

CARLO MINGUZZI

*Sui costituenti minori degli epidoti.*

La ricerca dei costituenti minori degli epidoti può presentare un certo interesse dal punto di vista geochimico per la più esatta conoscenza della distribuzione degli elementi in natura. D'altra parte la presenza negli epidoti di determinati elementi a ciclo geochimico ben noto o il raffronto fra i costituenti minori di diversi cristalli può anche portare un notevole contributo per stabilire la genesi, spesso molto discussa, degli epidoti stessi. Ricerche specifiche in questo campo non mi risulta siano state fatte finora. Solo R. W. B. PEARSE ha incidentalmente eseguito ricerche spettrografiche per conto di A. F. SMETHURST [18] per poter stabilire se nell'epidoto di Malvern Hills erano contenuti elementi non comuni, dato che, per anomalie riscontrate nelle determinazioni analitiche del contenuto di acqua, l'analisi risultava in difetto; ma non riporta i risultati ottenuti e solamente dice che non furono svelati altri elementi oltre a quelli già riscontrati a mezzo delle analisi chimiche. In queste, eseguite da SMETHURST e da GROVE (l. c.) risultano presenti piccole quantità di Ba, Sr, F, Cl, S, V, Cu, Cr, Ti, Mn, C (come CO<sub>2</sub>). Inoltre i molti autori che hanno studiato ed analizzato epidoti solo raramente hanno svelato e determinato qualcuno dei costituenti minori ed in genere quelli che, per la loro relativa maggiore quantità o perchè presenti in altri minerali in stretta relazione paragenetica con gli epidoti, potevano facilmente essere determinati a mezzo dell'analisi chimica.

Oltre a quelli già citati sono da aggiungere fra i costituenti minori già noti i seguenti: P, Pb, B, Be, Sn. È da tener presente però che trattandosi in gran parte di vecchie

analisi, i dati, ed in special modo quelli che riguardano i costituenti minori, sono da considerarsi con riserva.

Un particolare significato ha poi negli epidoti tipici la ricerca di terre rare, poichè, come sarà mostrato più ampiamente in seguito, in base alla constatata loro presenza od assenza, possono essere fatte interessanti considerazioni di carattere geochimico e cristallografico. Anche in questo campo i dati esistenti nella letteratura sono molto scarsi, frammentari e malsicuri. Uno studio accurato e specifico della distribuzione dei costituenti minori degli epidoti poteva presentare quindi sotto molti punti di vista un certo interesse. È per questo che si è pensato di sottoporre all'analisi spettrografica alcuni campioni di classici epidoti, già più volte analizzati per via chimica e studiati dal punto di vista sia mineralogico che della loro genesi, esistenti in buoni esemplari ben cristallizzati nel Museo Mineralogico dell'Università di Firenze; essi sono:

l'epidoto di Untersulzbach (n.° 10619/502 di inv.).

l'epidoto di Sulzbach (non inventariato).

l'epidoto di Arendal (n.° 10215/502 di inv.).

Il campione di Untersulzbach è rappresentato da un aggregato di cristalli in associazione quasi parallela. I vari individui hanno dimensioni, che vanno da quelle di minuti esili aghetti costituenti un feltro sericeo fino a grossi cristalli di anche tre o quattro centimetri di lunghezza, di colore verde bottiglia cupo e con lucentezza adaman-tina. Per l'analisi spettrografica venne distaccato da questo campione un piccolo individuo cristallino assai puro, perfettamente trasparente.

Il secondo campione studiato è della regione del Sulzbach ed è costituito da una massa compatta cristallina di epidoto frammista a poca calcite; entro la massa sono inclusi grossi cristalli ben formati di epidoto e di calcite. Per l'analisi mi sono servito di un frammento di uno

dei grossi cristalli inclusi, che, al microscopio, è risultato perfettamente omogeneo e puro. L'epidoto di Arendal è stato tolto da un campione di aspetto molto simile al precedente; in questo però sia i cristalli di calcite che di epidoto erano di dimensioni molto più grandi. Per la ricerca è stato distaccato un frammento da un grosso limpido cristallo di color verde scuro.

