

CARLO MINGUZZI

Cuprorivaite: Un nuovo minerale.

Il materiale qui studiato e descritto è di origine vesuviana (1) ed è costituito da un miscuglio intimo di piccoli granuli impregnati e cosparsi di una sostanza polverulenta bianca. Di essi alcuni sono colorati in azzurro intenso, altri in verde e altri sono incolori. I granuli colorati in azzurro intenso sono in quantità predominante sugli altri e le mie ricerche hanno condotto a riconoscere in loro una nuova specie mineralogica che verrò ora descrivendo e per la quale propongo il nome di *cuprorivaite*.

L'analisi qualitativa ha rivelato la presenza, fra i cationi, principalmente del rame, del calcio, del sodio unitamente a piccole quantità di potassio, di alluminio, di ferro; fra gli anioni si trova soprattutto il silicico con poco carbonico e solforico.

Per mezzo della bilancia di Westphal, con il metodo della sospensione, facendo uso di bromoformio successivamente diluito con toluolo, ho determinato i pesi specifici dei granuli diversamente colorati scelti accuratamente al microscopio fra i più omogenei. Infatti, benchè il minerale anche se polverizzato finemente, si mostri costituito in massima parte ancora da frammenti azzurri intimamente uniti agli incolori,

(1) Fu affidato per le ricerche al prof. Carobbi dal prof. Tito Benvoglio. Colgo l'occasione per porgere i miei più vivi ringraziamenti tanto al prof. Benvoglio che volle gentilmente regalare un sì interessante e prezioso esemplare, quanto al prof. Carobbi per averlo a me concesso in studio e per essermi stato prodigo di utili consigli durante le ricerche.

è però possibile trovare qualche granulo puro, tanto incolore che azzurro, sul quale è possibile fare determinazioni di peso specifico. Per i granuli azzurri ho ottenuto: $D_{20^\circ} = 2,866$, per gli incolori: $D_{20^\circ} = 2,640$. Per i verdi non è possibile avere pezzetti omogenei. Per alcuni granuli quasi puri sono stati ottenuti i seguenti valori:

$$D_{20^\circ} = 2,517; 2,539; 2,546; 2,552.$$

Ho fissato soprattutto la mia attenzione sui pezzetti azzurri che risultano costituiti da un silicato di rame e calcio. Al microscopio non si osservano mai cristalli ben formati, quindi non è possibile fare misure nemmeno di angoli piani; si vedono generalmente, o grossi frammenti apparentemente informi, di cristalli, o aggregati cristallini a fasci o a covoni di individui aghiformi; spesso non si hanno che ammassi di diversi individui mescolati intimamente col minerale incolore. Molti pezzi sembrano anche monorifrangenti e con aspetto vetroso, il che fa pensare che il minerale abbia avuto origine per devetrificazione di una massa vetroso, cosa non improbabile trattandosi di un minerale vesuviano. Anzi la presenza di cristalli piccolissimi, compenetrati l'uno nell'altro, senza superfici esterne ben definite, convalida tale ipotesi. È visibile nei frammenti non aghiformi una nettissima sfaldatura: infatti la maggior parte dei pezzetti azzurri è costituita da laminette di sfaldatura che presentano bassissima birifrangenza tanto da parere, ad un osservatore superficiale, monorifrangenti; le osservazioni a nicol incrociati ed a luce convergente mettono però in evidenza che si tratta di sezioni dalle quali esce una bisettrice acuta. È infatti riscontrabile l'esistenza di un piccolo angolo degli assi ottici, non tanto piccolo però da ritenere che sia dovuto ad una anomalia ottica simile a quella che si riscontra in molti minerali uniassici che hanno subito forti tensioni; è possibile anche trovare qualche sezione fortemente birifrangente da cui esce normalmente o una bisettrice ottusa o una normale ottica. I cristalli sono otticamente negativi. È stato possibile determinare al microscopio col metodo dell'immersione, facendo uso di miscugli di essenze di lavanda e di

cannella o di bromonaftalina e toluolo, due degli indici principali di rifrazione. Si trova per $\lambda = 589 \text{ m}\mu$ (1).

