., *A new law of crystal morphology extending the Law of Bravais*. « Am. Mineral. », 22, 446 (1937).
- [16] EITEL W., *Ueber die polynäre Mischbarkeit der Granatmineralien*. « Zeitschrift für Krist. », 56, 526 (1921).
- [17] ESKOLA P., *On the eclogites of Norway*. « Skrift. Vidensk. Kristiania » I. Mat.-Naturv. Klasse, n. 8 (1921).
- [18] FERMOR L. L., *On a New Chrome-Garnet*. « Geol. Mag. », 89, 145 (1952).
- [19] FLEISCHER M., *The relation between chemical composition and physical properties in the garnet group*. « Am. Mineral. », 22, 751 (1937).
- [20] FORD W. E., *A Study of the Relations existing between the Chemical, Optical and other Physical Properties of the Members of the Garnet Group*. « Am. Journ. of Science », serie IV, 40, 33 (1915).
- [21] FRANKEL J. J., *Uvarovite garnet and South African jade (hydrogrossular) from the Bushveld Complex, Transvaal*. « Am. Mineral. », 44, 565 (1959).
- [22] FRIETSCH R., *Determination of the Composition of Garnets without Chemical Analysis*. « Geol. Fören. Förhandl. Stockholm », 79, 43 (1957).
- [23] GELLER S. e GILLES M. A., *Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets*. « Acta Cryst. », 10, 239 (1957).
- [24] GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*. At the Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [25] GOSSNER B., *Beitrag zur Stöchiometrie der Silicate*. « Zeitschrift für angew. Chem. », 42, 175 (1929).
- [26] GOSSNER B., *Ueber die chemische Zusammensetzung in der Granatgruppe*. « Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont. », Beilage-Band 64 A, 225 (1931).

- [27] GOSSNER B. e JLG E., *Beitrag zur Mineralogie des Bayerischen Waldes und zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der Reihe Almandin-Spessartin und von Cordierit*. «Centralblatt für Min., Geol. und Paläont.», Jahrgang 1932 A, 1 (1932).
- [28] HARTMAN P. e PERDOK W. G., *On the Relations Between Structure and Morphology of Crystals. I-II-III*. «Acta Cryst.», 8, 49-521-525 (1955).
- [29] HARTMAN P. e PERDOK W. G., *An interpretation of the law of Donnay and Harker*. «Am. Mineral.», 41, 449 (1956).
- [30] HERITSCH F., *Studien über den Chemismus der Granaten*. «Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont.», Beilage-Band 55 A, 60 (1927).
- [31] HERITSCH H., *Röntgenographische Untersuchungen an einem Granat aus der Lierschlucht bei Spittal a. d. Drau (Kärnten)*. «Zeitschrift für Krist.», 85, 392 (1933).
- [32] HEY M. H., *On the correlation of physical properties with chemical composition in multivariate systems*. «Min. Mag.», 31, 69 (1956).
- [33] HOWIE R. A. e SUBRAMANIAM A. P., *The paragenesis of garnet in charnockite, enderbite, and related granulites*. «Min. Mag.», 31, 565 (1957).
- [34] HUMMEL F. A., *Synthesis of uvarovite*. «Am. Mineral.», 35, 324 (1950).
- [35] JAFFE H. W., *The role of yttrium and other minor elements in the garnet group*. «Am. Mineral.», 36, 133 (1951).
- [36] JAFFE H. W., *Application of the rule of Gladstone and Dale to minerals*. «Am. Mineral.», 41, 757 (1956).
- [37] KEITH M. L. e ROY R., *Structural relations among double oxides of trivalent elements*. «Am. Mineral.», 39, 1 (1954).
- [38] KENNEDY G. C., *Charts for correlation of optical properties with chemical composition of some common rock-forming minerals*. «Am. Mineral.», 32, 561 (1947).
- [39] VON KNORRING O., *A new occurrence of uvarovite from northern Karelia in Finland*. «Min. Mag.», 29, 594 (1951).
- [40] KUNITZ W., *Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten*. «Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont.», Beilage-Band 70 A, 385 (1936).
- [41] LEVIN S. B., *The physical analysis of polycomponent garnet*. «Am. Mineral.», 34, 279 (1949).
- [42] LEVIN S. B., *Genesis of some Adirondack garnet deposits*. «Bull. Geol. Soc. Amer.», 61, 519 (1950).
- [43] MACHATSCHKI F., *Berzeliit, ein Arsenat vom Formel- und Strukturtypus Granat ($X_3Y_2Z_3O_{12}$)*. «Zeitschrift für Krist.», 73, 123 (1930).
- [44] MCCONNELL D., *Griphite, a hydrophosphate garnetoid*. «Am. Mineral.», 27, 452 (1942).
- [45] MENZER G., *Die Kristallstruktur von Granat*. «Centralblatt für Min., Geol. und Paläont.», Jahrgang 1925 A, 344 (1925).
- [46] MENZER G., *Die Kristallstruktur von Granat*. «Zeitschrift für Krist.», 63, 157 (1926).

