

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXIX.

1922

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1922

Mineralogia. — *Ardennite di Ceres, in val d'Ala (Piemonte)* (1). Nota preliminare del Corrisp. FERRUCCIO ZAMBONINI.

Già da qualche tempo, io ho trovato nei dintorni di Ceres, nei filoncelli quarzosi che attraversano gli gneiss minuti ed i micascisti, della piemontite abbondante e bellissima, non inferiore, in certi campioni, per bellezza, a quella classica di St. Marcel, in valle d'Aosta. La piemontite è accompagnata da altri minerali di manganese: rara è, però, la rodonite, parzialmente alterata, della quale non ho rinvenuto che un grosso nodulo. Vari altri minerali si associano alla piemontite, ma non intendo di farne parola ora, ripromettendomi di trattarne presto in una Memoria dedicata all'interessante giacimento.

Desidero, col presente scritto, puramente preliminare, di far conoscere brevemente l'esistenza nel giacimento di Ceres in questione, di un minerale, l'ardennite, non trovato finora in Italia, e del quale, anzi, almeno per quanto io so, non è noto che un solo giacimento, quello di Salm Chateau, presso Ottrez, nelle Ardenne belghe.

L'ardennite si rinviene, nella nuova località, intimamente associata alla piemontite, sotto forma di aggregati fibrosi o bacillari, che possono raggiungere anche 5-6 cm. di lunghezza. Non di rado questi aggregati sono contorti o ripiegati. Alle volte essi sono inquinati soltanto dal quarzo e da minutissimi granuletti o tavolette cristalline di un minerale trigonale, di colore grigio-ferro, con splendore metallico, che è molto probabilmente, ematite. Frequenti anche sono, però, i casi, nei quali i fascetti di ardennite si mostrano commisti a quelli di piemontite, formando nella quarzite delle strette zonature, alternate, costituite prevalentemente dall'uno o dall'altro dei due minerali, ovvero degli esili straterelli, nei quali piemontite ed ardennite sono confusamente intrecciate e commiste.

Nelle Ardenne, l'ardennite è accompagnata, nelle vene di quarzo attraversanti gli scisti paleozoici di quella formazione, da pirolusite e da albite: l'associazione con la piemontite, osservata nel giacimento di Ceres, rappresenta, perciò, una novità.

L'ardennite di Ceres è di colore bruno di colofonia più o meno cupo, corrispondente a quello di alcune delle varietà delle Ardenne. Non ho, finora almeno, osservato la varietà di colore giallo più o meno volgente all'aran-

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

ciato, che è frequente nelle Ardenne. Lo splendore è vitreo un po' grasso: in alcuni campioni più finamente fibrosi diventa un poco setaceo.

Dato il modo di presentarsi dell'ardennite di Ceres, non ho potuto rinvenire cristalli nitidi, ben conformati. È abbastanza facile trovare dei frammenti, con delle faccie di $\{010\}$, di $\{100\}$ e di $\{110\}$. Una sola volta ho osservato un cristallino terminato parzialmente ad un'estremità dell'asse c : si tratta di un piccolo cristallino tabulare secondo $\{010\}$, che presentava la combinazione $\{010\} \{100\} \{110\} \{101\}$. Qua e là nel quarzo ho veduto qualche cristallino distinto, ma sempre con faccie soltanto della zona $[001]$. Rompendo le masserelle fibrose, si isolano, talvolta, delle laminette appiattite parallelamente a $\{100\}$, precisamente come avviene, secondo Lacroix ⁽¹⁾, nel minerale tipico delle Ardenne. Non di rado, però, l'appiattimento è solo apparente, e dovuto a combinazione oscillatoria di molti cristalli.

Le poche misure eseguite, puramente approssimative del resto, si accordano bene con i valori calcolati da vom Rath:

(100):(110) = 25° 17' mis.	25° 0' calc.
(110):($\bar{1}10$) 129 57 "	130 0 "
(100):(101) 56 ca "	56 5 "
(010):(101) 89 50 "	90 0 "

La sfaldatura è facile secondo $\{010\}$: si osserva anche nitida la separazione parallelamente a $\{001\}$, già notata nei cristalli delle Ardenne. A causa di questa separazione, i frammenti che si ottengono frantumando le masserelle di ardennite di Ceres sono spesso limitati da $\{010\}$ e da $\{001\}$, ed allungati secondo l'asse a .

Le proprietà ottiche corrispondono a quelle già fatte conoscere per il minerale delle Ardenne da Des Cloizeaux e da Lacroix.

Il piano degli assi ottici è parallelo a $\{100\}$: la bisettrice acuta, positiva, è perpendicolare a $\{010\}$. La dispersione è forte, $\rho > \nu$.