$$\begin{aligned}\alpha &= 1,589 \\ \beta &= 1,627.\end{aligned}$$

Per mezzo di un oculare micrometrico e di una lamina di mica ad angolo noto ho misurato sulle figure di interferenza l'angolo degli assi ottici; ho trovato:

$$2V_{\alpha} = 13^{\circ} 14'.$$

Il valore di γ è vicinissimo a quello di β ; non è stato però possibile determinarlo con esattezza. Si può calcolarlo dall'angolo degli A. O. con i valori di α e β ; si ottiene:

$$\gamma = 1,6275.$$

Si possono allora ricavare le birifrangenze principali:

$$\begin{aligned}\gamma - \alpha &= 0,0385 \\ \gamma - \beta &= 0,0005 \\ \beta - \alpha &= 0,0380.\end{aligned}$$

Si nota anche un forte pleocroismo:

$$\begin{aligned}\alpha &= \text{giallognolo} \\ \beta &= \text{azzurro} \\ \gamma &= \text{azzurro}.\end{aligned}$$

Si vedono pure dei geminati per i quali, però, non è possibile stabilire le leggi di geminazione mancando assolutamente qualsiasi riferimento a forme semplici cristallografiche; si può solo dire che il piano di geminazione è parallelo a β .

L'esame ottico dei pezzetti incolori che costituiscono la maggior impurezza frammista al minerale azzurro, che ho ora descritto, mi ha portato al riconoscimento del quarzo. Si tratta infatti di cristallini con bassa birifrangenza, unias-

(1) Filtro Lifa n. 395.

sici, otticamente positivi, con estinzione ondulata; gli indici di rifrazione principali:

$$\omega = 1,544$$

$$\epsilon = 1,552$$

determinati, al solito, col metodo dell'immersione per mezzo di lavanda e cannella, sono anch'essi concordanti con quelli del quarzo; e così pure il peso specifico ($D_{20} = 2,64$) precedentemente determinato.

Ho anche eseguito alcuni fotogrammi col metodo di Debye; confrontandoli con quelli di polvere di quarzo si è avuta la conferma ulteriore dell'identità del costituente bianco. Il minerale azzurro è completamente trasparente ai raggi X e non è stata quindi possibile alcuna determinazione (1).

Da queste considerazioni risulta evidente che si è in presenza di un silicato mescolato intimamente con quarzo. Per passare al suo riconoscimento chimico ed alla determinazione della sua formola si renderebbe quindi necessaria, prima dell'analisi quantitativa, una completa separazione del quarzo, la qual cosa però non è di facile attuazione trattandosi, come si è visto, di un miscuglio molto intimo.

Si è tentato innanzi tutto di ottenere un arricchimento del silicato rispetto al quarzo ed alle altre impurezze facendo un frazionamento per mezzo dei liquidi pesanti (si è usato tetrabromuro di acetilene opportunamente diluito con toluolo in modo da avere un miscuglio con peso specifico 2,7). In tal modo si elimina buona parte del quarzo, una parte però non piccola è trascinata a fondo con i pezzetti di silicato ai quali è intimamente frammisto. Si è cercato allora di purificare ulteriormente il minerale ripulendo e scegliendo, con l'aiuto della lente, ogni singolo pezzetto; ciononostante non si è potuto raggiungere un grado di purezza molto elevato giacchè anche i pezzetti più minuti che sembrano esternamente omogenei risultano internamente ancora frammisti a quarzo. È quindi assolutamente

(1) Ringrazio il prof. Caglioti che volle gentilmente ospitarmi nel suo istituto per eseguire tali ricerche e il prof. Baroni che volle guidarmi nell'esecuzione di esse.

impossibile una separazione meccanica che porti al silicato puro e si rende necessario tentare la determinazione della silice libera e combinata con mezzi chimici.

È stata allora eseguita una prima analisi totale sul campione frazionato usando i comuni metodi analitici: su di una parte finemente polverizzata e pesata è stata fatta la fusione con carbonato sodico, indi sono stati successivamente determinati la silice, il ferro, l'alluminio, il rame ed il calcio. Su di una seconda porzione sono stati determinati gli alcali col metodo di Laurence-Smith (1) e l' SO_3 . Su di un terzo campione è stato dosato l'acido carbonico per eliminazione di CO_2 con H_2SO_4 in apposito apparecchio.