- [47] MENZER G., *Die Gitterkonstanten der Granate*. «Centralblatt für Min., Geol. und Paläont.», Jahrgang 1926 A, 343 (1926).
- [48] MENZER G., *Die Kristallstruktur der Granate*. «Zeitschrift für Krist.», 69, 300 (1929).
- [49] MERTIE J. B., *Charting five, six, and seven variables on hypertetrahedral faces*. «Am. Mineral.», 33, 324 (1948).
- [50] MIYASHIRO A., *Calcium-poor garnet in relation to metamorphism*. «Geochem. et Cosmochim. Acta», 4, 179 (1953).
- [51] MOHR P. A., *Trace-element distribution in a garnet-chlorite rock from Foet Ddu, near Harlech, Merionethshire*. «Min. Mag.», 31, 319 (1956).
- [52] NISHIKAWA S., *Crystal Structure of a Garnet*. «Proc. Math.-Phys. Soc. Tokyo», Ser. 2, 9, 194 (1917).
- [53] PABST A., *The crystal structure of plazolite*. «Am. Mineral.», 22, 861 (1937).
- [54] PABST A., *Large and small garnets from Fort Wrangell, Alaska*. «Am. Mineral.», 28, 233 (1943).
- [55] PERRIER C., *Sulla presenza del manganese e del titanio trivalenti nei granati*. «Boll. R. Ufficio geol. d'Italia», 50, n. 10 (1925).
- [56] PERRIER C., *Proprietà fisiche dei cristalli misti. - Deduzione della regola di Retgers da quella di Petterson-Tschermak e loro incompatibilità con quella di Vegard*. «Rend. Accad. Naz. Lincei», serie VIII, 3, 457 (1947).
- [57] VON PHILIPSBORN H., *Beziehungen zwischen Lichtbrechung, Dichte und chemischer Zusammensetzung in der Granatgruppe*. «Abhandlungen der Math.-phys. Klasse der Sächs. Akad. der Wissensch.», 40, n. 3 (1928).
- [58] RIGAUT G., *Ricerche sui minerali silicatici di un importante giacimento dell'alta Valtournanche (Valle d'Aosta). Nota I. I granati*. «Atti Accad. delle Scienze di Torino», 93, 350 (1959).
- [59] ROSICKY V., *O vztahu mezi hustotou a světelným lomem*. «Rozpravy České Akad.», Trída II, 20, n. 5 (1911).
- [60] SAIDEL A. N., PROKOFJEV W. K. e RAISKI S. M., *Spektraltabellen*. Veb Verlag Technik, Berlin, 1955.
- [61] SKINNER B. J., *Physical properties of end-members of the garnet group*. «Am. Mineral.», 41, 428 (1956).
- [62] SRIRAMADAS A., *Diagrams for the correlation of unit cell edges and refractive indices with the chemical composition of garnets*. «Am. Mineral.», 42, 294 (1957).
- [63] STOCKWELL C. H., *An x-ray study of the garnet group*. «Am. Mineral.», 12, 327 (1927).
- [64] STRUNZ H., *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1957.
- [65] TAUBER A., BANKS E. e KEDESZY H., *Synthesis of germanate garnets*. «Acta Cryst.», 11, 893 (1958).
- [66] TRÖGER E., *Die Granatgruppe: Beziehungen zwischen Mineralchemismus und Gesteinsart*. «Neues Jahrbuch für Min.», Abhandlungen, 93, 1 (1959).
- [67] TRÖGER W. E., *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1956.

- [68] VERMAAS F. H. S., *Manganese-iron garnet from Otjosondu, South-West Africa*. « Min. Mag. », 29, 946 (1952).
- [69] WINCHELL A. N., *Elements of optical mineralogy. Part II. Descriptions of minerals*. J. Wiley & Sons, New York, 1933.
- [70] WINCHELL H., *The composition and physical properties of garnet*. « Am. Mineral. », 43, 595 (1958).
- [71] WRIGHT W. I., *The composition and occurrence of garnets*. « Am. Mineral. », 23, 436 (1938).
- [72] YODER H. S., *Stability relations of grossularite*. « Journ. of Geol. », 58, 221 (1950).
- [73] YODER H. S. e KEITH M. L., *Complete substitution of aluminum for silicon: The system $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 - 3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$* . « Am. Mineral. », 36, 519 (1951).
- [74] ZEDLITZ O., *Ueber titanreichen Kalkeisengranat*. « Centralblatt für Min., Geol. und Paläont. », Jahrgang 1933 A, 225 (1933).
- [75] ZEDLITZ O., *Ueber titanhaltige Kalkeisengranate. II*. « Zentralblatt für Min., Geol. und Paläont. », Jahrgang 1935 A, 68 (1935).
- [76] ZEN E-an, *Validity of « Vegard's law »*. « Am. Mineral. », 41, 523 (1956).