Non ho potuto, finora, preparare una sezione parallela a (010) abbastanza trasparente e, nello stesso tempo, sufficientemente spessa, per misurare esattamente $2E$: i valori approssimativi che ho ottenuto fino ad oggi sono assai prossimi a quelli trovati da Des Cloizeaux. Il pleocroismo è forte:

n_g = giallo pallidissimo, alquanto verdastro n_m e n_p = giallo d'oro chiaro nelle lamine molto sottili;

n_g = giallo verdastro n_m e n_p = bruno rossiccio in quelle più spesse ⁽²⁾.

⁽¹⁾ *Minéralogie de la France et de ses Colonies*, I, 125.

⁽²⁾ Come ha notato Lacroix nell'ardennite del Belgio, la differenza fra i colori nelle direzioni di n_m e di n_p è molto piccola. Nell'ardennite di Ceres è pure tenue, però, nettamente percepibile e, precisamente, l'assorbimento nella direzione di n_p è un po' più forte che in quella di n_m .

L'analisi chimica dell'ardennite di Ceres fu eseguita su materiale purificato ripetutamente e con gran cura, mediante lo joduro di metilene. La separazione totale del quarzo riesce, però, difficile, anche operando su polvere sempre più fina. In ogni trattamento, io ho sempre preso soltanto la porzione che precipitava immediatamente, con grande velocità, al fondo del separatore, trascurando quella che si depositava più lentamente. Ad onta di queste cure, l'analisi ha dato un lievissimo eccesso di biossido di silicio, che dipende, molto probabilmente, da quarzo che non si è riusciti a separare perfettamente. È noto che, quando si ha a che fare con inclusioni minutissime, la separazione con i liquidi pesanti non riesce. Così, per esempio, Penfield e Pratt⁽¹⁾ non poterono separare completamente il quarzo dalla staurolite.

L'analisi dell'ardennite di Ceres fu eseguita fondendo la polvere del minerale con carbonato e nitrato di sodio.

La massa fusa venne trattata con acqua, e l'estratto acquoso, intensamente verde, decolorato con acqua ossigenata pura. Il residuo insolubile in acqua fu nuovamente fuso con carbonato e nitrato di sodio, in modo da essere certi che l'arsenico ed il vanadio fossero stati completamente asportati.

Dai due estratti acquosi riuniti fu separato il silicio, mediante evaporazione a secco con HCl. Come si verifica di solito nei silicati che contengono meno di 40 % di SiO₂, la quantità di silicio passata nella soluzione fu scarsa. Eliminato il silicio, si precipitò l'arsenico con idrogeno solforato, e lo si dosò, poi, allo stato di piroarseniato di magnesio. Dopo scacciato l'acido solfidrico, venne precipitato l'alluminio con ammoniacca. La precipitazione fu ripetuta tre volte, perchè, come hanno già notato Bettendorff⁽²⁾ e Prandtl⁽³⁾, l'idrato di alluminio precipitato è sempre vanadinifero. Nell'ossido di alluminio da me ottenuto, mediante l'acqua ossigenata fu possibile svelare ancora la presenza di tracce di vanadio, che furono determinate colorimetricamente. L'ossido di alluminio conteneva anche alquanto fosforo, che fu precipitato allo stato di fosfomolibdato ammonico, usando la soluzione concentrata di molibdato ammonico proposta da Al. Gressly⁽⁴⁾. Nel liquido dal quale si era separato l'alluminio, e che fu tirato a secco con acido nitrico, in modo da avere il vanadio certamente sotto forma pentavalente, questo elemento fu dosato colorimetricamente prima, e, poi, col cupferron, seguendo le indicazioni di W. A. Turner⁽⁵⁾.

⁽¹⁾ *Ueber die chemische Zusammensetzung des Stauroliths*, ecc. Zeitsch. für Kryst. 1894, XXIII, 64.

⁽²⁾ *Ueber den Ardennit und über eine Methode zur Scheidung der Vanadinsäure von Thonerde und Eisenoxyd*. Pogg. Ann. 1877, CLX, 126.

⁽³⁾ *Ueber den Ardennit*. Zeitsch. für Kryst. 1905, XL, 392.

⁽⁴⁾ Treadwell, *kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, II, 202.

⁽⁵⁾ Amer. Journ. Sc. 1914 [4], XLI, 339.

La parte insolubile in acqua del prodotto della fusione del minerale con carbonato e nitrato sodico fu analizzata con i soliti metodi.