L'acqua è stata determinata col metodo di Penfield al color rosso giacchè si potè dimostrare che essa si elimina tutta al disopra di 180°C .

I risultati ottenuti sono i seguenti:

SiO_2	=	64,44
SO_3	=	1,08
CO_2	=	1,18
Fe_2O_3	=	0,39
Al_2O_3	=	2,12
CuO	=	12,09
CaO	=	12,19
K_2O	=	1,06
Na_2O	=	2,52
$\text{H}_2\text{O} + 180$	=	2,59
		99,66

Per arrivare alla formula del silicato era però necessario conoscere la quantità di SiO_2 presente allo stato di quarzo. Si pensò innanzi tutto di calcolarla per mezzo del tavolino integratore, ma l'uso di tale apparecchio nel nostro caso è impossibile giacchè il materiale usato non è costituito da una massa compatta sulla quale sia possibile fare la se-

(1) TREADWELL, *Trattato di Chimica analitica*, vol. II (1924), pag. 524.

zione sottile, ma, come si è visto, da granuli frazionati e scelti nel materiale iniziale frantumato. D'altra parte, anche eseguendo un'analisi sul materiale iniziale intatto, non si riesce ugualmente ad ottenere una sezione che risponda alle nostre esigenze perchè si è in presenza di una massa facilmente sgretolabile, costituita da elementi di diversa durezza mal cementati fra loro, dalla quale i granuli di quarzo, più duri, durante il sezionamento e la smerigliatura sfuggono rendendo la sezione non più corrispondente alla composizione del materiale in esame. Si credette opportuno allora di fare una prima determinazione approssimata al microscopio su di un preparato in balsamo della sostanza analizzata, granulata finemente, contando i granelli di quarzo e del silicato facendo uso di un oculare quadrettato. Come media di varie determinazioni si calcola: quarzo 13 %. Detraendo tale quantità di SiO_2 dall'analisi sopra citata e riportando a 100 si ha:

	%	R. M.			
SiO_2	59,36	0,9884	0,0465	0,9884	1,92
SO_3	1,25	0,0156			
CO_2	1,36	0,0309			
$\frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3$	0,45	0,0084			
$\frac{1}{3} \text{Al}_2\text{O}_3$	2,45	0,0720	0,5665 — 0,0465 =	0,5200	1,00
CuO	13,95	0,1753			
CaO	14,07	0,2509			
K_2O	1,22	0,0130			
Na_2O	2,91	0,0469			
$\text{H}_2\text{O} + 180$	2,98	0,1654			
	100,00				

Calcolando i rapporti molecolari, e detraendo dalla somma dei cationi le quantità di essi che competono agli acidi solforico e carbonico riscontrati al microscopio rispettivamente sotto forma di gesso e di carbonato di calcio, si trova che la somma degli ossidi sta con la silice nel rapporto 1 : 2.

Avendo però fatto uso, per la determinazione del quarzo mescolato al minerale, di un metodo non preciso e scientificamente non esatto, sarebbe arbitrario ed errato volere dedurre la formula del silicato da questi dati analitici. Si tentò

allora la determinazione del quarzo per via chimica. È noto però quante difficoltà s'incontrino quando si voglia separare per via chimica la silice combinata dalla silice libera, specialmente quando si tratti di un silicato, come il nostro, ad alta percentuale di SiO_2 , inattaccabile da quasi tutti gli agenti chimici e molto vicino per le sue proprietà al quarzo.

