

CARLO GARAVELLI

SULLA PRESENZA DI PARATACAMITE  
E DI GESSO CUPRIFERO FRA I MINERALI SECONDARI  
DEL GIACIMENTO DI CAPO CALAMITA (ISOLA D'ELBA)

**Introduzione.**

Il giacimento ferrifero di Capo Calamita, la sua geologia, le rocce ed i minerali in esso presenti, furono già da tempo oggetto di numerose ricerche da parte di geologi, petrografi e mineralogisti.

Pur tralasciando le memorie di carattere geologico o giacimentologico, inessenziali ai fini del presente lavoro, sono da ricordare gli studi di Görgey (1), Manasse (2) (3), e Millosevich (4), dedicati alla descrizione di alcuni minerali di alterazione. Un quadro di insieme dei minerali, primari e secondari, presenti nel giacimento, è poi contenuto nella classica « *Mineralogia della Toscana* » di A. D' Achiardi (5); altre informazioni contiene anche l'ampio catalogo della raccolta elbana dell'Università di Firenze (6) compilato dal Millosevich.

Minguzzi (7) (8) ha recentemente eseguito interessanti ricerche spettrografiche intorno ai costituenti minori di minerali provenienti da questa località, ed ha pure svolto alcune considerazioni circa i probabili equilibri minerogenetici che hanno presieduto alla formazione di alcuni minerali di alterazione.

Di vari problemi geochimici e minerogenetici relativi alla mineralizzazione a ferro di questa località è stato trattato in altro lavoro (9) al quale si rinvia anche per quanto concerne una più particolareggiata descrizione della zona. Nel corso delle numerose escursioni compiute, in tale occasione, nel giacimento di Capo Calamita ho pure avuto l'opportunità di raccogliere numerosi campioni di minerali secondari, alcuni dei quali mi sembrano meritevoli di studio particolare, o perchè si tratta di minerali rari e non conosciuti con sufficiente esattezza, o perchè notevole è il loro interesse geochimico. Con la presente nota mi propongo dunque di iniziare una serie di lavori onde recare qualche contributo alla co-

noscenza dei minerali di origine secondaria presenti nella zona di Capo Calamita.

La presenza di sensibili quantità di solfuri e solfosali di ferro e rame (pirite, bornite, calcopirite) tra i minerali primari di Capo Calamita, e soprattutto la loro notevole dispersione, permettono di estendere alla zona di ossidazione del giacimento in esame i risultati che Schneiderhön, in tesi generale, ha esposto in una sua classica memoria (10). In accordo con i dati di questo Autore, è ovvio ammettere che durante questo ciclo minerogenetico l'agente chimico di gran lunga più efficace sia l'acido solforico, derivato dai normali processi ossidativi dei solfuri e solfosali primari. In relazione a questo fatto, i solfati di molti metalli si trovano presenti in quantità cospicue nell'insieme dei minerali di alterazione.

Il gesso è molto diffuso nelle parti superficiali di tutti i cantieri in cui affiorano le dolomie calcaree: si trova di regola impiantato su questa roccia sotto forma di singoli individui cristallini (con dimensioni talora piuttosto notevoli), come pure di concrezioni arborescenti o di semplici incrostazioni. Anche i solfati di ferro sono abbastanza frequenti, particolarmente nei livelli inferiori del giacimento: tra di essi è caratteristico per la località il raro minerale jarosite, mentre solfati ferriferi e cupriferi di tipo diverso abbondano al cantiere Macei, là dove sbocca all'esterno una sorgente acida proveniente da una vecchia galleria di coltivazione.

Un secondo e più omogeneo gruppo di minerali secondari è dato dalle concentrazioni di ossidi manganesiferi contenenti ferro e rame (tipo « wad » e « kupferpecherz »), che abbondano nelle zone centrali del giacimento e particolarmente al cantiere di Grotta Rame, ove presentano giacitura costante fra dolomie calcaree al tetto e silici opaline al letto. Mentre le prime non sono mineralizzate in modo sensibile (9), le masse silicee sono profondamente interessate dalla mineralizzazione, con passaggi continui da ossidi friabili ed incoerenti ad opale nero di aspetto pecioso, a silice opalina varicolore. La transizione è caratterizzata da stadi continui di silicizzazione crescente, con incremento della compattezza dei minerali manganesiferi. Tra queste masse di ossidi fu rinvenuta da Millosevich (4) una singolare associazione di minerali secondari cobaltiferi (cobaltocalcite, eritrite ed asbolite), che per altro sono da considerarsi di estrema rarità. Abbondano invece in questa giacitura incrostazioni e masserelle, apparentemente amorfe, di silicati

idrati di rame del tipo della crisocolla; anche i carbonati basici di rame, malachite ed azzurrite, sono largamente rappresentati in seno a questo gruppo di minerali.

Un materiale cuprifero di aspetto nettamente diverso da quello di tutti gli altri sin qui descritti, si trova invece a formare delle incrostazioni cristalline, per altro non molto frequenti, al diretto contatto della dolomia calcarea del cantiere Grotta Rame, poco al di sotto dei ruderi di una vecchia laveria meccanica abbandonata. I minerali contenuti in queste singolari incrostazioni costituiscono appunto l'oggetto della presente nota. Tra di essi è stato possibile riscontrare, tra l'altro, la presenza del raro minerale paratacamite, fase trigonale dell'ossicloruro di rame  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ; composto del quale è ben nota la fase rombica, il minerale atacamite. Accanto alla paratacamite è stata identificata una varietà di gesso notevolmente cuprifero, di color verde smeraldo, e che presenta un certo interesse in quanto lascia sospettare la possibilità di limitate sostituzioni isomorfe fra gli ioni  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Cu}^{++}$  anche in minerali (quali appunto il gesso) nei quali esse non erano state, almeno a quanto mi risulta, descritte.

### Indagini preliminari.

I numerosi esemplari che fu possibile raccogliere sul giacimento, non mostrano variazioni sensibili nel loro aspetto esteriore e nella composizione. Il materiale si presenta in croste cristalline, di aspetto spugnoso e di caratteristico color verde ramarro. Il supporto costante di queste incrostazioni è costituito da dolomia calcarea, che di regola è piuttosto friabile a differenza del materiale cuprifero, notevolmente compatto.

Le incrostazioni appaiono subito non omogenee, anche ad una semplice ispezione visuale, benchè non sia facile riconoscere ad occhio quali altri minerali accompagnino la sostanza verde, di gran lunga predominante in tutti i campioni. Al microscopio binoculare è invece relativamente facile distinguere l'uno dall'altro i vari minerali contenuti nel miscuglio, per quanto nemmeno per questa via sia sempre possibile pervenire a delle identificazioni sicure. Attraverso una cernita laboriosa, è stato tuttavia possibile separare le varie fasi presenti. L'esiguità delle frazioni così ottenute non ha purtroppo permesso un loro studio chimico quantitativo: è sempre stato però possibile condurre, su ciascun minerale

separato, le ricerche ottiche o roentgenografiche necessarie per una sua sicura identificazione. Soltanto nel caso dei cristalli di gesso è riuscita la separazione di quantità sufficienti per l'esecuzione di analisi chimiche complete. Ciò a causa delle dimensioni relativamente grandi presentate dagli individui cristallini di questo minerale, con conseguente possibilità di procedere ad un'accurata purificazione al microscopio binoculare. Non ostante la relativa abbondanza, ciò non è stato invece possibile per il materiale cuprifero di gran lunga predominante, che si presentava in cristalli estremamente minuti, spesso zeppi di inclusioni di varia natura, e pertanto di difficilissima purificazione. Anche di questa fase ho potuto tuttavia ottenere una esigua quantità, sufficiente per le necessarie ricerche roentgenografiche e la determinazione delle costanti fisiche essenziali (densità ed indici di rifrazione).

Attraverso queste ricerche preliminari, sono stati identificati i seguenti minerali, presenti in quantità subordinata nel miscuglio naturale.

*Quarzo.* - I cristallini di quarzo sono facilmente riconoscibili al microscopio binoculare, particolarmente con forti ingrandimenti. Sono molto minuti, con dimensioni massime dell'ordine del decimo di millimetro; essi possono separarsi direttamente, ma più copiosi si ottengono dal residuo insolubile dopo attacco con acido cloridrico e ripetuti lavaggi.