I vari campioni vennero finemente polverizzati con le precauzioni che si rendono necessarie per evitare l'introduzione di sostanze estranee; le polveri così ottenute furono portate nel foro praticato in carboni puri per analisi spettrografica (forniti dal laboratorio astrofisico della Specola Vaticana) e vaporizzate nell'arco elettrico fotografando gli spettri con lo spettrografo Qu. 24 di Zeiss e operando con la stessa messa a punto e gli stessi procedimenti già descritti in altre ricerche precedenti a queste [14]. Anche il riconoscimento dei vari elementi presenti fu fatto sugli spettrogrammi ottenuti nel modo descritto nelle suddette ricerche. Furono riscontrati con sicurezza, oltre ai costituenti fondamentali degli epidoti, gli elementi riportati nella tabella 1<sup>a</sup>. In essa, accanto al simbolo di ciascun elemento, trovansi pure elencate le lunghezze d'onda delle linee spettrali principali e più sicure che hanno condotto al suo riconoscimento; accanto a ciascuna linea, in tre colonne distinte, vi sono le intensità riscontrate per ciascuna di esse su gli spettri dei singoli epidoti studiati.

La presenza di alcuni altri elementi quali Ag, W, Hf è molto incerta; per essi manca un complesso di righe tale da garantire il risultato analitico. In complesso quindi i costituenti minori qui riscontrati sono in numero piuttosto limitato; inoltre sono tutti elementi che, come si è visto, negli epidoti erano già stati incidentalmente trovati. Di essi, il Ba si mostra con maggior sicurezza nei campioni di Sulzbach e di Arendal, mentre è molto più indeciso ed è appena riconoscibile nel campione di Untersulzbach.

TABELLA N. 1

Elementi	$\lambda$	Epidoto di Untersulzbach	Epidoto di Sulzbach	Epidoto di Arendal	Elementi	$\lambda$	Epidoto di Untersulzbach	Epidoto di Sulzbach	Epidoto di Arendal
Ba	2335,27	d	md	md	Pb	2446,18	—	ddd	ddd
	2771,41	—	dd	d		2476,39	d	d	d
	3071,60	ddd	dd	ddd		2614,20	d	ddd	ddd
	5596,68	dd	dd	dd		2802,10	d	ddd	md
Ce	2833,31	d	d	d	2833,01	d	dd?	md	
	3063,01	dd	—	—	Cu	2392,63	md	md	md
	3145,28	d	dd	dd		2441,65	d	d	d
	3164,15	d	dd	—		2618,37	dd	dd	—
	3221,17	dd	—	—		2689,50	d	d	d
	3227,11	dd	dd	dd		2961,16	dd	dd	dd
Cr	2911,16	dd	—	—		3246,99	m	m	md
	2975,48	dd	—	—	3276,96	md	md	d	
	3013,72	dd	dd	dd	V	2408,51	f	mf	f
	3014,77	dd	d	dd		2930,81	md	md	—
	3015,20	md	md	—		3102,30	m	m	d
	3021,57	d	d	—		3110,71	m	m	d
	3578,69	f	n. v.	n. v.		3118,30	m	m	d
	4254,35	f	f	dd		3183,41	m	md	dd
	4274,80	f	mf	dd		3183,98	m	m	d
4289,72	ff	ff	ff	3185,40		m	m	d	
				4779,24		f.	f	mf	
Mn	2576,12	m	m	m	Ti	2635,46	mf	m	d
	2798,27	mf	mf	f		3642,68	mf	m	d
	2801,08	f	f	ff		3653,50	mf	m	m
	2933,06	d	m	m		3998,64	mf	m	mf
	3044,57	md	m	m					
	4030,70	ff	ff	ff					
	4033,07	f	f	ff					
	4034,49	d	m	m					

dd = debolissimo; d = debole; md = medio debole; mf = medio forte;  
f = forte; ff = fortissimo; n. v. = non visibile.

