

CARLO GARAVELLI

RITROVAMENTO DI OXALITE
TRA I MINERALI SECONDARI DEL GIACIMENTO
DI CAPO CALAMITA

Ho avuto occasione di raccogliere, in una escursione effettuata sul giacimento ferrifero di Capo Calamita (Isola d'Elba), alcuni esemplari di limonite terrosa accompagnata da numerosi cristalli di un minerale che ho potuto identificare per oxalite: $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Il luogo di ritrovamento si trova quasi al centro dell'area mineralizzata di Capo Calamita, e precisamente ai margini di un grande piazzale aperto lungo un sentiero che conduce dagli impianti del Piano Patate al piano inclinato che collega al mare il cantiere Civette.

La massa limonitica costituente i predetti campioni ha l'aspetto tipico della limonite di alterazione superficiale: sono masse piuttosto incoerenti, terrose, di colore variabile dal giallo al bruno rossastro. Impiantati su questa limonite, oppure interamente interclusi entro di essa, si notano cristallini a prevalente habitus prismatico, di colore giallo-ambra, che spiccano sulla limonite terrosa per la loro lucentezza resinosa ed il vivo splendore. Le dimensioni di questi cristalli vanno da meno di un decimo di mm a qualche mm secondo l'allungamento, e sono sempre molto sottili; un solo individuo, da ritenersi del tutto eccezionale, presentava una sezione basale di circa dieci mm².

I caratteri esteriori del minerale, ed i risultati di una microanalisi qualitativa, mi fecero pensare trattarsi dell'oxalite, ossalato ferroso diidrato, rarissima specie minerale che già il Manasse (1) aveva descritta per il giacimento ferrifero elbano di Capo d'Arco. Secondo i dati di Manasse, l'oxalite è rombica, di classe non determinata, con costanti cristallografiche approssimate:

$$a : b : c = 0,773 : 1 : 1,104$$

Il materiale si presenta in cristalli sempre aciculari secondo l'asse Z, con facilissima sfaldatura secondo (1 1 0) ed altre meno facili secondo pinacoidi paralleli a Z.

A causa della presenza di queste sfaldature, i cristallini raccolti a Capo Calamita si disfacevano in tanti piccolissimi aghetti anche per debolissima compressione. E' risultato pertanto impossibile ottenere cristalli sufficientemente piccoli da permettere ricerche al microscopio, e che non fossero questi esili aciculi che si formano per sfaldatura. Questi aghetti, allungati secondo Z, presentavano costantemente facce profondamente striate in direzione parallela al loro allungamento. Il minerale è birifrangente biassico, con elevato potere rifrangente e birifrazione altissima. Il pleocroismo è assai sensibile, dal verde-bluastrò appena sensibile in direzione normale all'allungamento degli aciculi al giallo in direzione parallela; l'estinzione è retta, con direzione di estinzione coincidente con l'allungamento.

L'indice di rifrazione parallelo all'asse Z (indice γ , secondo l'orientazione ottica data da Manasse) è stato ripetutamente misurato per immersione in miscela di ioduro di metilene e monobromonaftalina. L'apprezzamento della linea di Becke è reso molto difficoltoso dalla striatura presentata dagli aghetti; dalla media di varie determinazioni si ricava:

$$\gamma = 1,695$$

valore concordante con quello trovato da Manasse ($\gamma = 1,692$). Non è stato possibile misurare gli altri indici principali, data l'esilità degli aghetti.

A causa della esigua quantità di sostanza che fu possibile purificare manualmente al microscopio binoculare, ho dovuto procedere ad analisi chimiche in scala ridotta. Su di una prima porzione sono stati dosati il ferro (come Fe_2O_3) ed il radicale ossalico (come CaO), che sono stati separati per trattamento a caldo del minerale con soluzione concentrata di carbonato sodico. Su porzioni diverse sono state eseguite due determinazioni della perdita complessiva alla calcinazione (somma di C_2O_3 ed H_2O) ed una determinazione separata di C_2O_3 ed H_2O mediante una combustione. Nei residui di queste due prove, ripresi con HCl, furono successivamente dosati con i soliti metodi il ferro, il calcio ed il magnesio. Venne pure eseguita, con esito negativo, una ricerca del manganese. Su di un'ultima frazione del minerale venne infine determinata direttamente l'acqua, con il metodo di Penfield.

I valori trovati per la perdita totale alla calcinazione hanno

servito da semplice controllo e sono stati esclusi dal calcolo dei valori medi. E' stata omessa anche una determinazione diretta del ferro ferroso: poichè si era constatato nei saggi qualitativi preliminari che la soluzione cloridrica del minerale dava con KCNS solo una debole colorazione, tutto il ferro presente (pesato in ogni caso come Fe_2O_3) è stato considerato come bivalente. Nel calcolo dei valori relativi alla perdita alla calcinazione è stato tenuto conto della ossidazione del ferro bivalente.