Sono presenti in essi le sole facce dei romboedri, con assenza pressochè certa delle facce di prisma. Spesso i cristalli sono profondamente corrosi e tramoggiati, e sempre con gli spigoli più o meno arrotondati; di regola sono zeppi di inclusioni, e talvolta completamente opachi. Non è stato possibile accertare la presenza di geminati, almeno nei cristalli interi di maggiori dimensioni, nè si osservano fenomeni di estinzione ondulata. Gli indici di rifrazione, misurati in luce di sodio, sono in pieno accordo con quelli del quarzo

$$\omega = 1,543 \quad ; \quad \epsilon = 1,554$$

La presenza di quarzo nel miscuglio analizzato può pertanto ritenersi sicuramente accertata.

*Malachite.* - E' stato possibile separare al microscopio binoculare un certo numero di ciuffetti di aghi sottili, di regola con terminazioni distinte, riuniti in gruppi paralleli fascicolati, di color

verde intenso e trasparenza quasi perfetta. Al microscopio si nota un potere rifrangente assai elevato, con altissima birifrangenza; l'estinzione è inclinata rispetto all'allungamento ed il pleocroismo è netto, dal verde giallastro al verde intensissimo. Operando in luce di sodio, è stato determinato l'indice minore:

$$\alpha = 1,659$$

in accordo con l'analogo valore 1,655 riportato dal Winchell (11) per la malachite.

La natura del minerale è stata confermata mediante uno spettro di polvere, impiegando la radiazione  $K_{\alpha}$  del rame. Accanto ad alcune righe spurie, riferibili agli altri minerali presenti nel miscuglio, sono state riscontrate tutte le diffrazioni caratteristiche della malachite (12): di particolare intensità le righe 5,06 ; 3,70 ; 2,85 ; 2,53.

*Gesso.* - I cristalli di questo minerale possono separarsi con relativa facilità data la loro relativa abbondanza e le dimensioni dei singoli individui (fino a tre millimetri). Tutti i cristalli di questa sostanza appaiono profondamente corrosi, di modo che nessuna forma cristallina è nettamente riconoscibile, se non con misure di angoli piani sul piatto del microscopio. Il colore è molto variabile: di particolare interesse numerosi individui di color verde intenso; pure frequenti i cristalli con zone variamente colorate, da verdi fino ad incolore. Dato il notevole interesse che questo materiale rivestiva, si è proceduto ad accurata separazione e purificazione sia della frazione incolore che di quella colorata: i risultati delle ricerche particolari su di esse eseguite verranno esposti nel seguito.

*Caolinite.* - Una frazione costituita da una scarsa quantità di sostanza polverulenta di color bianco-giallastro, si è potuta ottenere spazzolando dolcemente i vari campioni con un pennellino molto morbido e flessibile. Per riscaldamento in tubo chiuso si ha perdita di acqua in proporzioni sensibili; la polvere si mostra insolubile in acqua tanto a freddo che a caldo, ma fornisce sospensioni che solo per prolungata centrifugazione è possibile chiarificare completamente.

Al microscopio, la polvere appare formata da un insieme di granulazioni molto minute, che solo con i massimi ingrandimenti è possibile risolvere in numerosissimi cristallini le cui dimensioni

non permettono alcuna ricerca ottica sicura. Il minerale è nettamente biassico, con birifrazione piuttosto bassa, ma apprezzabile con la lamina di gesso.

L'insieme di questi caratteri indicano trattarsi di un minerale argilloso: uno spettro di polvere ha mostrato trattarsi, almeno in massima parte, di caolinite.

*Idrossido ferrico colloidale.* - Mediante uno spazzolamento più energico di quello occorrente per separare la frazione precedentemente descritta, è stata ottenuta, in piccola quantità, una polvere rosso-bruna di aspetto ocreo. Questa sostanza perde una certa quantità di acqua per riscaldamento in tubo chiuso; è completamente insolubile in acqua, ma si scioglie facilmente in acido cloridrico diluito, senza effervescenza alcuna ed impartendo alla soluzione una energica reazione degli ioni  $Fe^{+++}$ .

Al microscopio si osserva un insieme di minuti granuli tondeggianti, per lo più opachi o semiopachi; le frazioni più sottili, trasparenti, appaiono colorate in rosso-giallastro e sono perfettamente isotrope. Non è stato possibile misurare esattamente l'indice di rifrazione del minerale: esso è tuttavia certamente assai elevato, di molto superiore ad 1,86 (soluzione di fosforo in ioduro di metilene).

In questa frazione predominano probabilmente idrossidi di ferro, almeno in gran parte amorfi e colloidali. L'indice di rifrazione riportato dalla letteratura per materiali di questo tipo (11) varia da 2,0 a 2,4 il che si accorda con le osservazioni fatte. La natura di idrogel è stata confermata mediante un esame roentgenografico: lo spettro di polvere, eseguito utilizzando la radiazione  $K_{\alpha}$  del molibdeno, ha mostrato completa assenza di diffrazioni, salvo due deboli aloni (tanto sfumati da non permettere misure) e che, del resto, comparivano solo dopo una posa prolungata per oltre cinque ore.

### **La paratacamite.**

Accanto a questi minerali, che ad una stima visuale sembrano complessivamente costituire meno della terza parte dell'intero miscuglio, si nota infine un minerale verde, con lucentezza vitrea, in granuli cristallini di regola informi e corrosi, di dimensioni raramente superiori a 0,2 millimetri.

Il colore verde intenso fa immediatamente pensare si tratti di un composto del rame: ed infatti alcuni saggi orientativi hanno svelato la presenza di questo elemento accanto a sensibili quantità di cloro e di acqua. Come già detto, è risultato impossibile purificare questo minerale in quantità tale da render possibile una analisi chimica completa; pertanto ho proceduto ad analizzare il miscuglio quale si presentava nelle incrostazioni naturali. Da esso furono tuttavia separati pressochè quantitativamente i cristallini di gesso verde, dato l'interesse di disporre, per successive indagini, della maggior quantità possibile di quest'ultimo minerale.

*Ricerche chimiche.* - Il quantitativo di materiale destinato all'analisi chimica venne prima macinato ed accuratamente omogeneizzato in un mortaio di agata, dopo di che fu diviso in due porzioni, ognuna delle quali fu analizzata separatamente in modo da disporre di due analisi complete, indipendenti e confrontabili. Fu impiegata la seguente procedura analitica.

Solubilizzato il campione in HCl diluito e caldo, ho separato il residuo insolubile, che veniva poi fuso con poco  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , portato in soluzione, ed aggiunto al primo filtrato, dal quale veniva poi insolubilizzata la silice. Nel filtrato, eliminato per evaporazione con acido solforico l'ione cloro, veniva successivamente dosato il rame con il metodo elettrolitico. Il terzo gruppo è stato precipitato con  $\text{NH}_4\text{OH}$  ed  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , calcinato e pesato, e quindi lasciato digerire in miscela 1:1 di HCl ed  $\text{HClO}_4$ , per la separazione quantitativa fra  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (che passava in soluzione) ed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  che restava indisciolto. Il ferro totale veniva poi titolato secondo Zimmermann-Reinhardt, e l'alluminio pesato come ossido. Sul filtrato del terzo gruppo ho infine dosato, con i soliti metodi ponderali, il calcio ed il magnesio.

Su porzioni distinte della sostanza iniziale ho poi determinato: il cloro, attaccando con  $\text{HNO}_3$  molto diluito e freddo, separando il rame con ferro metallico, e titolando secondo Volhard; il ferro ferroso, attaccando con soluzione di Zimmermann in atmosfera di  $\text{CO}_2$ , e titolando secondo Margueritte; l'ione solforico, pesandolo come  $\text{BaSO}_4$ ; l'anidride carbonica, per perdita di peso entro un calcimetro. Qualche difficoltà ha presentato il dosaggio dell'acqua di imbibizione e di quella di costituzione, sia per la difficoltà di distinguere la prima dalla seconda in presenza di gesso, sia per il pericolo di perdite di cloro. La polvere in esame, miscelata accuratamente con egual quantità di PbO previamente seccato, è stata scaldata a  $70^\circ\text{C}$

per la determinazione dell'umidità; l'acqua di costituzione è stata dosata con il metodo di Penfield, impiegando sostanza miscelata con PbO secco, e disponendo entro il tubo altro ossido di piombo a valle della sostanza in esame.

I risultati delle due analisi e la loro media vengono riportate nella tab. I, e si può constatare da essi che il costituente principale del miscuglio analizzato è costituito da un ossicloruro di rame di composizione  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .

TABELLA I - Risultati della analisi chimica delle croste verdi.