Tenendo conto che gli spettri furono eseguiti sulle stesse quantità di sostanza, che i campioni hanno quasi identica composizione in costituenti fondamentali e che si operò mantenendo rigorosamente costanti le condizioni di presa, si può ritenere, tenendo conto del numero delle linee presenti e delle loro relative intensità, che quest'ultimo epidoto contenga bario in quantità minore degli altri. Il cromo invece è in quantità relativamente più forte nell'epidoto di Untersulzbach che negli altri due campioni. Specialmente nell'epidoto di Arendal il numero minore di righe presenti e le loro più basse intensità denotano che questo elemento vi è contenuto in quantità molto più piccola.

Le linee del manganese sono leggermente più rafforzate nell'epidoto di Arendal; ma sono tutte in generale ben nette.

Il piombo presenta sempre linee molto deboli ma sicure; un po' più nette nell'epidoto di Untersulzbach.

Le linee del rame hanno all'incirca la stessa intensità in tutti i campioni; in quello di Arendal però si nota una leggera diminuzione dell'annerimento. Altrettanto può dirsi per il vanadio che presenta in tutti i casi linee ben nette. Il Ti è più fortemente rappresentato nel primo campione, meno nel secondo ed ancora meno nel terzo. Delle terre rare non è stato riscontrato che il Ce con poche deboli righe in tutti gli spettri.

Lo scarso numero di costituenti minori che si riscontra negli epidoti può ritenersi dipenda da fatti di natura geochimica che sono in stretta relazione con la genesi stessa di questi minerali. La formazione in fase ortomagmatica dell'epidoto tipico, come è noto, è cosa molto rara ed addirittura da alcuni ammessa come molto dubbia (ALOISI [1], pag. 301).

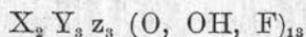
Esso è invece soprattutto di origine secondaria, sia come minerale di contatto, sia come prodotto termale di decomposizione di silicati contenenti Al e Ca. Di questo ultimo tipo sono i cristalli più grossi e ben formati che si riscontrano in natura fra i quali sono appunto (come

cita anche il RAMDOHR [16] pag. 526) i campioni qui studiati. Si tratta quindi di minerali che si sono formati a bassa temperatura, alla quale temperatura gli elementi più estranei e cristallochimicamente poco compatibili con determinati tipi di reticolo possono difficilmente essere introdotti nel cristallo. Per quanto gli epidoti abbiano una costituzione reticolare piuttosto complessa e quindi particolarmente adatta a ricevere ioni estranei nel loro reticolo, tale assunzione viene, specialmente a bassa temperatura, limitata moltissimo per quegli elementi che hanno raggio ionico non molto vicino ai costituenti fondamentali degli epidoti stessi. A ciò si aggiunga anche il fatto che in fase idrotermale, quando si formano gli epidoti, troviamo soprattutto concentrati nei residui della cristallizzazione quegli elementi che non sono stati accolti nelle formazioni minerarie precedenti perchè aventi raggio ionico troppo diverso dai pochi costituenti fondamentali della litosfera terrestre e che adesso non possono essere accolti in questi prodotti di trasformazione. Essi qui daranno luogo solo alla formazione di loro tipici minerali. Gli elementi che saranno accolti negli epidoti quali costituenti minori deriveranno quindi soprattutto da quelli che si trovavano già nei silicati sottoposti alla trasformazione; e di questi lo saranno principalmente quelli che possono essere introdotti nei reticoli cristallini anche alle più basse temperature di formazione dei cristalli. Ciò si verificherà specialmente quando esistano stretti rapporti di isomorfismo fra costituente minore e costituente fondamentale; gli elementi trovati sono infatti strettamente isomorfi con i costituenti fondamentali. Sono sostituenti del calcio: Ba, Pb, Mn, Ce; dell'alluminio e del ferro: Mn, Cr, V, Ti. Veramente il bario secondo gli studi geochimici di VON ENGELHARDT [19] dovrebbe sostituire il potassio data la stretta vicinanza dei loro raggi ionici; tale autore ammette tuttavia che in mancanza di potassio una piccola parte di bario possa sostituire il calcio. Il piombo ed il cromo, se sono

