

GIOVANNI D'ACHIARDI

### Ginorite, nuovo borato di calcio di Sasso Pisano.

Per la regione dei soffioni boriferi della Toscana, più volte si è accennato nel secolo decorso alla esistenza di borati di calcio, e fu, che io mi sappia, primo il Beudant (1), nel 1832, a ricordarne uno in pellicole bianco-sporche, rinvenute sopra pietre calcari provenienti dai dintorni di Monterotondo, del quale però non fu fatta una determinazione quantitativa. Nel 1853 il Bechi (2) riscontrava, fra le incrostazioni dei lagoni, un minerale, per il quale, in seguito all'analisi da lui eseguita, dava la formula  $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , e ravvicinava all'hayesina, mentre il Dana (3), in suo onore, lo chiamava *bechilite* ed il Groth (4), nelle prime edizioni delle sue tabelle sistematiche dei minerali chiamava borocalcite di Toscana a distinguerla (per la quantità dell'acqua) dalla borocalcite di Iquique.

Il Bechi stesso, riteneva possibile l'abbondanza del borato di calcio nella regione, tanto da supporre che l'acido borico potesse derivare dalla sua scomposizione e affermava che il Durval (uno fra i proprietari, allora, di alcuni soffioni), l'avrebbe trovato abbondantemente in alcuni fori fatti a Travale (5). Può anche aggiungersi che il Meneghini (6), par-

(1) *Traité élémentaire de Minéralogie*, 2<sup>a</sup> ed., t. II, pag. 249. Paris, 1832.

(2) *Sui borati che naturalmente si incontrano nei soffioni della Toscana*. Cont. «Atti Accad. Georgofili», N. S., vol. I, pag. 128. Firenze, 1853. «Amer. Journ. Sc.», vol. XVII, pag. 129, 1854.

(3) *A System of Mineralogy*, 5<sup>a</sup> ed., pag. 597, 1868.

(4) *Tabell. Uebers. der Mineralien*, 1<sup>a</sup> ed., 1874; 2<sup>a</sup> ed., 1882.

(5) *I soffioni boraciferi di Travale*. Cont. «Atti Acc. Georgofili», N. S., vol. X, pag. 236. Firenze, 1863.

(6) *Sulla produzione dell'acido borico dei conti De Larderel*, pag. 29, Pisa, 1867.

lando della perforazione artesiana che alimentava il lagone del Boddi (nella zona di Sasso Pisano), diceva che si trovò fra la argilla e la ghiaia, a soli 17 metri di profondità dalla superficie un ammasso di acido borico e di borati di calcio e d'ammoniaca che continuò per m. 6,80.

L'esistenza e la probabile abbondanza del borato di calcio nella regione borifera toscana, non fu in seguito da nessuno contraddetta fino al 1900, quando io mettevo in dubbio l'esatta determinazione della bechilite, avendomi i campioni delle collezioni pisane, con tale nome indicati, e che avrebbero servito alle determinazioni del Bechi, dimostrato che erano mescolanze di varie cose, specialmente acido borico, gesso e larderellite (1). Anche in un nuovo esame dei suddetti campioni fatto nel 1932 (2), non arrivai a ritrovare nessun borato di calcio, ma ammisi che essi potessero contenere, oltre la larderellite, un nuovo borato di ammonio, che in precedenza era stato chiamato ammonioborite da Schaller (3), borato che dopo le mie osservazioni Hey vorrebbe dimorfo della larderellite e che avrebbe per indici di rifrazione quelli che il Larsen (4) credè di determinare per la bechilite, la quale come borato di calcio sembrando che non esista, il nome è da sopprimersi (5).

Può ricordarsi infine che il van't Hoff, parlando dei borati di calcio conosciuti pandermite, colemanite e borocalcite (bechilite), mise in dubbio l'esistenza di questa

(1) *Acido borico e borati dei soffioni e lagoni boriferi della Toscana*, «Annali Univ. Toscane», vol. XXIII, Pisa, 1900.

(2) *Considerazioni e ricerche sulla larderellite, ammonioborite e bechilite di Larderello (Pisa)*, «Periodico di Mineralogia», vol. III, n. 1, pag. 36. Roma, 1932.

(3) *The Amer. Mineral.*, vol. XVI, n. 3, pag. 114, Menasha, 1931.

(4) *The microscopic determination of nonopaque minerals*. «Bull. U. S. G. S.», n. 679, pag. 45. Washington, 1921.