Si cercò una sostanza che fosse capace di attaccare e di sciogliere il silicato lasciando inalterato il quarzo il quale sarebbe stato, in tal modo, separato e pesato. Si provarono vari reagenti con esito incerto (1). È possibile un attacco completo solo se si opera la fusione con Na_2CO_3 , o se si tratta con acido fluoridrico e solforico; in questi casi però, come è noto, si dissolve anche il quarzo. Fu però osservato che una soluzione molto diluita di HF a caldo dissolveva facilmente in poco tempo il silicato lasciando parzialmente inalterato il quarzo. Si sa infatti come il quarzo sia, delle varie modificazioni polimorfe della silice, quella più resistente all'HF; si trova, nella letteratura (2), ad esempio, che l'HF all'1% non attacca il quarzo che in quantità trascurabile. Parve questa la miglior via da seguire benchè certamente anch'essa non esattissima. Si cercò allora la concentrazione minima di HF necessaria per attaccare il silicato in esame. Si trovò che occorreano soluzioni a circa il 6% di HF. Naturalmente ad una simile concentrazione si attacca anche una quantità non indifferente di quarzo. Si pensò allora di fare, contemporaneamente alla prova sul silicato, anche una prova in bianco su quarzo naturale puro mettendosi nelle stesse condizioni di concentrazione, granulazione, temperatura e tempo per determinare e tener conto delle perdite in quarzo che si hanno attaccando il miscuglio.

(1) Furono provati, fra gli altri, anche i reattivi organici anch'essi però con esito negativo. È infatti possibile la separazione e la determinazione della silice libera e dei vari silicati di calcio che costituiscono i cementi, attaccandoli e solubilizzandoli con reagenti organici come l'ortonitrofenolo, l'acido propionico in soluzione di alcool amilico, l'acetato ammonico in alcool amilico ed altri. (Cfr.: Dott. W. JANDER e Dott. E. HOFFMANN, *Determinazione quantitativa del CaO , $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ rispettivamente mescolati*. «Zeit. f. angew. Chemie», 1933, pag. 7.

(2) PASCAL. *Traité de chimie minérale*. volume V, pag. 468.

Queste determinazioni furono fatte su di un nuovo campione sul quale fu eseguita pure una seconda analisi completa. Tale campione fu ottenuto lavando a lungo il materiale iniziale, polverizzato, con una soluzione molto diluita di acido acetico che lascia inalterati il silicato ed il quarzo e toglie completamente i carbonati ed i solfati che con essi sono mescolati. Furono eliminate anche le parti più leggere, costituite, come si vide già nella determinazione dei pesi specifici, dalla sostanza verde, asportando dalla sospensione la sola frazione più pesante. Il materiale che così si ottiene osservato al microscopio risulta costituito essenzialmente dal silicato di rame e dal quarzo che vi è intimamente frammisto.

L'analisi completa è stata condotta come la precedente; i risultati ottenuti sono i seguenti:

SiO ₂	=	74,94
Fe ₂ O ₃	=	0,23
Al ₂ O ₃	=	1,97
CuO	=	10,82
CaO	=	7,99
K ₂ O	=	0,67
Na ₂ O	=	1,70
H ₂ O	=	1,62
		99,94

Fu poi determinata la silice libera operando, come fu detto sopra con HF al 6 %. Un campione ben polverizzato venne attaccato in capsula di platino; dopo venti minuti al fondo si notava un residuo bianco, prodotto dell'attacco del minerale, misto a quarzo e ad un po' di fluoruro di calcio. Tale residuo venne filtrato e trattato in capsula per 15 minuti con una soluzione di Na₂CO₃ al 5 % che, come è noto (1), discioglie la silice idrata e lascia inalterato il quarzo.

(1) Cfr. *Separazione dell'acido silicico solubile dall'acido silicico insolubile* secondo LUNGE e MILLBERG in TREADWELL. *Trattato di chimica analitica*. III edizione Italiana, vol. II, pag. 537 e «Zeit. f. angew. Chemie», 1897, pag. 393-425.