presenti in forte quantità nei miscugli dai quali gli epidoti prendono origine, possono essere accolti nel reticolo non solo in tracce, ma addirittura in percentuali tali da essere considerati quali costituenti fondamentali. Infatti, per quanto molto raramente, è possibile riscontrare in natura dei veri e propri epidoti di cromo e di piombo come ad esempio la hancockite trovata da PENFIELD e WARREN [16] in paragenesi con minerali di Zn e Pb contenente il 18,53% di PbO e la tawmawite contenente l'11,10% di Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> studiata da W. G. BLEECK [2] e che si trova a Tawmaw in Birmania in masse compatte su serpentina cromifera. Le sostituzioni, del calcio da parte del manganese bivalente e del Al da parte del Mn trivalente sono molto più comuni e ben note. La piemontite è infatti un epidoto che può contenere fino al 18-19% di Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cfr. EITEL [5] pag. 231); mentre negli epidoti mangesiferi si può riscontrare fino al 2-3% di MnO (cfr. MALMQVIST [10] pag. 521). Più difficile a spiegarsi è invece la presenza del rame, dato che finora sul comportamento geochimico di questo elemento si conosce ben poco. Esso è largamente diffuso in tracce in molte rocce ed è comune, sempre allo stato di tracce, pure nell'epidoto ove probabilmente è un sostituyente isomorfo-geno del magnesio (per quanto questo isomorfismo sia ancora non esattamente dimostrato). Un elemento che è stato già riscontrato più volte negli epidoti in quantità anche notevoli è lo stronzio. Nella hancockite ad esempio accanto al Pb si trova pure il 3,89% di SrO. Ciò è teoricamente spiegato dalla grande vicinanza dei raggi ionici del Ca e dello Sr ed in generale dal comportamento geochimico di questi elementi [15]. Nei nostri spettrogrammi, per quanto si sia fatta un'accurata ricerca, lo Sr non si è potuto riscontrare. L'apparecchio usato non è però troppo adatto per ricercare questo elemento poiché le sue righe più sensibili cadono in una zona dello spettro difficilmente interpretabile per la troppo piccola dispersione.

Infine debbono essere fatte ancora alcune conside-

razioni sull'assenza delle terre rare. Come è noto il MACHATSCHKI potè stabilire definitivamente che la sostituzione isomorfa del calcio bivalente con le terre rare trivalenti, già sostenuta in altri casi anche da ZAMBONINI [20], è valida anche per il gruppo degli epidoti. Egli riuscì infatti a dimostrare sulla base di ciò, molto meglio di quanto non avesse fatto in precedenza EITEL [5] (che sosteneva la sostituzione isomorfa del gruppo trivalente dell'alluminio con le terre rare), l'appartenenza dell'ortite-allanite al gruppo epidoto-zoisite e riuscì a stabilire anche una formula generale del gruppo molto soddisfacente e oggi comunemente accettata :



ove X = Ca, Na, T. R., Th ed in parte Mn

Y = Al, Mg, Fe, Ti

z = Si, Al, P e raramente Be.

Fu così dimostrata l'esistenza nel gruppo degli epidoti di soluzioni solide fra termini contenenti calcio e termini contenenti terre rare. Però non fu allora e non è stato ancora oggi stabilito, entro quali limiti i due costituenti siano tra loro solubili allo stato solido. L'HORST-GÜNTEL TEMPEL [9] ha accennato alla probabile esistenza di una lacuna di miscibilità dato che da magmi ricchi di elementi delle terre rare cristallizza direttamente l'ortite con contenuti relativamente alti di tali elementi senza che compaiano epidoti tipici che ne contengano piccole quantità. Ciò è confermato anche dalle ricerche eseguite da BJORLYKKE [3] sulle pegmatiti dei graniti della Norvegia meridionale. Secondo GODDARD e GLASS [8] nei giacimenti radioattivi di cerite nel Colorado, come prodotti secondari, si formano epidoto ed allanite. Questa paragenesi è particolarmente significativa e sarebbe interessante conoscere se l'epidoto che si forma accanto al termine ricco di terre rare ne ha pure esso un contenuto apprezzabile, ma purtroppo le analisi di questi minerali non sono state eseguite. D'altra parte se si consultano le molte