Mi è sorto il dubbio che, nel separare il silicio dall'estratto acquoso acidificato con HCl (metodo usato, fra gli altri, dal Prandtl), si potesse avere una perdita di arsenico. Ho, perciò, ripetuto la determinazione, acidificando *a freddo* con HCl la soluzione acquosa, il che avvenne senza che si separasse silice, e precipitando senz'altro l'arsenico con l'idrogeno solforato.

Si ottenne, così operando, una quantità di piroarseniato di magnesio un poco superiore a quella ottenuta prima.

L'analisi completa ha dato i seguenti risultati:

		Rapp. mol.	
SiO ₂	29,53	0,490	2,06
As ₂ O ₅	10,30	0,045	} 0,047
P ₂ O ₅	0,12	0,001	
V ₂ O ₅	0,25	0,001	
Al ₂ O ₃	22,40	0,219	} 0,238
Fe ₂ O ₃	3,11	0,019	
CuO	0,75	0,009	} 0,477
CaO	5,61	0,101	
SrO, BaO (¹)	tr.		
MnO	18,76	0,264	} 2,00
NiO	0,04	0,001	
MgO	4,03	0,100	
Na ₂ O	0,07	0,001	
K ₂ O	0,12	0,001	
H ₂ O —	0,12	—	
H ₂ O +	5,42	0,301	1,26
	100,63		

La composizione chimica dell'ardennite di Ceres corrisponde assai bene alla formula 10 SiO₂ . (As, V, P)₂O₅ . 5 (Al, Fe)₂O₃ . 10 (Mn, Mg, Ca, Cu) . 6 H₂O dell'ardennite tipica, la quale richiede che questi costituenti si trovino nel rapporto di 2:0,20:1:2:1,2.

Come è noto, l'ardennite di Salm Chateaux costituisce una serie pressochè completa di cristalli misti, composti da due termini estremi, uno poverissimo in vanadio, l'altro quasi privo di arsenico, che si possono distin-

(¹) Questi elementi furono riconosciuti allo spettroscopio.

guere con i nomi di *arsenioardennite* e di *vanadioardennite*. L'ardennite di Ceres analizzata è un'arsenioardennite, ed è, anzi, la varietà più povera in vanadio che sia stata finora analizzata. L'arsenioardennite più pura di Salm Chateau è, infatti, quella studiata da Prandtl, la quale contiene, però, 0,81% V_2O_5 .

Nelle ardenniti belghe, Bettendorff ha indicato la presenza di tracce di P_2O_5 , mentre Prandtl non ricorda affatto il fosforo, la cui presenza è assolutamente sicura nell'ardennite di Ceres. Il nichelio e i metalli alcalini non sono stati, finora, determinati nelle ardenniti belghe. Molto notevole è l'elevato tenore in calcio dell'arsenioardennite di Ceres. Nelle varietà belghe questo elemento, infatti, è stato trovato in quantità molto minori: soltanto in una delle analisi di Pisani sale a 2,98%⁽¹⁾. Interessante è anche il contenuto in rame della nostra ardennite. Nelle varietà delle Ardenne, il rame talvolta non è indicato affatto o è dato come presente in tracce. Bettendorff, in due analisi, ha trovato 0,22% e 0,17% CuO : nella sua prima analisi inesatta, Pisani dà 1,30% CuO . È probabile che allora il Pisani abbia pesato col rame anche dell'arsenico, tanto più che questo elemento gli era sfuggito. Nell'ardennite di Ceres analizzata, il rame fu dosato nel residuo insolubile in acqua del prodotto della fusione del minerale con carbonato e nitrato sodico, residuo che era assolutamente privo di arsenico. Inoltre, il precipitato ottenuto con l'idrogeno solforato dopo la separazione della silice fu trattato con solfuro sodico, e si constatò, poi, l'assenza del piombo o di altri elementi nell'ossido rameico pesato.

Bettendorff aveva osservato, nelle ardenniti da lui studiate, che il colore diventa sempre più chiaro, man mano che aumenta la quantità dell'arsenico. L'arsenioardennite di Ceres, al contrario, possiede un colore abbastanza cupo, e deve ritenersi, perciò, che la distinzione dell'arsenio dalla vanadioardennite non può farsi in base al colore. Del resto, le osservazioni di Bettendorff non hanno validità generale nemmeno per le ardenniti belghe. Infatti, l'arsenioardennite analizzata da Prandtl era di colore bruno di colofonia, come certi termini fortemente vanadiniferi.

⁽¹⁾ Nella prima analisi di Pisani è dato $CaO = 4,30\%$, ma si tratta di un'analisi inesatta, nella quale si ha 1,80% V_2O_5 e niente As_2O_3 .