Si filtrava di nuovo il residuo costituito ora solo da quarzo e dalle piccole quantità di CaF_2 , e si pesava. Per determinare il CaF_2 si eliminava il quarzo con HF e H_2SO_4 e si pesava il CaSO_4 residuo. Contemporaneamente si eseguivano le stesse operazioni nelle medesime condizioni di tempo, temperatura e concentrazione su un ugual peso di quarzo puro. Fu così possibile conoscere la percentuale di quarzo che viene attaccata insieme al silicato e che va aggiunta al valore già trovato. La media di 5 determinazioni dette: quarzo = 33,26 %. Detraendo allora nell'analisi precedente tale quantità dal valore totale di SiO_2 e riportando a 100 si ha:

SiO_2	= 62,51
Al_2O_3	= 2,95
Fe_2O_3	= 0,34
CuO	= 16,23
CaO	= 11,98
Na_2O	= 2,55
K_2O	= 1,00
H_2O	= 2,43
	99,99

Passando ora ai rapporti atomici e calcolando, come già fu fatto per i pirosseni e gli anfiboli da Machatschki (1) da Holzner (2), da Warren e Biscoe (3) e da altri, sulla base di 16 atomi esclusa l'acqua e sulla base $(\text{O}, \text{OH}) = 10$ ed ammettendo poi che sia possibile (per spiegare la presenza di Al) una sostituzione CuSi con Al_2 , come si verifica fra MgSi e Al_2 si ha:

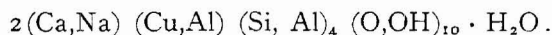
(1) « Z. Krist. », 71, 219 (1929).

(2) « Z. Krist. », 87, 1 (1934).

(3) « Z. Krist. », 80, 931, (1931).

R. A.	R. A. a base 16 (senza H ₂ O)	Numero di atomi a base (O,OH) = 10		
Si = 1,0408	3,903	3,85	3,85	4,00
Al = 0,0578	0,217	0,22	0,15	
			0,07	
Fe = 0,0042	0,016	0,01	0,01	2,00
Cu = 0,2039	0,764	0,75	0,75	
Ca = 0,2136	0,800	0,79	0,79	
Na = 0,0822	0,308	0,30	0,30	
K = 0,0212	0,079	0,08	0,08	
O = 2,6438	9,914	9,54	9,54	10,00
		16,001 OH = 0,46	0,46	

Si è anche ammesso che una parte di O sia sostituita dall'ossidrile per compensare le valenze, come ormai si usa sempre fare nei silicati dove Si è sostituito da Al. Inoltre di acqua ne rimane, tolta quella che è già stata introdotta con l'OH, una quantità tale da stare con i metalli nel rapporto 2:0,48. Dobbiamo quindi ammettere l'esistenza di una molecola di acqua ogni due molecole di sale il quale, come si può facilmente dedurre dalla tabella soprastante, avrà la formula:



Non possiamo decidere se si tratta di vera acqua di cristallizzazione o se, trattandosi di un prodotto di devetrificazione, debba invece essere semplicemente considerata come acqua dispersa nei canalicoli del reticolo cristallino.

Naturalmente i due silicati di Ca e di Cu non sono presumibilmente isomorfi tra loro ma non è escluso che essi possano dare soluzioni solide in proporzione limitata come si verifica tra i metasilicati di Ca e di Mg che costituiscono i pirosseni (1); infatti essi non stanno fra loro nel rapporto 1:1.

(1) BOWEN, SCHARIER e POSNIAK. « American Journal of Sciences », serie V, vol. 26, pag. 212, 1933; BOWEN, « American Journal of Sciences », serie V, vol. 38, pag. 245, (1914); FERGUSAN e MERWIN, « Proc. Nat. Acad., Sci. U. S. A. », vol. 5, pag. 16, 1919; « American Journal of Sciences », serie IV, vol. 48, pag. 81, (1919).

Il composto $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ non si incontra nello studio del sistema binario CaO-SiO_2 ; però qui ci si trova in presenza di un composto idrato. Inoltre bisogna ricordare che Zambonini ha preparato il sale $(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Si}_2\text{O}_7$ corrispondente alla rivaite (1). In natura si trova poi l'okenite $\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ con una o due molecole d'acqua: ciò convalida la nostra formula.

Il minerale qui studiato può essere classificato accanto alla rivaite e alla litidionite.

La rivaite, rinvenuta da Zambonini nel lapillo sotto forma di un nodulo irregolare costituito da ciuffi di fibre, ha la formula $(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Si}_2\text{O}_7$ (contiene anche il 0,38 % di CoO). A. Lacroix la ritenne identica alla réaumurite (2) e propose di far passare il nome di rivaite in sinonimia.