(5) *Miner. Magaz.*, n. 139, pag. 146, London, 1932.

Avevo già terminato questo mio lavoro, quando è stato pubblicato un nuovo studio di SCHALLER, dal titolo: *Ammonioborite a new mineral* («The Amer. Mineralogist.», vol. 18, n. 11, pag. 480, novembre 1933) nel quale l'autore sostiene che l'ammonioborite è un nuovo minerale con composizione identica, o molto simile, alla larderellite e proprietà ottiche diverse. Mi riservo, se sarà necessario, di occuparmene, in altra occasione.

— 24 —

ultima, che a differenza delle prime due, non gli fu possibile riprodurre artificialmente (1).

\* \* \*

Così stando le cose a riguardo dell'esistenza dei borati di calcio nella regione dei soffioni, devo dire che in una gita fatta a Larderello, nel giugno del 1930, mi furono mostrati dai dottori Capon e Lenzi, alcuni campioni di un minerale bianco ritrovato al Sasso Pisano, nella zona di S. Alessandro, a circa 15 metri dalla superficie in vene, insieme a calcite, nelle arenarie eoceniche, minerale che le prove analitiche, avevano dimostrato aver composizione di borato di calcio. I risultati diversi ottenuti in varie prove, mi fecero nascere il dubbio che non sempre il materiale analizzato fosse stato scelto con cura, e l'associazione con la calcite potesse sopra tutto esser la causa delle impurità; una analisi però si presentava con grado maggiore di attendibilità e i valori qui sotto riportati, ottenuti dal GALLORI, chimico della Società boracifera,

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	63,00
CaO . . . . .	15,40
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,40
Residuo e perdite . . . . .	2,20
	-----
	100,00

per nulla corrispondenti a quelli della supposta bechilite, nè a quelli di altri borati di calcio, sicuramente determinati per altre regioni, mi facevano subito nascere il sospetto che si avesse a che fare con una specie nuova, alla quale incidentalmente accennai nel 1932 (2) e, sulla quale pub-

(1) *Zur Bildung der ozean. Salzablagerungen*, 2<sup>a</sup> parte, pag. 50. Braunschweig., 1909.

(2) *Considerazioni e ricerche sulla larderellite, ammonioborite, ecc.*, « Periodico di Mineralogia », vol. III, n. 1, pag. 42, Roma, 1932.

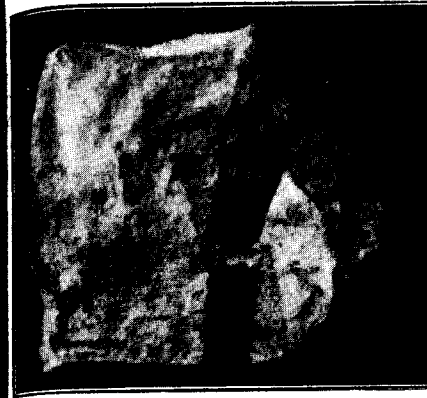


Fig. 1.

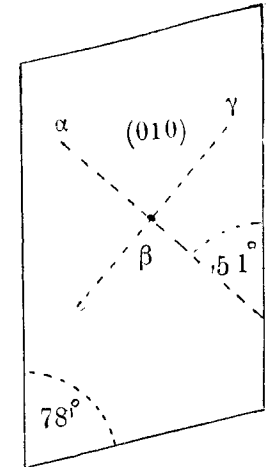


Fig. 2.

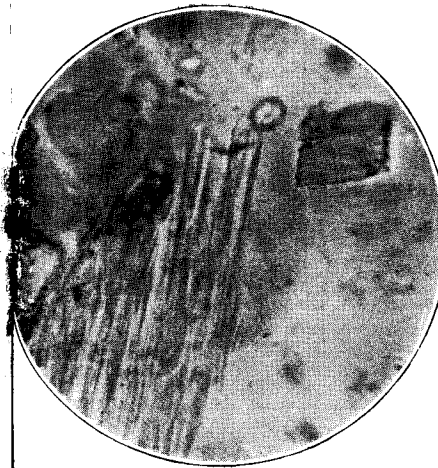


Fig. 3.