analisi, vecchie e recenti, che si riscontrano nella letteratura si è indotti a credere che epidoti con piccole percentuali di terre rare non possano esistere. Infatti solo poche fra le analisi di ortiti raggiungono il limite minimo del 10-11 % di terre rare mostrando la maggior parte di esse un contenuto superiore al 20 %. Nelle analisi di zoisiti ed epidoti tipici, anche recenti, le terre rare non compaiono mai. I soli dati riscontrati che possono essere in contraddizione coi fatti sopra citati sono quelli di tre vecchie analisi: due di supposte ortiti ed una di epidoto tipico riportate da EITEL [5].

TABELLA N. 2

	I	II	III
SiO <sub>2</sub>	39,53	38,88	35,32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,82	20,19	16,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	9,82	12,31
FeO	16,30	3,82	4,06
TR	1,16	3,60	0,81
MgO	—	1,98	0,28
CaO	19,26	17,37	28,12
Na <sub>2</sub> O	—	—	0,11
K <sub>2</sub> O	—	—	0,68
H <sub>2</sub> O	1,29	1,60	1,60
	<u>100,35</u>	<u>99,28</u>	<u>100,19</u>

- I. Ortite N.° 31 (A. Nordenskjöld in C. F. Rammelsberg Hand. der Mineralchemie 2° Auf. 598 (1875)).  
 II. Ortite N.° 35 (R. Hermann, Journal f. practk. Chemie 43, 106 (1898)).  
 III. Epidoto N.° 67 (Antipoff, Verh d. K. russ. Miner. Gesellschaft, 37 (1899)).

Se si calcolano però per ciascuna di esse i rapporti atomici e questi si raccolgono nei gruppi isomorfogeni proposti dal MACHATSCHKI (Tab. 3), si nota che non si giunge a stabilire esattamente, per i minerali corrispondenti alle analisi sopra citate, la formula generale stabilita da questo autore per gli epidoti. Infatti nella prima e nella seconda il termine X risulta nettamente più basso di quanto è richiesto dalla formula stessa. Pur non potendosi ammettere, come già fece il MACHATSCHKI ([12], pag. 94) in altro caso, che ciò sia da porsi in relazione ad una diminuzione di cationi avvenuta in un processo di demolizione chimica, poichè in tal caso con la forte diminuzione di terre rare si avrebbe, più di quanto non risulti, una maggior diminuzione del calcio ed un forte aumento del contenuto di  $H_2O$ , (come si osserva nelle analisi di ortiti alterate riportate dal DOELTER ([4], Vol. 1, 2°, pag. 875)) è necessario tuttavia ritenere che le analisi in questione, ben lontane dal portare alla esatta formula degli epidoti, non possono dare alcun affidamento. Non è facile risalire alle cause di errore dato che non è stato possibile consultare i lavori originali, ma poichè si tratta di vecchie analisi, gli errori vanno certamente ricercati nei procedimenti analitici, in quel tempo, specialmente nel campo delle terre rare, molto inesatti. Nell'analisi I infatti, colpisce l'alto contenuto in ferro presente tutto come ferroso accanto ad elevate quantità di  $Al_2O_3$ . Non è da escludere anche che talvolta siano stati analizzati campioni non puri, ma frammisti ad altri minerali. Infatti nell'analisi III il valore di X è di gran lunga superiore al richiesto dalla formula. In questo caso il materiale scelto per l'analisi risulta che fu preventivamente trattato con acido acetico diluito per eliminare il  $CaCO_3$  che vi si trovava frammisto; essendo il contenuto di CaO nell'analisi ancora eccessivamente elevato, è logico pensare che non tutte le impurezze fossero state tolte dal campione dopo il trattamento con acido