	1 <sup>a</sup> analisi	2 <sup>a</sup> analisi	Media
$\text{SiO}_2$	3.39	3.41	3.40
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1.85	1.87	1.86
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2.03	2.22	2.13
$\text{FeO}$	0.65	0.59	0.62
$\text{CaO}$	5.80	5.71	5.72
$\text{MgO}$	0.21	0.30	0.25
$\text{CuO}$	53.86	53.79	53.82
$\text{Na}_2\text{O}$	tr.	tr.	tr.
$\text{K}_2\text{O}$	tr.	tr.	tr.
$\text{Cl}$	11.28	11.25	11.27
$\text{SO}_3$	8.56	8.52	8.54
$\text{CO}_2$	1.17	1.30	1.24
$-\text{H}_2\text{O}$	0.66	0.70	0.68
$+\text{H}_2\text{O}$	13.21	13.27	13.23
Somma	102.67	102.94	102.79
— O per $\text{Cl}_2$	2.54	2.54	2.54
Totale	100.13	100.40	100.25

Allo scopo di verificare questa ipotesi, è stata costruita la tab. II; dopo il calcolo dei rapporti molecolari relativi a ciascun ossido, sono state sottratte le quantità corrispondenti al  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (calcolata in base al cloro presente), al gesso (in base al calcio), alla malachite (in base all'eccesso di rame nei confronti dell'ossicloruro), ed alla caolinite (in base all'alluminio). Ciò è risultato lecito in base alle informazioni ottenute nel corso delle indagini preliminari, le quali avevano dimostrato appunto la probabile presenza, nel miscuglio, delle fasi adesso considerate.



**TABELLA II - Interpretazione dell'analisi chimica delle incrostazioni verdi.**

	percent. in peso	rapporti molecol.	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	gesso	malachite	caolinite	Resto
SiO <sub>2</sub>	3.40	0.057				0.036	0.021
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.86	0.018				0.018	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.13	0.013					0.013
FeO	0.62	0.008					0.008
CaO	5.75	0.103		0.103			
MgO	0.25	0.006					0.006
CuO	53.82	0.676	0.636		0.040		
Cl	11.27	0.318	0.318				
SO <sub>3</sub>	8.54	0.107		0.103			0.004
CO <sub>2</sub>	1.24	0.028			0.020		0.008
-H <sub>2</sub> O	0.68	0.038					} 0.034
+H <sub>2</sub> O	13.23	0.735	0.477	0.206	0.020	0.036	

I risultati del calcolo svolto in questa tabella mostrano pertanto che il componente essenziale (circa il 70 % in peso dell'intero miscuglio) presente nelle incrostazioni analizzate è proprio l'ossicloruro di rame Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl. Per quanto concerne le piccole quantità di elementi che non restano compresi in alcuna delle fasi considerate nel calcolo, possono farsi le seguenti considerazioni:

a) - L'eccesso di silice libera che compare nella colonna dei resti è dovuto sicuramente alla presenza di quarzo. Così pure l'eccesso di Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è certo in relazione con la presenza degli idrossidi colloidali di ferro costituenti la pigmentazione ocracea diffusa per tutto il campione.

b) - L'eccesso di acqua ripete all'incirca la perdita osservata sperimentalmente al di sotto di 70°C., che misura l'acqua di imbibizione e quella labilmente legata al gel di idrossido ferrico presente; la differenza è certamente compresa nel margine degli errori sperimentali. Le due perdite di acqua sono state comunque riunite nel corso del calcolo, data la ben nota difficoltà di dosare

separatamente l'acqua di imbibizione e l'acqua di cristallizzazione in presenza di gesso e di idrossidi colloidali.

c) - La quantità molto esigua delle altre sostanze in eccesso non permette di svolgere alcuna considerazione che possa ritenersi non arbitraria, data l'entità dei margini di incertezza connessi con i possibili errori sperimentali. Si noti tuttavia che la somma delle basi ( $\text{FeO} + \text{MgO} = 0,014$ ) è pressoché eguale alla somma degli acidi ( $\text{CO}_2 + \text{SO}_3 = 0,012$ ). Forse è presente una piccolissima quantità di calcare dolomitico (costituente il supporto delle incrostazioni analizzate), il che implicherebbe pure la presenza di sostituzioni isomorfe nel gesso oppure la presenza di solfati vari, di natura per altro non determinabile. E' stato accertato d'altronde, mediante un saggio qualitativo su una piccola quantità di ossicloruro di rame purificato con grande cura, la presenza in esso di tracce di ferro ferroso.

L'assenza di ferro ferrico nell'ossicloruro purificato rende improbabile che il ferro ferroso presente sia dovuto ad impurità, ed è pertanto naturale ammettere che almeno parte del ferro bivalente riscontrato in eccesso sia contenuto, come sostituyente del rame, nel componente principale del miscuglio.

I dati analitici della tabella II indicano pertanto la seguente composizione mineralogica approssimativa per le incrostazioni studiate

Ossicloruro di rame . . . . .	67.9
Gesso . . . . .	17.7
Caolinite . . . . .	4.6
Malachite . . . . .	4.4
Gel di idrossido ferrico . . . . .	2.9
Quarzo . . . . .	1.3
Totale . . . . .	98.8

Da questi valori si calcola facilmente per il miscuglio analizzato una densità media di 2,736, che concorda con quella determinata attraverso misure picnometriche ripetute:  $2,741 \pm 0,003$ .

Come risultato essenziale di queste ricerche chimiche, è da ritenersi dunque accertata la presenza del composto  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$  entro il miscuglio di minerali sottoposto all'analisi. Poichè tale composto può sussistere sotto forma di una fase rombica, costituente il noto minerale atacamite, e di una fase trigonale, molto più rara ed ancora poco conosciuta, mi è sembrato di notevole interesse il deci-

dere a quale delle due modificazioni cristalline appartenesse il minerale da me ritrovato a Capo Calamita,

L'esistenza in natura di una fase trigonale (paratacamite) per il composto  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$  venne annunciata da Smith nel 1906 (13), in una memoria nella quale venivano descritti alcuni esemplari di un nuovo minerale avente la medesima composizione chimica dell'atacamite, ma da essa morfologicamente differente perchè trigonale. Secondo l'Autore di questa memoria, il minerale in questione costituiva una vera e propria rarità mineralogica, in quanto il suo scopritore, l'ingegnere minerario cileno A. Anabalòn y Uryua, non ne rinvenne che dieci campioni. Notizie dettagliate, benchè non corredate dalle corrispondenti fonti bibliografiche, si trovano, a proposito dei ritrovamenti in natura di questo minerale, nel Dana's System of Mineralogy (14). In tale trattato la paratacamite è descritta come originariamente rinvenuta, in paragenesi con caracolite, schwartzembergite ed atacamite, nelle miniere Generosa ed Herminia nella Sierra Gorda, Cile, nonchè nella miniera Bolaco-San Cristobal, ed a Remolinos, pure nel Cile. Altri ritrovamenti si ebbero a Botallack Mine, nella Cornovaglia e, come alterazione superficiale di altri minerali (botallackite), in altre località cilene ed a Broken Hill nella Nuova Galles del Sud.

La nuova specie mineralogica descritta da Smith venne tuttavia dopo breve tempo discreditata da Ungemach nel corso di una ampia monografia (15) apparsa nel 1911 ed avente carattere prevalentemente cristallografico. Questo Autore afferma infatti che la paratacamite di Smith non è altro che una atacamite poligeminata secondo la legge di Ford, in modo da dar luogo ad aggregamenti pseudotrigonali. Egli stabilisce inoltre una corrispondenza fra i simboli delle facce assegnati da Smith alla paratacamite e quelli di altre facce riscontrate nei cristalli di atacamite, e benchè non gli sia possibile stabilire tale corrispondenza per alcune facce con indici meno semplici, egli conclude per la identità delle due specie, anche in base alle scarse differenze intercorrenti fra le caratteristiche fisiche dei due minerali.

L'opinione dell'Ungemach appare condivisa in modo vario dai trattatisti a lui posteriori: l'esistenza di una fase trigonale per il composto  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$  è ricordata dal Doelter (16), e dall'Hintze (17) ma non dal Pascal (18); anche lo Strunz (19) nega validità di specie alla paratacamite e cita questo minerale come una specie discreditata.