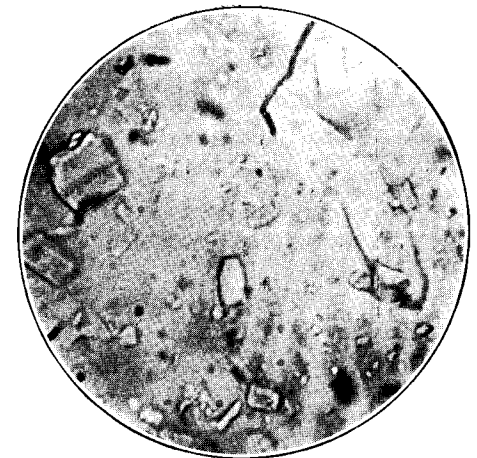


Fig. 4.

blico ora i risultati ottenuti nelle ricerche eseguite su tre campioni esistenti nell'Istituto mineralogico pisano, ai quali non mi è stato possibile aggiungerne altri, perchè sembra che altri non ne siano stati trovati, come è affermato in una lettera del dott. Lenzi del 10 agosto u. s.

\*  
\*  
\*

Il campione migliore avuto a disposizione mostra una vena bianca del minerale di circa 5 centimetri di spessore delimitata lateralmente da due esili zone di arenaria e traversata a sua volta, nel senso longitudinale, da una venula di calcite spatica, leggermente grigio-rosea, di circa 5 millimetri di larghezza che appare nella fotografia notevolmente più scura del borato (tav. III, fig. 1).

Il minerale presenta notevole compattezza, in alcuni punti soltanto è superficialmente polverulento, in altri con accenno ad una struttura assai grossolanamente fibrosa, a fibre brevi e tozze.

Un secondo campione assai piccolo, è costituito quasi esclusivamente dal minerale, includente piccole aree della roccia arenaria; un terzo è di arenaria con alcune esili incrostazioni e piccole vene del nuovo borato.

Per tutte le osservazioni e determinazioni mi sono servito specialmente del campione numero uno, dal quale è stato possibile ottenere qualche grammo di sostanza, scelta con ogni cura, onde evitare che ad essa si mescolassero frammenti di arenaria e di calcite. Su di essa fu eseguita una analisi quantitativa dal dott. Piero Rossoni, assistente dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa, il quale otteneva i seguenti risultati:

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	64,06
CaO . . . . .	16,00
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,27
CO <sub>2</sub> . . . . .	0,15
Residuo . . . . .	1,07
	-----
	100,55

Essi sono notevolmente concordanti con quelli già ottenuti a Larderello dal Gallori; il residuo dell'attacco del minerale con acido cloridrico, si mostrò essenzialmente costituito da silice (quarzo delle arenarie); la piccola quantità di anidride carbonica determinata, è da imputarsi verosimilmente a calcite, che accompagna, come si è detto, il minerale. Se si detragga il residuo, la anidride carbonica e la calce ad essa corrispondente (0,19) per la supposta presenza di calcite, e si riduca a 100 si ottengono i valori della colonna I, mentre quelli della II, sono ricavati dall'analisi del Gallori, anche per essa detratto il residuo e ridotta a 100.

	I	II	Media
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	64,62	64,42	64,52
CaO . . . . .	15,95	15,74	15,84
H <sub>2</sub> O . . . . .	19,43	19,84	19,64
	100 —	100 —	100 —

Dai valori medi ricavando i rapporti molecolari:

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,9265	3,28
CaO . . . . .	0,2825	1,00
H <sub>2</sub> O . . . . .	1,0901	3,86

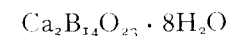
si può arrivare al calcolo di una formula partendo dai numeri 3, 1, 4; 33, 10, 39; 7, 2, 8 ottenendosi rispettivamente i valori delle colonne I, II, III:

	I	II	III
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	61,98	64,53	65,54
CaO . . . . .	16,64	15,74	15,08
H <sub>2</sub> O . . . . .	21,38	19,73	19,38
	100 —	100 —	100 —

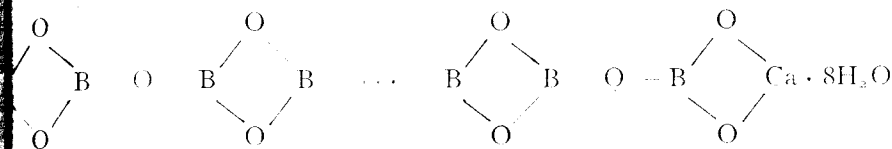
Per la semplicità dei rapporti 3B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · CaO · 4H<sub>2</sub>O rappresenta la formula che sarebbe fra tutte la preferibile, ma

i valori calcolati, salvo naturalmente per CaO, si discostano troppo da quelli trovati, onde non credo possa essere adottata; d'altra parte se la 33 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 10 CaO · 39 H<sub>2</sub>O è quella che dà, come è naturale, la migliore corrispondenza fra i valori calcolati e quelli trovati, presenta esponenti troppo elevati, la qual cosa mi fa preferire la terza, assai più semplice e con una discordanza non troppo forte fra calcolato e trovato.