TABELLA N. 3

	I		II		III	
	R. A. × 1000	$X_2 Y_3 z_3 (O, OH, F)_{13}$	R. A. × 1000	$X_2 Y_3 z_3 (O, OH, F)_{13}$	R. A. × 1000	$X_2 Y_3 z_3 (O, OH, F)_{13}$
Si	658	$z = 658 = 219 \times 3$	647	$z = 647 = 216 \times 3$	588	$z = 588 = 196 \times 3$
Al	447	} $Y = 674 = 225 \times 3$	396	} $Y = 621 = 203 \times 3$	332	} $Y = 540 = 180 \times 3$
Fe <sup>+3</sup>	—		133		145	
Fe <sup>+2</sup>	227		53		56	
Mg	—		49		7	
Ca	343		310		501	
TR	7	} $X = 350 = 175 \times 2$	22	} $X = 312 = 156 \times 2$	5	} $X = 524 = 262 \times 2$
Na	—		—		4	
K	—		—		14	

acetico. Questi dati sono quindi troppo pochi e troppo mal-  
sicuri per confermare la possibilità di esistenza di epidoti  
con piccole quantità di terre rare. Tutto l'insieme dei  
fatti osservati fa piuttosto pensare all'esistenza di una  
probabile lacuna di miscibilità nella serie epidoto-ortite e  
di conseguenza alla mancanza di termini con piccoli quan-  
titativi di terre rare e quindi forse anche alla poca proba-  
bilità da parte delle terre rare di entrare, quali costituenti  
minori, in epidoti tipici. I risultati delle ricerche da me  
eseguite non possono che portare una conferma a questa  
ipotesi. Le poche tracce spettrografiche di cerio, riscontrate  
nei campioni esaminati, possono far pensare al massimo alla  
possibilità di introduzione di questi elementi, in quantità  
infinitesima, in condizioni chimico-fisiche diverse da quelle  
che si hanno nel caso di una vera e propria soluzione  
solida. Si sarebbe condotti pure alla stessa conclusione se  
si considerasse il fatto che tracce di altri elementi potessero  
venir svelati qualora si raggiungesse una sensibilità spet-  
trografica superiore a quella dell'attrezzatura usata (1).

---

(1) Infatti per la ricerca geochimica delle più piccole ed infinite-  
sime quantità di elementi e specialmente di terre rare, ove la sensibi-  
lità assoluta non è molto elevata, sarebbe bene portare nell'arco (come  
fu fatto ad esempio in recenti ricerche dal GALLITELLI [6]), non il mi-  
nerale integrale, ma un prodotto di concentrazione ottenuto attaccando  
il minerale per via chimica e separando gli elementi nei diversi gruppi  
analitici. A parte che questo sistema, non tanto nel campo delle terre  
rare quanto nella determinazione di elementi comuni, si mostra parti-  
colarmente delicato per la facilità di portare nell'attacco, sia con i rea-  
genti usati che con i recipienti e le comuni attrezzature di laboratorio,  
impurezze che possono raggiungere l'ordine di grandezza degli elementi  
da determinare, nel nostro caso tale procedimento non era possibile  
perchè richiedeva una quantità di materiale che non si poteva ottenere  
senza distruggere gli esemplari studiati. Va tenuto presente anche che  
lo spettrografo usato non è adatto per ricerche di tracce di terre rare  
poichè, mentre la maggior parte delle righe più sensibili di queste cadono  
nella parte dello spettro visibile, esso è particolarmente adatto per ri-