Di gran lunga più confuse sono le notizie concernenti i composti artificiali di analoga composizione, in relazione all'estrema complessità del sistema  $\text{CuCl}_2 - \text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$  ed allo stato generalmente criptocristallino, se non addirittura amorfo, sotto il quale si ottengono di regola questi composti artificiali. Già si è ricordato come il Pascal (18) ignori l'esistenza della fase trigonale, per quanto citi esplicitamente le esperienze di Mailhe (20) il quale ottenne sinteticamente il composto dell'atacamite in cristallini con simmetria esagonale.

Più recentemente il Mellor (21) dà notizia dell'esistenza, in natura o come composti artificiali, di ben diciotto ossicloruri di rame diversi, che egli classifica in base al gruppo di tre cifre rappresentanti i rapporti molecolari  $\text{CuO} : \text{CuCl}_2 : \text{H}_2\text{O}$ . Usando questo simbolismo (secondo il quale il composto  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  è rappresentato dal sale 3.1.3) egli assegna all'atacamite una composizione variabile fra 3.1.3 e 3.1.6, afferma che la 3.1.4 è la formula generalmente accettata, e più oltre descrive le caratteristiche cristallografiche o fisiche dell'atacamite a proposito del sale 4.1.4. In questo trattato si riconosce la paratacamite come una specie a sé stante, ma la si identifica con il composto 3.1.3 e si afferma, equivocando sulle di lui intenzioni, che Smith propose questo nome per distinguere il 3.1.3 dagli altri composti maggiormente idratati e riferiti all'atacamite.

Le incertezze che, nei confronti del composto 3.1.3, si palesano nei trattati di chimica, riflettono d'altronde le malsicure conclusioni di molti lavori sperimentali condotti intorno a questo argomento. La letteratura in proposito è veramente copiosa: tralasciando, perchè inessenziale, una discussione delle singole note, risultano tuttavia di particolare interesse i lavori di Mailhe (20) e di Rooksby e Chirnside (22). Nel primo di essi viene rilevata la differenza fra l'atacamite naturale ed il composto 3.1.3 preparato artificialmente, che per altro viene descritto come esagonale; nel secondo si espongono i risultati di uno studio roentgenografico del sale 3.1.3 preparato artificialmente. Gli Autori concludono per l'identità con l'atacamite della sostanza da loro studiata, mentre in realtà è rilevabile una certa differenza fra i dati relativi ai  $d_{hkl}$  per gli spettri di polvere da loro ottenuti e quelli della atacamite: i dati di Rooksby e Chirnside costituiscono anzi gli unici riferimenti attendibili per la fase trigonale dell'ossicloruro 3.1.3.

Ciò è stato dimostrato recentemente da una memoria di Frondel (23), che riporta una nota di ordine nella situazione, per la verità oscura e talora contraddittoria, presentata dalla letteratura al riguardo. Quest'ultimo autore, in base a ricerche roentgenografiche condotte con il metodo di Weissenberg su cristalli originali di paratacamite, ha di nuovo stabilito la validità di questa specie, determinandone la cella elementare ed il gruppo spaziale, che risultano in pieno accordo con i dati morfologici di Smith. Frondel ha pure riconosciuto come paratacamite molti dei sali 3.1.3 preparati artificialmente, ed in particolare ha stabilito la corrispondenza fra i parametri reticolari pubblicati da Rooksby e Chirnside e quelli da lui ottenuti (ma non pubblicati) per la paratacamite. I dati di Frondel indicano come le differenze fra la fase trigonale e quella rombica siano molto piccole anche dal lato strutturistico: in ciò trova una naturale spiegazione la stretta corrispondenza fra le costanti fisiche proprie delle due fasi.

La non identità fra le due modificazioni polimorfe è stata infine stabilita, indipendentemente da Frondel, anche dal Bannister (citato dal Frondel stesso) in un lavoro che per altro non mi risulta finora pubblicato.

Risulta evidente da questa discussione come le nostre conoscenze nei confronti dell'esistenza in natura della fase trigonale del sale 3.1.3 siano ancora affette da qualche margine di incertezza: e mi sembra perciò non priva di interesse ogni ulteriore notizia circa la presenza di questa fase fra i composti di origine naturale. E' evidente altresì che, data la singolare somiglianza fra le proprietà fisiche delle due fasi, sono necessarie ricerche estremamente accurate per procedere ad una distinzione che non risulti aleatoria. E' perciò che le proprietà fisiche dell'ossicloruro naturale 3.1.3 da me ritrovato sono state esaminate, con una cura giustificata solo dall'interesse della ricerca, allo scopo di constatare una loro eventuale identità con quelle assegnate da Frondel alla fase trigonale.

*Determinazione delle proprietà fisiche.* - Dopo la separazione di un certo numero di granelli, che numerosi controlli microscopici hanno dimostrato assolutamente omogenei e non inquinati, si è proceduto alla determinazione della densità del minerale, utilizzando il metodo dei liquidi pesanti. Partendo da una soluzione di Clerici di densità 3,823, si è ottenuta l'eguaglianza di densità

con i cristalli in esame mediante aggiunte di acqua distillata effettuate impiegando una micropipetta che permetteva di regolare le gocce fino ad 1/1000 di cm<sup>3</sup>. Si è poi provveduto a determinare il peso di 1 cm<sup>3</sup> della soluzione ottenuta, impiegando una buretta previamente tarata per pesata e tenendo conto della temperatura di esperienza. Si è così misurata, eseguendo 10 determinazioni, una densità di 3,7453 con una varianza della media pari a 0,0007. Il seguente prospetto indica la concordanza del valore da me ottenuto con quello relativo alla paratacamite:

	Paratacamite	Atacamite
valore sperimentale . . . . .	3,745 ± 0,001	
calcolato (Fronde) . . . . .	3,75	
misurato (Fronde) . . . . .	3,74	
calcolato (Dana's System) . . . . .		3,756
misurato (Dana's System) . . . . .		3,760 ± 0,015
misurato (Ungemach) . . . . .		3,769
misurato (Ungemach) . . . . .		3,778
misurato (Ungemach) . . . . .		3,780
misurato (Ungemach) . . . . .		3,774

Una certa difficoltà ha presentato la misura degli indici di rifrazione, di cui era necessaria una misura notevolmente esatta onde procedere ai confronti, e che d'altra parte, per il loro valore elevato, non permettevano nè l'impiego dei liquidi di uso corrente nè l'uso del totalrefrattometro da liquidi di modello normale. Come liquido di confronto ho preparato una soluzione di fosforo in ioduro di metilene: quest'ultimo, purificato dalle tracce di iodio mediante trucioli di rame metallico, veniva saturato con il fosforo bianco più puro del commercio e quindi lasciato in riposo lontano dalla luce e dall'aria. Date le impurezze contenute nel fosforo, non si otteneva così una soluzione omogenea bensì una emulsione torbida, in nessun modo utilizzabile per ricerche ottiche. Tale emulsione è stata pertanto sottoposta a centrifugazione prolungata, in modo da separare il liquido limpido costituente la frazione di maggior densità. Ho così ottenuto un liquido con indice di rifrazione pari a 1,858, che tuttavia mostrava rapidi fenomeni di invecchiamento, ritornando in breve torbido e opaco e rendendo così necessaria una certa rapidità nell'esecuzione delle misure.

Per le determinazioni refrattometriche ho fatto ricorso ad un dispositivo costituito (24) da un prisma cavo dalla capacità di una

diecina di  $\text{cm}^3$  provvisto sul fondo di una cavità circolare, in modo da permettere la diretta ispezione al microscopio della linea di Becke per cristallini contenuti nel prisma stesso. Una volta ottenuta l'eguaglianza di indice, il prisma cavo, ricoperto da una lastrina di vetro a tenuta, era portato sul piatto di un goniometro in modo da permettere una misura con il metodo della deviazione minima. Nel caso presente, i vantaggi essenziali del dispositivo sono costituiti dalla rapidità di esecuzione, il che riduce al minimo il pericolo di variazioni dell'indice durante il corso dell'esperienza; e dalla possibilità di lavorare con grandi quantità di liquido, il che permette di variarne l'indice con una continuità pienamente soddisfacente. L'esecuzione di prove ripetute preliminari ha fornito risultati particolarmente riproducibili, con errori standard dell'ordine di 5-9 unità sulla quarta cifra decimale per una serie di una decina di determinazioni.