In tal modo la formula di questo borato di calcio potrebbe scriversi:



e sarebbe quindi diversa da quella dei quattro borati di calcio, oggi sicuramente conosciuti, colemanite, meyerhofferrite, inyoite, pandermite ed anche da quelle date per altri, determinati come diversi da questi, ma non con sicura certezza. La composizione potrebbe considerarsi corrispondere a quella di un poliborato tetrabasico del tipo (1):



se si ritenga tutta l'acqua presente, come acqua non di costituzione, come generalmente si ammette per la massima parte dei borati, che si considerano invece come sali idrati.

Però le perdite in peso che il minerale subisce in essiccatore con acido solforico e con riscaldamento a varie temperature, potrebbero far ritenere anche che l'acqua presente non sia tutta della stessa sorte.

Difatti i risultati ottenuti dal dott. Rossoni furono i seguenti:

(1) Se le ultime vedute sulla costituzione dei silicati possano applicarsi anche ai borati (MATHATSCHKI F., *Kristalchemie der Silikate*, Geol. Förening. i Stockholm, «Förhandlingar», vol. LIV, n. 4, pag. 447, 1933), questa e la susseguente formula di struttura non avrebbero più ragione di esistere così come sono scritte.

*Perdite in essiccatore con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*

Tempo	Perdita progressiva %
Dopo 7 ore	1,61
" 22 "	2,37
" 31 "	2,46
" 46 "	2,70
" 56 "	cost.

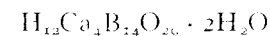
*Perdite per riscaldamento.*

Temperatura	Perdita progressiva %
100° . . . . .	3,46
150° . . . . .	4,63
200° . . . . .	5,04
250° . . . . .	10,11
300° . . . . .	12,21
350° . . . . .	14,31
400° . . . . .	16,32
450° . . . . .	17,97
500° . . . . .	18,90
550° . . . . .	19,34
600° . . . . .	19,42
650° . . . . .	Comincia a fondere

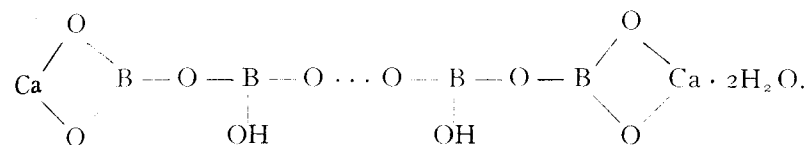
È da notarsi il salto brusco che si ha fra i 200° e i 250°, con raddoppio della perdita fino ad allora ottenuta e considerandosi quella totale (da 19,42 furono defalcate 0,15 di CO<sub>2</sub> onde il 19,27 che figura nell'analisi) corrispondente a circa il 20 % della sostanza potrebbe anche supporre che un quarto dell'acqua si trovi presente in condizioni diverse dagli altri tre quarti. Però non è da escludersi che la tanto maggiore perdita a 250° non possa essere anche in correlazione, almeno in parte, con l'ambiente diverso nel quale

le determinazioni furono fatte: una ordinaria stufa a gas da 100° a 200°, un forno elettrico da 250° in su.

Se si volesse ritenere che l'acqua che se ne va oltre i 200°, cioè quella corrispondente ai tre quarti della perdita, sia di costituzione, la formula del minerale potrebbe scriversi:



del possibile tipo di costituzione



Dal lato chimico può infine aggiungersi che questo borato, secondo le determinazioni del Gallori, è parzialmente solubile in acqua; egli avrebbe trovato che la parte disciolta conterrebbe:

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	24,50
CaO . . . . .	5,60

numeri che corrispondono a circa un terzo delle quantità totali ritrovate nell'attacco del minerale con acido cloridrico.