Carobbi, in occasione di ricerche eseguite sulla litidionite e sulla neocianite di Arcangelo Scacchi ha rivendicato il nome di rivaite per il composto $(\text{Ca}, \text{Na}_2) \text{Si}_2\text{O}_7$ che Zambonini ha definito esattamente per la prima volta (3).

Il minerale da me qui descritto deve essere considerato un sale doppio fra la rivaite ed una cuprorivaite. Abbiamo però scelto quest'ultimo nome anche per ricordare nuovamente Carlo Riva « il giovane e valorosissimo mineralista e petrografo che il fato avverso ha tolto tanto presto agli studi nei quali primeggiava » (4).

Allo stesso gruppo di minerali vesuviani si avvicinano anche per l'aspetto e la composizione qualitativa la litidionite e la neocianite, le quali, però, è necessario rilevarlo, sono nettamente diverse per le proprietà ottiche, il peso specifico e la composizione quantitativa (5).

(1) *Mineralogia vesuviana*, II edizione pag. 444, (1935).

(2) A. LACROIX, « Bull. Soc. Franc. de Minér. », XXXVIII, (1915-16).

(3) G. CAROBBI, « Rend. R. Acc. Sc. Fis. Mat. di Napoli », serie III, vol. 36, 1930 (VIII).

(4) F. ZAMBONINI, « Mineralogia vesuviana », II^a ediz., pag. 443.

(5) G. CAROBBI, nel lavoro sopracitato ha trovato, per la litidionite $n_p = 1,548$ e $n_m = 1,574$, $2V_a = 56^\circ$; il peso specifico compreso fra 2,483 e 2,410. La formula chimica risultò $\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ($\text{RO} = \text{CuO}, \text{CaO}, \text{MgO}, \text{PbO}, \frac{1}{3} \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$).

*
* *

Come è già stato detto, il minerale descritto è accompagnato, oltre che dal quarzo, anche da una sostanza polverulenta bianca microcristallina che all'analisi qualitativa risultò essere costituita da CaCO_3 .

Inoltre sono presenti, in piccole quantità, cristalli bianchi con proprietà ottiche corrispondenti esattamente a quelle del gesso.

Infine fanno parte del materiale in esame anche granuli colorati in verde che sono anch'essi intimamente frammisti alla cuprorivaite e al quarzo. Costituiscono questi la parte più leggera. Non deve però trattarsi di un costituente chimico omogeneo e ben definito perchè, come si è già visto, la determinazione del peso specifico, per quanto si cerchi di eseguirla su materiale il più possibilmente puro, non conduce ad un valore fisso e ben determinato ma a valori che oscillano fra 2,517 e 2,552. Sembrerebbe trattarsi di un prodotto di alterazione della cuprorivaite; non si possono però fare deduzioni sicure perchè anche in questo caso non è possibile separare ed analizzare la sostanza pura. Infatti per decantazione con acqua del materiale iniziale polverizzato è facile separare questa parte più leggera, che, se osservata al microscopio, si mostra sempre impura per quantità più o meno grandi di quarzo. Ad ogni modo fu eseguita un'analisi su grammi 0,5 di sostanza ottenuta dalla decantazione e ulteriormente purificata scegliendo i pezzetti più omogenei coll'aiuto di una lente. I risultati ottenuti sono i seguenti:

SiO ₂	=	64,67
SO ₃	=	0,87
CO ₂	=	0,64
Fe ₂ O ₃	=	1,67
Al ₂ O ₃	=	4,77
CuO	=	5,72
CaO	=	9,78
K ₂ O	{ p. diff.	= 4,10
Na ₂ O		
H ₂ O + 180	=	7,78

100,00

Naturalmente su questa analisi non possiamo fare calcoli per giungere a stabilire la formula chimica del materiale verde perchè, come si è visto, si è in presenza di una sostanza non omogenea costituita da un miscuglio che non è possibile frazionare.

Istituto di mineralogia della R. Università di Bologna. — Giugno 1938-XVI.