L'esecuzione delle misure di indice di rifrazione per i cristalli esaminati ha fornito i seguenti valori <sup>(1)</sup>, costituiti entrambi dalla media di dieci determinazioni eseguite in luce di sodio:

$$\varepsilon = 1,8484 \pm 0,0006$$

$$\omega = 1,8418 \pm 0,0007$$

Queste misure si intendono riferite ai cristalli uniassici, positivi, che predominavano di gran lunga fra i granuli esaminati al microscopio. Alcuni altri cristalletti erano invece biassici, con angolo degli assi ottici apparentemente variabile in larga misura fra  $30^\circ$  e  $50^\circ$  (angolo degli assi ottici per l'atacamite (14):  $2V = 75^\circ$ ). Non è stato tuttavia possibile determinare gli indici di questi granelli sia per il loro esiguo numero, sia per l'irregolarità del loro comportamento ottico.

---

<sup>(1)</sup> Precisiamo, per meglio chiarire i limiti di errore del metodo impiegato, che gli errori indicati sono le *varianze della media* (il cui calcolo acquista significato in quanto i dati sono distribuiti secondo Gauss), e che, ovviamente, dipendono dal numero di misure effettuate. Sensibilmente maggiori sono invece gli *scarti* fra misura e misura, con uno scarto massimo di 0,0068 su  $\omega$  e di 0,0056 su  $\varepsilon$ , corrispondenti rispettivamente a scarti di  $1^\circ 1'$  e di  $50'$  nelle letture allo spettrometro. Questi scarti sono sensibilmente maggiori dei limiti di precisione inerenti allo strumento, e dipendono da errori nell'aggiustaggio del liquido di immersione, aggiustaggio che naturalmente fu ripetuto per ciascuna misura.

Assai irregolare era infine l'estinzione mostrata dal minerale, con fenomeni di estinzione ondulata complicati talora dalla presenza di numerosissime lamelle di geminazione entro i singoli granuli cristallini.

Il comportamento ottico generale del minerale esaminato si accorda, nel suo complesso, con le osservazioni di Smith (13) e di Frondel (23). In particolare, per quanto concerne gli indici di rifrazione, l'accordo è mostrato dal seguente prospetto:

indice medio misurato da Smith . . . . .	$n = 1,846$
indici misurati da Frondel su cristalli di Remolinos . . . . .	$\epsilon = 1,849 \pm 0,003$ $\omega = 1,843 \pm 0,003$
indici misurati da Frondel su cristalli di Sierra Gorda . . . . .	$\epsilon = 1,848 \pm 0,003$ $\omega = 1,842 \pm 0,003$
indici misurati per i cristalli di Capo Calamita . . . . .	$\epsilon = 1,848 \pm 0,001$ $\omega = 1,842 \pm 0,001$
indici della atacamite secondo il Dana (14) . . . . .	$\alpha = 1,831$ $\beta = 1,861$ $\gamma = 1,880$

*Ricerche roentgenografiche.* - Data la piccolezza dei cristalli e l'assenza di forme cristalline che ne permettessero l'orientazione nei confronti della radiazione X incidente, le ricerche strutturali si sono limitate alla esecuzione di spettrogrammi di polvere ed al loro confronto con i dati di Rooksby e Chirnside (22). Per maggiore sicurezza è stato pure eseguito, nelle stesse condizioni di posa e di sviluppo, un debyegramma su un campione di atacamite proveniente da Atacama (1).

Da questi spettrogrammi di polvere, eseguiti con il metodo di Straumanis in camera di mm 57,3 di raggio, ed utilizzando la  $K_{\alpha}$  del rame sono stati calcolati i valori di  $d_{hkl}$  relativi alle varie righe, apprezzando visualmente l'intensità di queste ultime.

Nella tabella III sono riportati i valori delle mie determinazioni, confrontati con i valori ottenuti da Rooksby e Chirnside (22) per la paratacamite e da Waldo (12) per l'atacamite.

(1) Tale campione è conservato nel Museo dell'Università di Firenze (n. di catalogo 3309/164).



TABELLA III - *Confronto dei parametri reticolari relativi alla paratacamite ed alla atacamite.*

paratacamite Capo Calamita		paratacamite (22)		paratacamite (22)		atacamite (12)		atacamite Atacama	
d <sub>hkl</sub>	intens.	d <sub>hkl</sub>	intens.	d <sub>hkl</sub>	intens.	d <sub>hkl</sub>	intens.	d <sub>hkl</sub>	intens.
5.46	ff	5.45	80	5.44	90	5.40	100	5.34	ff
						5.00	100	4.94	ff
4.66	dd	4.66	30	4.63	20				
4.03	dd								
3.39	dd	3.40	20	3.38	10				
		2.88	40	2.87	40	2.82	100	2.83	ff
2.74	ff	2.75	80	2.73	90	2.75	100	2.76	ff
2.63	av					2.62	20		
						2.52	40	2.52	d
		2.33	30	2.31	10				
2.26	ff	2.26	70	2.25	80	2.26	100	2.26	f
		2.24	20						
2.20	av	2.20	10			2.19	40		
2.14	dd					2.13	60	2.14	d
2.05	dd	2.04	10			2.03	20		
2.00	dd	2.02	20	2.02	20	1.95	40	1.94	dd
1.89	d	1.89	30	1.90	20				
1.83	m	1.81	40	1.81	50	1.82	80	1.82	m
1.76	dd					1.78	40	1.79	dd
						1.74	60	1.73	d
1.71	m	1.70	50	1.70	60	1.71	40		
1.64	dd	1.65	10	1.65	10	1.67	40		
1.61	dd	1.62	20	1.62	10	1.60	80	1.61	m
1.57	dd	1.59	10	1.59	10	1.56	80	1.55	m
1.52	dd	1.51	5						
		1.50	20	1.50	20	1.50	20		
1.48	dd	1.48	20	1.48	20	1.47	20	1.48	av
1.46	dd	1.46	10	1.46	10				
1.43	d	1.44	10	1.44	10	1.44	20		
1.38	dd	1.41	10	1.41	10	1.41	60	1.40	d

TABELLA IV - *Confronto dei valori di  $\text{sen}^2 \vartheta$  trovati e di quelli calcolati per le varie riflessioni in base alla cella elementare della paratacamite.*

$d_{hkl}$	$\text{sen}^2 \vartheta$ trovato	$\text{sen}^2 \vartheta$ calcolato	h k l
5.46	0.0199	0.0598	201
4.66	0.0273	0.0275	003
4.03 (*)	0.0365	0.0378	300
3.39	0.0513	0.0509	220
2.74	0.0792	0.0794	402
2.63 (**)	0.0862	0.0866	304
2.26	0.1153	0.1157	413
2.20	0.1228	0.1224	116
2.14 (**)	0.1298	0.1298	422
2.05	0.1410	0.1409	333
2.00	0.1497	0.1495	007
1.89	0.1663	0.1663	207
		0.1664	424
		0.1669	521
1.83	0.1774	0.1770	406
1.76 (**)	0.1912	0.1913	523
1.71	0.2039	0.2042	434
1.64	0.2210	0.2215	621
1.61	0.2291	0.2291	443
1.57	0.2402	0.2401	525
		0.2400	516
1.52	0.2571	0.2569	615
1.48	0.2694	0.2684	542
1.46	0.2784	0.2778	445
1.43	0.2908	0.2904	616
1.38	0.3127	0.3133	527

(\*) Questa riga non compare (cfr. Tab. III) negli spettri di polveri ottenuti da Rooksby e Chirnside; dato il non soddisfacente accordo fra il valore trovato per  $\text{sen}^2 \vartheta$  e quello calcolato, è probabile che si tratti di una riga spuria dovuta ad una qualche impurezza.

(\*\*) Queste righe sono assenti negli spettri di polvere ottenuti da Rooksby e Chirnside; si ha tuttavia per esse uno stretto accordo fra i valori trovati per  $\text{sen}^2 \vartheta$  e quelli calcolati.

Al contrario, le righe 2,88 e 2,33, che compaiono negli spettrogrammi ottenuti dai citati Autori e sono assenti in quello da me ottenuto, non sono in accordo con i dati relativi alla cella elementare della paratacamite.

Benchè i risultati conseguiti si mostrino in maggiore accordo con i dati di Rooksby e Chirnside che non con quelli di Waldo, tuttavia le differenze fra i parametri reticolari relativi alle due modificazioni polimorfe appaiono così piccole che mi è sembrato opportuno confrontare i risultati con i valori riportati da Frondel per le dimensioni della cella elementare della paratacamite. Accettando questi valori (che, in coordinate esagonali, sono  $a = 13,65 \text{ \AA}$   $c = 13,95 \text{ \AA}$ ) ed utilizzando la nota formula

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3 a^2} (h^2 + h k + k^2) + \frac{\lambda^2}{4 c^2} l^2$$

ho quindi calcolato gli indici delle varie riflessioni, e confrontato i valori di  $\sin^2 \theta$  trovati sperimentalmente con quelli calcolati in base alle dimensioni della cella date da Frondel. I risultati del calcolo, che mostra un soddisfacente accordo fra i valori trovati e quelli calcolati, sono riassunti nella tab. IV.