Oltre a ciò va tenuto pure presente che, similmente a quanto fu detto per gli altri elementi, l'introduzione di terre rare nei minerali studiati viene ad essere ostacolata anche dalla già constatata loro bassa temperatura di formazione. Infatti già in altri casi è stato dimostrato che la sostituzione di terre rare al calcio diviene via via minore man mano che si va verso prodotti formati a temperature basse. È questo il caso delle apatiti le quali, come risulta dalle ricerche del KIND [10], presentano i maggiori contenuti in terre rare quando sono di origine magmatica e contenuti sempre minori via via che ci si sposta verso prodotti di origine pegmatitica e pneumatolitico-idrotermale tanto che alla fine del processo magmatico le apatiti risultano quasi completamente esenti da terre rare. HOST GÜNTEL TEMPEL (l. c.) ritiene che ciò si verifichi anche per gli epidoti ed in generale per tutti i minerali contenenti T. R. Egli fa infatti notare come via via che si procede nella segregazione magmatica, l'ortite va scomparendo mentre la monazite (il fosfato di cerio che nella fase ortomagmatica si era formato solo in piccole quantità) va sempre più aumentando. Sempre secondo questo autore, alla fine della fase pneumatolitica le terre rare non possono più entrare nel gruppo degli epidoti. Si formano invece silicati puri di cerio come la bastnasite e la parisite. In fase idrotermale al posto dell'ortite subentra l'epidoto libero da cerio.

Le ricerche ora eseguite, anche dal punto di vista delle terre rare, concordano e confermano quindi quanto era già stato previsto sul comportamento geochimico di tali elementi e la non constatata presenza di quantità relativamente

---

cerche nell'ultravioletto. Ma poichè sono state riscontrate piccole quantità di cerio, la terra rara che nei termini ortitici è presente in quantità di gran lunga superiore alle altre, va ritenuto anche che quelle che fossero eventualmente riscontrabili con mezzi d'indagine più adatti e più sensibili, sarebbero presenti in quantità tali da non infirmare le considerazioni di carattere cristallografico che ho fatte su di esse.

alte di essi, contrariamente a quanto poteva essere supposto con un'osservazione superficiale, non può quindi stupire.

*Riassunto e conclusioni.*

Sono stati ricercati per via spettrografica i costituenti minori di alcuni classici epidoti derivati dalla trasformazione operata da agenti idrotermali di altri silicati e sono state riscontrate tracce di:

Ba, Ce, Cr, Mn, Pb, Cu, V, Ti.

Per quanto una ricerca specifica in questo campo non fosse fino ad oggi stata eseguita, questi stessi elementi furono già incidentalmente e singolarmente via via trovati, alle volte anche in forte quantità, in tali minerali. La presenza di un numero così esiguo di costituenti minori, quasi tutti anche in rapporti d'isomorfismo molto stretto con i costituenti fondamentali, è geochimicamente e cristallograficamente spiegata tenendo conto della genesi degli epidoti stessi e della loro formazione a bassa temperatura.

La constatazione della quasi assoluta mancanza di terre rare in minerali, come l'epidoto, appartenenti ad un gruppo isomorfo ove figurano termini che ne sono ricchi (ortite, allanite) ha permesso di fare alcune considerazioni basate sulla discussione dei dati forniti dalla letteratura che hanno condotto a formulare l'ipotesi che esista una probabile lacuna di miscibilità nella serie epidoto-ortite e di conseguenza che non esistano termini (epidoto di ferro) con piccoli contenuti di terre rare, ma solo con tracce. Ma anche se, per quanto sembri poco probabile, avvenisse un'assunzione di tali elementi in epidoti tipici, si verificherebbe solo in termini aventi origine ad alta temperatura, giacchè dallo studio sul comportamento geochimico delle terre rare risulta che l'isomorfismo calcio-terre rare viene estremamente ridotto nei termini che si formano a temperature

minori fino a divenire in certi casi nullo alle temperature più basse.

Nel caso nostro, trattandosi di minerali che hanno avuto origine a bassa temperatura, la mancanza di terre rare è a maggior ragione spiegata.