\*  
\*\*

Le prove di determinazione della durezza, mi fecero constatare che questa è certamente superiore a 3; infatti il minerale scalfisce la calcite, ma è a sua volta scalfito dalla fluorite, sebbene la riga da questa prodotta, non sia sempre con sicurezza osservabile; direi quindi che dur. = 3,5, cioè corrispondente a quella determinata nella coemanite, sebbene per questa, alcuni autori dieño anche 4-5. È invece superiore a quella della pandermite (3), della meyerhof-ferite (2) e della inyoite (2).

Il peso specifico fu determinato eguale a 2,09 inferiore cioè a quello della colemanite (2,39-2,43) e della pandermite (2,26-2,45), superiore a quello della inyoite (1,875) e quasi eguale a quello della meyerhofferite (2,12).

Per la determinazione dei caratteri ottici del minerale, furono fatte alcune sezioni sottili, interessanti anche la vena di calcite della quale già fu detto, e fu osservato al microscopio anche ridotto in polvere finissima.

Nelle sezioni sottili, il minerale limpido, completamente incolore, si presenta o in forme prismatiche allungate a guisa di bastoncini fra loro riuniti (tav. III, fig. 3) (1) spesso distorti, con linee di sfaldatura parallele all'allungamento, che divengono in più punti filamentose, oppure in forma minutissimamente granulare, accompagnato da piccoli cristallietti completamente opachi, in discreto numero, che si dimostrano, per il colore metallico giallo-ottone, di pirite. Presenta colori di interferenza assai alti, dal giallo, al verde, al rosso, che sono però certamente inferiori a quelli della calcite, la quale ultima è facile a distinguersi oltre che per essi, per la sua torbidezza, il forte rilievo e le abbondanti linee di sfaldatura romboedrica. In vari punti nella massa del minerale si constata la presenza di lamine di esso con accenno a contorno idiomorfo a losanga più o meno allungata; lamine che con maggior facilità ed abbondanza si riscontrano nella polvere del minerale (tav. III, fig. 4); in alcune fu possibile determinare un angolo acuto di 78°-80° (tav. III, fig. 2).

Le lamine che si presentano come bastoncini allungati, solcati da linee parallele all'allungamento di segno ottico  $\pm$ , danno una figura di interferenza biassica, spesso centrata, con dispersione inclinata, come nel sistema monoclino. La misura dell'angolo degli assi ottici (su  $\gamma$ ) dette un medio valore  $2V = 42^\circ \pm 2$  e quindi segno ottico  $+$ . Quelle a losanga possono ritenersi come lamine di sfaldatura perpendicolari a queste allungate, avendo  $\beta$  perfettamente normale ad esse e contenendo nel loro piano  $\alpha$  e  $\gamma$ , ed  $\alpha$  fa con i lati lunghi della losanga (010) un angolo di circa 51° (tav. III, fig. 2). Questo orientamento conferma la cristallizzazione mono-

(1) Ingrandimento fig. 3 e 4 diam. 300.

clina, alla quale già conduceva l'esame della figura di interferenza. La determinazione degli indici di rifrazione con il confronto con essenze a indice noto (mescolanze di lavanda e cannella) dette:

$$\begin{aligned} \alpha &= 1,517 \\ \beta &= 1,524 \text{ - calc.} \\ \gamma &= 1,577 \end{aligned}$$

e quindi  $\gamma - \alpha = 0,060$ .

I valori ottenuti sono posti a confronto con quelli degli altri borati di calcio conosciuti, nella seguente tabella:

	Min. nuovo	Colemanite	Pandermite	Meyerhofferite	Inyoite
Sist. crist.	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$\alpha$	1,517	1,5823	1,578	1,500	1,495
$\beta$	1,524	1,5881	1,591	1,535	1,500
$\gamma$	1,577	1,6098	1,594	1,560	1,520
$2V$	$42^\circ \pm 2^\circ$	$53^\circ,9$	$32^\circ \pm 2^\circ$		

\* \* \*

Le indagini per ricercare quale possa essere stata la più probabile origine di questo borato di calcio, mettono in evidenza due fatti che sembrano fra loro in contrasto. Da una parte abbiamo il ritrovamento eccezionale di esso in una regione ove abbondano le rocce calcari, e nella unica località nella quale fu ritrovato, si mostra in relazione non con queste, ma con delle arenarie; dall'altra abbiamo che il campione migliore posseduto ce lo mostra traversato da una vena di calcite, torbiccia per alterazione sofferta, come risulta dalla osservazione al microscopio che ci svela aree a linee di sfaldatura romboedrica caratteristica e con rilievo e colori di interferenza propri del nuovo minerale.