*Ricerche termodifferenziali.* - Già Smith, nella descrizione della paratacamite come specie mineralogica a sè stante, aveva rilevato alcune differenze fra la fase rombica e quella trigonale nei confronti della perdita di acqua durante il riscaldamento, e precisamente che la perdita si iniziava a temperature minori per la paratacamite che non per l'atacamite.

Nella nota di Frondel più volte citata, vengono riportate le curve termodifferenziali relative ai due minerali, curve che differiscono sensibilmente per la posizione e la forma degli apici. La diversità più marcata è data dalla posizione di un grande apice endotermico, probabilmente relativo alla perdita degli ossidrili, che nella paratacamite si trova a circa  $330^\circ \text{ C.}$ , mentre nell'atacamite è situato a circa  $390^\circ \text{ C.}$  La paratacamite mostra inoltre un accenno di apice esotermico a circa  $660^\circ \text{ C.}$ , apice probabilmente inessenziale, ma che ho trovato riprodotto nelle curve da me eseguite; ed infine gli apici relativi alla fase rombica sono assai più sottili ed aguzzi che non quelli relativi alla fase trigonale.

La fig. 1 mostra le curve termodifferenziali ottenute per il minerale verde di Capo Galamita, per lo stesso campione di atacamite di Atacama usato come confronto per gli spettri di polvere, e per una miscela artificiale del 70 % di atacamite cilena e del 30 % di gesso. Ogni curva è stata costruita con i dati medi di due analisi termodifferenziali distinte; è stato impiegato il complesso Speedo-

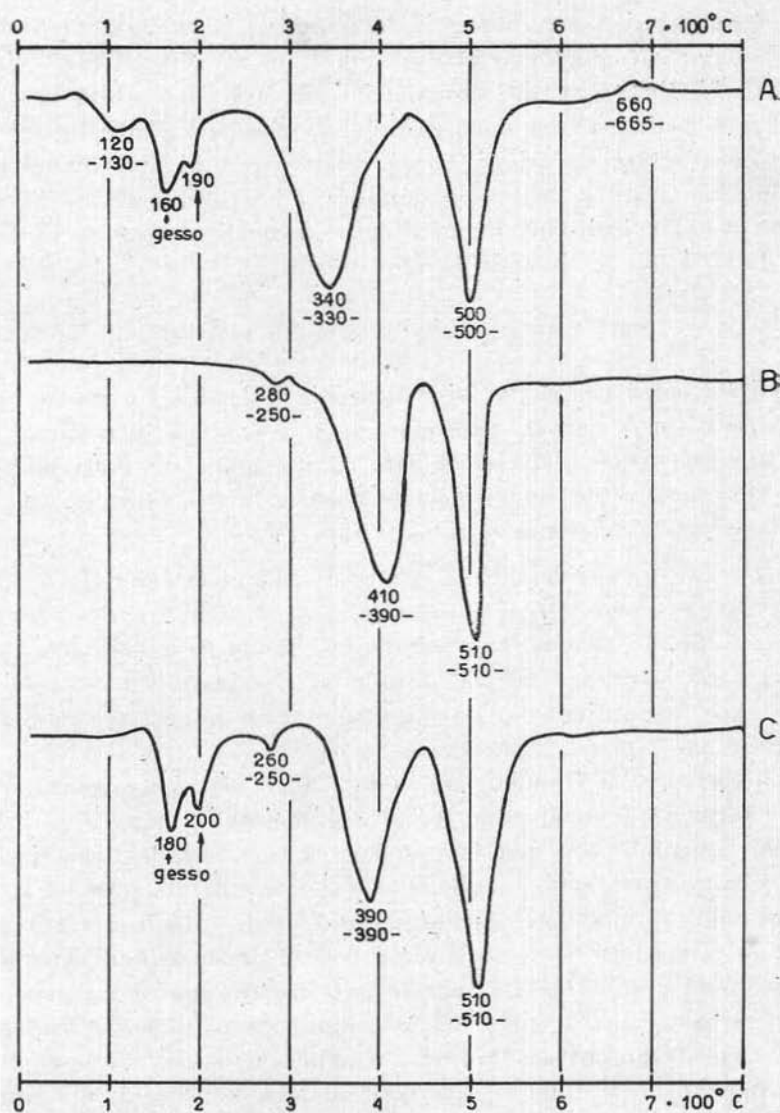


Fig. 1

- A. miscuglio naturale di paratacamite e gesso di Capo Calamita.  
 B. atacamite di Atacama.  
 C. miscuglio artificiale 80% atacamite di Atacama e 20% gesso.  
 Sotto ai risultati sperimentali sono riportati fra lineeette i valori ottenuti da Frondel per la paratacamite (curva A) e per l'atacamite (curve B e C).

max-Micromax della Leeds & Northrup in funzione presso questo Istituto, con velocità di riscaldamento di 12,5° C. per minuto. L'interruttore multiplo è stato regolato in modo da condurre tre registrazioni indipendenti, che sono state successivamente ripetute usando pozzetti diversi; le polveri analizzate furono macinate e setacciate con cura onde renderle quanto più possibile confrontabili dal punto di vista granulometrico. La sovrapposibilità delle curve così ottenute è garanzia delle buone condizioni di lavoro e dell'assenza di influenze spurie, dovute al non uniforme riscaldamento della colonna portacampioni o allo svolgimento di gas.

E' tuttavia da osservarsi che le differenze intercorrenti fra paratacamite ed atacamite lasciano un poco perplessi nei confronti della loro significatività, in quanto gli apici sono determinati dalla perdita di una fase gassosa; però la concordanza fra queste curve e quelle ottenute da Fronzel, nonché la loro rispondenza con le osservazioni di Smith, ed i risultati delle indagini roentgenografiche, mi sembrano provare in modo conclusivo l'appartenenza del minerale studiato alla fase trigonale dell'ossicloruro di rame  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{Cl}$ .

### **Il gesso cuprifero.**

*Proprietà fisiche e chimiche del minerale.* - Il secondo minerale di un certo interesse che l'ispezione microscopica preliminare aveva rivelato nelle incrostazioni cuprifere studiate, è costituito dalla varietà di gesso intensamente colorata in verde smeraldo.

Mediante una cernita laboriosa e paziente condotta su qualche chilogrammo del materiale naturale, ho potuto isolare circa mezzo grammo del minerale cuprifero, e, con minore difficoltà, una quantità all'incirca eguale di gesso perfettamente incolore. Queste sostanze si sono rivelate del tutto omogenee anche se osservate ai massimi ingrandimenti permessi dal microscopio polarizzante.

L'osservazione microscopica indica chiaramente che la formazione del gesso verde è da ritenersi anteriore a quella dei cristalli incolore: si possono talvolta riconoscere individui la cui parte centrale è intensamente colorata, mentre le zone più esterne sono di materiale perfettamente incolore, concresciuto intorno al nucleo centrale.

Lo stato di profonda corrosione delle facce rendeva impossibile, per entrambe le varietà, ogni tentativo di determinazioni

goniometriche: la misura di angoli piani sul piatto del microscopio ha permesso di riconoscere, oltre alle estese facce di sfaldatura secondo  $\{010\}$ , la presenza di  $\{110\}$ ,  $\{011\}$  ed  $\{100\}$ .

Perfettamente analogo è il comportamento ottico delle due varietà di gesso, e per ambedue corrispondente a quello ben noto di questo minerale. Una qualche differenza ho tuttavia potuto riscontrare per gli indici di rifrazione: essi, determinati in luce di sodio impiegando una miscela di essenze di lavanda e di cannella diluite con toluolo, sono risultati (media di dieci determinazioni): per la frazione incolora:

$$\alpha = 1,520 \pm 0,002$$

$$\beta = 1,523 \pm 0,001$$

$$\gamma = 1,531 \pm 0,003$$

per la frazione colorata in verde:

$$\alpha = 1,518 \pm 0,002$$

$$\beta = 1,520 \pm 0,001$$

$$\gamma = 1,527 \pm 0,002$$

Mentre gli indici del gesso incolore concordano bene con quelli riportati dal Winchell (11) per questo minerale:

$$\alpha = 1,521$$

$$\beta = 1,523$$

$$\gamma = 1,530$$

si nota invece un piccolo abbassamento degli indici per la frazione colorata.