Dalle considerazioni fatte risulta che qualora un epidoto si fosse formato in fase ortomagmatica o comunque ad alta temperatura, esso sarebbe stato in grado di poter assumere anche elementi meno strettamente isomorfogeni con quelli fondamentali; esso conterrebbe quindi un numero maggiore di costituenti minori e forse anche le terre rare. Questo potrebbe essere un criterio per decidere, nei casi molto controversi che capitano tanto spesso, dell'origine degli epidoti e in generale stabilire se realmente l'epidoto possa essere, sia pure anche raramente, di origine magmatica, cosa che, come già si disse, ancor oggi è molto discussa.

*Istituto di Mineral., petrogr. e geochim. dell' Univ. di Firenze.  
Settembre 1945.*

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] ALOISI P., *I minerali delle rocce*. Hoepli (1929).
- [2] BEECK A. W. G., *Z. prakt. Geol.* 15, 354 (1907). — DOELTER G., *Handbuch der Mineralchemie*, B. IV, T. III, 1000 (1931).
- [3] BJORLYKKE H., *The granite-pegmatites of Southern Norway*. *The Am. Min.* 242 (1937).
- [4] DOELTER G., *Handbuch der Mineralchemie*, B. II, T. II, 808 (1917).
- [5] EITEL W., *Die Grenzen der Mischkristallbildung in den Mineralien der Epidotgruppe*, I u. II. *Neues Jahrb. BB.* XLII, 173 e 223 (1919).
- [6] GALLITELLI P., *Terre rare nel granito di Alzo: osservazioni spettrografiche*. *Rend. Acc. d'Italia*. Vol. II, Serie VII, 2 (1940).
- [7] GALLITELLI P., *Sulla presenza di terbio, disprosio, olmio, erbio, ed altre terre rare in una mica nel granito di Alzo*. *Rend. Acc. d'Italia*. Serie VII, 2, 6 (1941).

- [8] GODDARD and GLASS, *Deposit of radioactive cerite near Jamestown, Colorado*. The Am. Min., **25**, 281 (1940).
- [9] HORST-GÜNTEL TEMPEL, *Der Einfluss der seltenen Erden und einiger anderer Komponenten auf die physikalisch optischen Eigenschaften innerhalb der Epidotgruppe*. Chemie der Erde, **11**, 524 (1938).
- [10] KIND, *Der magmatische Apatit, seine chemische Zusammensetzung und seine physikalischen Eigenschaften*. Chemie der Erde, **12**, 450 (1938).
- [11] MALMQVIST D., *Studien innerhalb der Epidotgruppe mit besonderer Rücksicht auf die manganhaltigen Glieder*. Neues Jahrb. f. Mineral. R. I., 520 (1930).
- [12] MACHATSCHKI F., *Die kristallochemischen Beziehungen zwischen Epidot-Zoisit und Orthit-Allanit*. I: C. Blatt, 89 (1930). II: C. Blatt, 154 (1930).
- [13] MACHATSCHKI F., *Ueber den Nagatelit*. C. Blatt, 343 (1931).
- [14] MINGUZZI C., *Geochimica applicata: Sopra i costituenti minori dei «fanghi rossi» provenienti dalla lavorazione delle bauxiti istriane*. La Chimica (1943).
- [15] NOLL W., *Geochemie des Strontiums*. Chemie der Erde, **3**, 507 (1934).
- [16] PENFIELD & WARREN., *XIX. Einige neue Mineralien von den Zinkgruben zu Franklin (N. Y.)*. Zeitsch. f. Kryst. **32**, 230 (1900).
- [17] RAMDOHR P., *Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie*. II ed., Ferdinand Enke Verlag. Stoccarda (1942).
- [18] SMETHURST A. F., *Anomalies in the analytical determination of water in epidote*. The Min. Magazine, **24**, 174 (1935).
- [19] VON ENGELHARDT W., *Die Geochemie des Bariums*. Chemie der Erde, **10**, 186 (1936).
- [20] ZAMBONINI F., *Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle «terre rare» e loro importanza per la mineralogia chimica*. Rivista di Mineralogia e Cristallografia Italiana, **24** (1915).