Il primo fatto ci dimostra, se ve ne era bisogno, che il borato non si è formato per trasformazione in posto di rocce calcari, preesistenti; il secondo potrebbe farci ritenere, borato e calcite della vena formati indipendentemente dalle rocce che li contengono, forse per trasporto allo stato di vaporiz-

zazione delle soluzioni dei sali adatti alla loro formazione, per deposizioni, precedute o no da reazioni, e che già formati e la calcite e il borato che la contiene, possa essersi continuata ancora per un po' di tempo l'azione dell'acido del boro presente (quale?) sulla calcite depostasi.

Potrebbe anche pensarsi che tutto il borato della vena sia derivato da calcite, della quale la vena esistente sarebbe il residuo di quella primitiva molto maggiore, ma in questo caso dovremmo forse ammettere, ciò che non mi sembrerebbe logico, una origine diversa per il borato in vena, e per quello in croste sull'arenaria.

\*  
\* \*

Il minerale di Sasso Pisano da me studiato è da ritenersi un borato di calcio nuovo non solo per la regione, ma anche come specie mineralogica; i suoi caratteri non corrispondendo a quelli di nessuno dei borati fino ad ora conosciuti. Dovendo scegliere un nome con il quale indicarlo, ritengo giusto rivolgere il pensiero a quello di S. E. il Senatore Principe Piero Ginori-Conti, l'artefice massimo del progresso dell'industria borifera in Italia, e quindi propongo di chiamarlo *ginorite*; nome che andrà a tenere degna compagnia all'altro di *larderellite*, che in onore di Francesco De Larderel fu dato dal Bechi (1) nel 1854 al borato di ammonio scoperto dal Mascagni (2) e citato dal Santi nei suoi *Viaggi per la Toscana* (3).

(1) Mem. cit.

(2) *Dei lagoni del Senese e del Volterrano, commentario di* PAOLO MASCAGNI *al signor* FRANCESCO CALURI, *professore nella R. Università di Siena*. Siena, 1779.

*Sopra al sale sedativo di Hombergio o sia acido boracico che si trova ai lagoni del Volterrano e del Senese e sopra diversi borati che pur ivi si trovano. Commentario I.* «Atti Soc. ital.», vol. VIII, parte 2ª, 1799.

(3) *Terzo viaggio per le due provincie senesi*. Pisa, 1806.

*Istituto di Mineralogia della R. Università. Pisa, 2 dicembre 1933-XII.*

MASSIMO FENOGLIO

### Sulla struttura cristallina della Zaratite. (1)

La zaratite è senza dubbio un minerale pochissimo conosciuto dal punto di vista morfologico. Infatti le scarsissime notizie, che possedevamo a tutt'oggi sulla zaratite, non erano neanche tali da permetterci di affermare con sicurezza se si trattasse di un minerale cristallino oppure amorfo come altri opinava.

Beck (2) afferma che la zaratite di Ufa all'esame in luce polarizzata appare in aggregati cristallini, mentre quella di Orenburger ha aspetto terroso.

Cohen (3) e Slavik (4) avrebbero osservato una debole birifrangenza rispettivamente nella zaratite delle meteoriti di Werschne Dnieprowsk e in quella del giacimento di Kladno.

Larsen (5) invece notò che la zaratite di Lancaster Co. (Texas) è amorfa ed isotropa ( $n = 1.56-1.61$ ), ed a risultati analoghi arrivò recentemente il Pelloux (6), che studiò la zaratite di Lilaz (Cogne), trovandola colloidale ed isotropa ( $n = 1.56$ ).

Queste per sommi capi sono le notizie acquisite a tutt'oggi sulla zaratite, e sono più che sufficienti per dare un'idea

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Torino.

(2) BECK W. W., «Ver. russ. min. Ges.», 1890, pag. 310.

(3) COHEN E., «Mitt. natur. Ver. Neu-Vorpommern und Rügen», 35, 1-4, 1903.

(4) SLAVIK F., «Neues Jahrbuch für min., Geol.» ecc. II Bd, 1926, pag. 336.

(5) LARSEN E. S., «U. S. Geol. Surv.», Bull. 679, 1921, pagg. 158, 174 e 175.

(6) PELLOUX A., «Periodico di Mineralogia», n. 1, 1931, pag. 44.