Anche le misure di densità eseguite per le due frazioni mostrano una lieve discordanza. Ho ottenuto infatti, da determinazioni picnometriche ripetute (gr. di sostanza impiegata circa 0,25; liquido di riempimento alcol a 96°), i seguenti valori:

$$\text{per la frazione incolora} \quad 2,314 \pm 0,002$$

$$\text{per la frazione verde} \quad 2,336 \pm 0,004$$

Pure a questo proposito si nota dunque un buon accordo con i valori riportati (14) dalla letteratura per quanto concerne la frazione incolora ( $2,317 \pm 0,005$ ), mentre si discosta leggermente il dato relativo al gesso colorato.

Durante le determinazioni picnometriche non si notava alcuna apprezzabile variazione nel colore della frazione verde, nè essa impartiva alcuna colorazione all'alcol in cui era immersa; dopo aver lavato ripetutamente con acqua fredda onde eliminare l'alcol e le

eventuali impurezze solubili ed essiccato in stufa a circa 70°C, si è proceduto all'analisi di ciascuna frazione impiegando il metodo in precedenza descritto. Data l'esiguità del materiale a disposizione, non è stato possibile condurre in doppio le varie determinazioni; tuttavia le più importanti tra esse sono state ripetute per la frazione colorata.

I risultati analitici relativi al gesso incolore sono riassunti nella tab. V, che mostra non sussistere alcuna differenza apprezzabile fra la composizione del materiale esaminato a quella teorica del gesso.

TABELLA V - Risultati analitici per la frazione incolore del gesso.

	percentuali in peso	percentuali in peso ricalcolate a 100	teorico per CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O
Ins.	0.57		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.11		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24		
FeO	0.06		
MgO	tr.		
CaO	32.12	32.62	32.57
SO <sub>3</sub>	45.59	46.30	46.50
H <sub>2</sub> O	20.76	21.08	20.93
Totale	99.85	100.00	

Un singolare risultato è stato invece offerto dalle determinazioni chimiche condotte sulla frazione colorata; i dati analitici, riportati nella tabella VI, indicano infatti la presenza di una certa quantità di rame e di ferro bivalente accanto al calcio.

TABELLA VI - Risultati analitici per la frazione colorata del gesso.

	1° analisi	2° analisi	media	rapp. molec.	gruppi isomorf.
Ins.	0.08	0.11	0.09		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06		0.06		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.03		0.03		
FeO	0.81		0.81	0.0113	} 0.5753
CuO	1.61	1.37	1.49	0.0187	
MgO	ass.				
CaO	30.54	30.63	30.58	0.5453	} 0.5750
SO <sub>3</sub>	46.03		46.03	0.5750	
Cl	ass.				
CO <sub>2</sub>	ass.				
H <sub>2</sub> O	20.61	20.88	20.75	1.1518	1.1518
Totale	99.77		99.84		

*Discussione dei risultati.* - I dati della tab. VI sembrano indicare chiaramente l'esistenza di sostituzioni isomorfe fra gli ioni  $\text{Ca}^{++}$  ed  $\text{Fe}^{++}$ ; ed in misura maggiore fra  $\text{Ca}^{++}$  e  $\text{Cu}^{++}$ , in seno al gesso verde studiato. E precisamente si avrebbe in esso un rapporto atomico  $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{Ca} = 0,021 : 0,034 : 1$ .

Non mi risulta che sia stata mai segnalata, fino a questo momento, la presenza di sostituzioni isomorfe così sensibili entro il reticolo del gesso, che viene anzi di regola considerato fra quei pochi minerali che non presentano mai variazioni sensibili nella loro composizione. In relazione a questo fatto, le analisi di gesso che potrebbero fornire dei dati confronto sono straordinariamente scarse nella letteratura, e le poche esistenti sono riferite a materiali così impuri da non poter essere prese in considerazione per quanto concerne l'eventualità di sostituzioni isomorfe.

Il bario e lo stronzio, quest'ultimo in tracce minime, sono gli unici costituenti minori finora segnalati con sicurezza per questo minerale (25); benchè il primo di essi non faccia ordinariamente parte del gruppo isomorfogeno del calcio, tuttavia ne è comprensibile la presenza dato il valore relativamente elevato (da 2,38 a 2,59 Å) delle distanze di legame calcio-ossigeno in questa sostanza (26).

Il valore piuttosto elevato di queste distanze di legame, tale che, accettando per l'ossigeno il raggio atomico 1,32 Å comunemente adottato, ne conseguirebbe per il  $\text{Ca}^{++}$  in coordinazione 10 un valore compreso fra 1,16 ed 1,27 Å, rende invece piuttosto improbabile la sostituzione del  $\text{Ca}^{++}$  con ioni a carica eguale ma di raggio sensibilmente minore.

Dal punto di vista del comportamento geochimico del calcio e del rame, tale sostituzione non appare invece impossibile, essendo ormai dimostrata l'appartenenza del rame al gruppo isomorfogeno del magnesio (27) (28).

La sostituzione del calcio con elementi di questo gruppo, ad es. ferro bivalente o magnesio, non è però un fatto troppo frequente in natura. Oltre che nei carbonati della serie trigonale, nei quali il calcio può essere sostituito da quantità non trascurabili di elementi del gruppo isomorfogeno del magnesio, essa si verifica solo in un numero piuttosto limitato di composti con reticolo anisodisimico, i soli che verranno qui presi in considerazione perchè meglio confrontabili con il caso del gesso.

Tra i fosfati, la sostituzione fra calcio e metalli del gruppo



isomorfo del magnesio è nota per la graffonite, con rapporti atomici:

$$\begin{aligned} \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mn} &= 1,0 : 4,6 : 4,3 \\ &= 2,0 : 5,0 : 3,0 \\ &= 1,0 : 1,8 : 1,0 \end{aligned}$$

per la dickinsonite:

$$\begin{aligned} \text{Ca} : \text{Mg} : \text{Fe} : \text{Mn} &= 1,0 : 1,2 : 4,9 : 12,7 \\ \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mn} &= 1,0 : 1,8 : 7,6 \end{aligned}$$

per la picrofarmacolite:

$$\text{Ca} : \text{Mg} = 5,5 : 1,0$$

per la sinadelfite:

$$\text{Pb} : \text{Ca} : \text{Mg} : \text{Mn} = 6,5 : 1,0 : 6,5 : 33,5$$

e per la roscherite:

$$\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Mn} = 1,0 : 0,7 : 1,0.$$

Può inoltre ricordarsi il caso dei nitrati esaidrati di calcio e di magnesio, che sono isostrutturali benchè notevolmente diversi per costanti cristallografiche; e quello tipico della autunite e torbernite e della meta-autunite e meta-torbernite, per cui sono note le costanti reticolari:

autunite:	$a_0 = 6,99$	$c_0 = 20,63$
torbernite:	$a_0 = 7,05$	$c_0 = 20,50$
meta-autunite:	$a_0 = 6,98$	$c_0 = 8,42$
meta-torbernite:	$a_0 = 6,95$	$c_0 = 8,60$

La sostituzione fra calcio e rame è stata riscontrata nella serpierite, con rapporti atomici  $\text{Ca} : \text{Cu} : \text{Zn} = 1,4 : 7,7 : 1,7$ ; ed infine è di particolare interesse il caso della brushite e della farmacolite, isostrutturali con il gesso, e nelle quali è stato determinato il 0,52 ed il 0,30 di  $\text{MgO}$  rispettivamente.

Tutti questi dati concordano nel far ritenere non impossibile la sostituzione fra calcio, ferro bivalente e rame, che i dati analitici da me ottenuti indicherebbero per il gesso: tuttavia essi non possono costituire una conferma definitiva di questa ipotesi, conferma che potrebbe eventualmente trovarsi in uno studio del sistema  $\text{CaSO}_4 - \text{CuSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

Accettando comunque l'ipotesi di una sostituzione isomorfa, è naturale chiedersi se essa alteri o no le costanti reticolari del

minerale. Nell'impossibilità di eseguire, data l'imperfezione dei cristalli, ricerche strutturalistiche più esaurienti, ho eseguito in parallelo vari spettrogrammi di polvere per ciascuna delle due frazioni di gesso esaminate. I dati relativi alle determinazioni, eseguite in camera di mm 114,6 di diametro utilizzando la radiazione  $K_{\alpha}$  del rame, corretti per lo spessore della pellicola e della sigaretta, sono confrontati nella tab. VII:

TABELLA VII - *Parametri reticolari relativi al gesso di Capo Calamita.*

frazione incolora		frazione verde		valori per $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
7.44	ff	7.37	ff	7.20	100
4.76	av	4.77	av	4.76	20
4.24	ff	4.31	ff	4.28	100
3.76	d	3.77	d	3.80	60
3.11	d	3.06	d	3.08	50
2.88	d	2.88	m	2.88	60
2.67	d	2.69	dd	2.69	60
2.52	av				
2.20	m	2.20	d	2.21	60
2.07	f	2.08	f	2.08	100
1.88	m	1.88	f	1.88	80
1.80	m	1.80	m	1.80	70
1.77	d	1.77	d	1.76	70

Considerato il modo con cui fluttuano le differenze tra questi dati, non è possibile dedurne alcuna diversità significativa fra i parametri reticolari relativi alle due varietà di gesso: fatto questo del resto in accordo con l'insignificante variazione che la sostituzione completa del calcio con il rame induce, ad es., nei reticoli cristallini dei minerali del gruppo dell'autunite e della meta-autunite.

Supponendo dunque che le sostituzioni osservate non provochino variazioni apprezzabili nelle costanti reticolari del gesso, è possibile calcolare la densità del gesso puro e quella di un gesso contenente ferro e rame nelle proporzioni indicate dai dati analitici.

Adottando le dimensioni della cella elementare proposte da Onorato (29) o da Gossner (30) si calcolano i seguenti valori delle densità:

per il gesso puro	2.290
per il gesso con $\text{Ca} : \text{Fe} : \text{Cu} = 9,45 : 0,20 : 0,35$	2.312
valore sperimentale:	$2.336 \pm 0,004$

Una conseguenza che deriva dall'ammissione delle sostituzioni isomorfe indicate dall'analisi è infine che il reticolo del gesso, il quale per quanto visto non muterebbe sensibilmente le sue caratteristiche e pertanto conserverebbe inalterate o quasi le distanze  $Me^{++} - O$ , verrebbe ad essere sensibilmente meno compatto di quello normale. In ciò potrebbe trovare una spiegazione la constatata diminuzione degli indici di rifrazione per la frazione cuprifera; è noto infatti (31) che, nei cristalli, la direzione di propagazione corrispondente all'indice maggiore è di regola anche quella corrispondente ad una maggiore densità reticolare: ad es., nel caso stesso del gesso l'asse  $\gamma$  dell'indicatrice forma un angolo di pochi gradi con la normale a  $(\bar{1}01)$ , che è la direzione di maggior densità reticolare e di minore modulo per il coefficiente vettoriale di dilatazione termica.

### Conclusioni.

L'analisi chimica e le determinazioni della proprietà fisiche dei vari minerali presenti in alcune incrostazioni cristalline raccolte nel giacimento ferrifero di Capo Calamita (Elba) ha permesso di identificare fra le varie fasi presenti la paratacamite, modificazione trigonale del composto  $Cu_2(OH)_2Cl$ , ed una singolare varietà cuprifera di gesso.

Il ritrovamento della paratacamite in natura, che è il primo per l'Italia (1) ed il secondo finora estesamente descritto (e probabilmente di gran lunga il più cospicuo fra tutti), assume una particolare importanza in quanto conferma definitivamente la validità della paratacamite come specie mineralogica, validità negata da Ungemach e solo recentissimamente riconosciuta di nuovo da Frondel.

I dati analitici concernenti il gesso cuprifero associato alla paratacamite sembrano indicare in esso la presenza di sostituzioni isomorfe fra calcio, ferro bivalente e rame. Tale fatto concorda anche con le proprietà fisiche determinate per questo minerale; tuttavia la mancanza di conferme sicure, provenienti dalla conoscenza del sistema  $CaSO_4 - CuSO_4 - H_2O$ , è tale da lasciare perplessi nell'accettazione di questo risultato.

(1) Ove si eccettui l'atolina di Scacchi, minerale vesuviano che Frondel identifica con la paratacamite.

BIBLIOGRAFIA

- (1) GÖRGEY R., *Neue Mineralvorkommen aus Elba*. Tscherm. Min. Petr. Mitt. 26, (1907).
- (2) MANASSE E., *Sopra alcuni minerali della Toscana*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 27, (1911).
- (3) MANASSE E., *Identità fra la cosiddetta ihleite elbana e la copiapite*. Proc. Verb. Soc. Tosc. Sci. Nat. 27, (1911).
- (4) MILLOSEVICH F., *Una varietà di calcite cobaltifera di Capo Calamita nell'Isola d'Elba*. Rend. R. Accad. Lincei, Ser. V 19, (1910).
- (5) D'ACHIARDI A., *Mineralogia della Toscana*. Pisa, (1872).
- (6) MILLOSEVICH F., *I 5000 elbani del museo di Firenze*. Firenze, (1914).
- (7) MINGUZZI C., *I costituenti minori dei minerali di ferro elbani. Ricerca e dosatura spettrografica dei costituenti minori delle ematiti e delle magnetiti*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 52, (1950).
- (8) MINGUZZI C., *I costituenti minori dei minerali di ferro elbani. Ricerca e dosatura spettrografica dei costituenti minori delle limoniti*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 59, (1952).
- (9) COCCO G. - GARAVELLI C., *Studio di alcuni problemi geochimici relativi al giacimento di Capo Calamita (Isola d'Elba)*. Rend. Soc. Min. Ital. 10, (1953).
- (10) SCHNEIDERHÖN H., *Die Oxydations- and Zementationszone in der sulfidischen Erzlagertstätten*. Fortschr. Min. Krist. Petr. 9, (1924).
- (11) WINCHELL A., *Elements of optical mineralogy*. New York, (1951).
- (12) WALDO A., *Identification of the copper ore minerals by means of X-ray powder diffraction patterns*. Am. Min. 20, (1935).
- (13) SMITH H., *Paratacamite, a new oxychloride of copper*. Min. Mag. 14, (1907).
- (14) PALACHE C. - BERMAN H. - FRONDEL C., *Dana's System of mineralogy*. New York, (1951).
- (15) UNGEMACH M. H., *L'atacamite*. Bull. Soc. Fr. Min. 34, (1911).
- (16) DOELTER C. - LEITMEIER H., *Handbuch der Mineralchemie*. Dresda, (1931).
- (17) HINTZE C., *Handbuch der Mineralchemie*. Lipsia, (1915).
- (18) PASCAL P., *Traité de chimie minérale*. Parigi, (1933).
- (19) STRUNZ H., *Mineralogische Tabellen*. Lipsia, (1949).
- (20) MAILHE M. A., *Action de l'hydrate cuivrique sur les dissolutions des sels métalliques*. C. R. Acad. Sci. 133, (1901).
- (21) MELLOR J. W., *A comprehensive treatise on inorganic and teoretical chemistry*. Londra, (1948).
- (22) ROOKSBY H. P. - CHIRNSIDE R. C., *The formation of basic copper chloride and its identity with atacamite*. Jour. Soc. Chem. Indust. 53, (1934).
- (23) FRONDEL C., *On paratacamite and some related copper chlorides*. Min. Mag. 29, (1950).
- (24) TONANI F., *Determinazione rapida degli indici di rifrazione col metodo dell'immersione. Uso di un prisma cavo di forma particolare*. Rend. Soc. Min. Ital. 11, (1954).
- (25) CAROBBI G., *Su una varietà di gesso dell'isola di Vulcauo (Eolie) contenente bario e stronzio*. Ann. Oss. Vesuv. 2, (1925).

- (26) WOOSTER W. A., *On the crystal structure of gypsum*. Zeit. Krist. 94, (1936).
- (27) CAROBBI G., *Proposte per un sistema cristallografico degli ioni*. Atti Acc. Sci. Lett. Modena 7, (1947).
- (28) MINGUZZI C., *Contributi allo studio della geochimica del rame: l'isoterma a 30°C del sistema  $\text{CuSO}_4 - \text{MgSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$* . Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 55, (1948).
- (29) ONORATO E., *Ueber den Feinbau des Gipses*. Zeitsch. Krist. 71, (1929).
- (30) GÖSSNER B., *Ueber Sulfate und Phosphate mit ähnlichem Kristallgitter*. Zeitsch. Krist. 96, (1937).
- (31) WOOSTER W. A., *On the relation between double refraction and crystal structure*. Zeit. Krist. 80, (1931).