La seguente tabella riassume i risultati di queste analisi chimiche; la composizione centesimale del minerale viene poi calcolata (penultima colonna) in base ai valori medi ottenuti nelle varie determinazioni, e confrontata (ultima colonna) con i valori teorici per $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

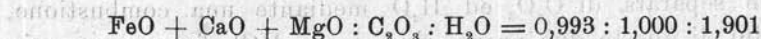
TABELLA I. — Risultati delle analisi chimiche per l'oxalite di Capo Calamita.

FeO	38,75	39,69	39,57	39,15	39,29	39,96
CaO		0,23	0,32	0,30	0,28	
MgO		0,64	0,80	0,76	0,73	
C_2O_3	42,15			40,51	41,33	40,01
H_2O		60,02	58,55	20,75	18,57	19,66
		<u>100,58</u>	<u>99,24</u>	<u>101,47</u>	<u>101,29</u>	<u>100,00</u>

Calcolando i rapporti molecolari per la somma degli ossidi dei metalli bivalenti, il radicale ossalico e l'acqua, si ottengono i valori indicati nel seguente prospetto:

FeO	0,547	} 0,570
CaO	0,005	
MgO	0,018	
C_2O_3		0,574
H_2O		1,901

Si hanno dunque i rapporti seguenti:



praticamente coincidenti con quelli dell'ossalato ferroso diidrato.

La diagnosi del minerale è stata confermata mediante esecuzione di due spettri di polvere; uno con posa di 2 ore e l'altro con posa spinta a 7 ore. Fu usata una camera di mm 57,3 di raggio; radiazione K_α del molibdeno filtrata. Le intensità relative

sono state apprezzate visualmente; non è stato possibile applicare la correzione per lo spessore della pellicola. I valori di $d_{h,k,l}$ relativi alle riflessioni riscontrate sono riportati nella tabella II, confrontati con i valori tabulati dall'indice A. S. T. M. (2) per $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Le numerose righe che non compaiono fra questi ultimi dati, e che invece sono apparse nello spettro con sette ore di posa, concordano all'incirca come posizione, ed anche in parte come intensità relative, con quelle che lo stesso indice riporta per gli ossalati diidrate dei metalli bivalenti del gruppo isomorfogeno del magnesio (Mg, Mn, Zn, Ni, Co), composti che sono tutti isostretturali tra loro.

TABELLA II. — Valori di $d_{h,k,l}$ per l'oxalite.

Posa: 7 ore		Posa: 2 ore		Valori riportati dall'indice A.S.T.M	
$d_{h,k,l}$	int.	$d_{h,k,l}$	int.	$d_{h,k,l}$	int.
5,53	dd				
4,79	ff	4,79	ff	4,75	100
4,13	dd				
3,86	d	3,85	d	3,83	23
3,59	m	3,52	m	3,58	23
3,01	f	2,95	f	2,98	34
2,64	f	2,61	f	2,61	34
2,45	d				
2,26	d	2,30	dd	2,23	6
2,02	dd	2,00	d	2,02	6
1,92	d			1,93	6
		1,87	dd	1,87	6
1,81	f	1,81	m	1,81	11
1,72	dd				
1,52	dd				
1,37	m				
1,25	d				
1,14	dd				

Anche per via roentgenografica sembra dunque accertata la identità fra il minerale rinvenuto a Capo Calamita e l'oxalite.

Oltre al suo interesse naturalistico, rappresentato dalla estrema rarità di questa specie minerale (a quanto risulta dalla letteratura il presente ritrovamento sarebbe l'ottavo fino ad ora segnalato ed il secondo per l'Italia), mi sembra che questo ritrovamento possa essere degno di nota sotto due aspetti. In primo luogo esso viene a confermare la formula assegnata dal Manasse al minerale in questione, formula che questo Autore, disponendo solo di analisi piuttosto sommarie sul prodotto naturale, aveva dedotto principalmente dal confronto fra le proprietà ottiche dell'oxalite di Capo d'Arco (Elba) e quelle del sale $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ preparato per sintesi. La formula proposta dal Manasse è quella attualmente accettata in tutti i trattati, mentre in precedenza si ammetteva la presenza di $3\text{H}_2\text{O}$ per $2\text{FeC}_2\text{O}_4$ (3). A questo proposito possono riuscire interessanti le osservazioni di Hüttig e Klapholz (4), i quali hanno stabilito che i due composti $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 3,6\text{H}_2\text{O}$ possiedono un identico spettro di polvere. L'ossalato di zinco diidrato è, come già rilevato, isostrutturale con il minerale oxalite: ciò farebbe pertanto pensare che nei composti di questo tipo l'acqua di cristallizzazione presenti un comportamento per così dire « zeolitico ». Sarebbero dunque possibili composti con maggior contenuto d'acqua di quello richiesto dalla formula comunemente adottata, ed anche composti con contenuto in acqua leggermente minore, senza che ciò comporti sensibili variazioni nella struttura e nelle proprietà fisiche di queste sostanze. Ciò spiegherebbe quei risultati analitici che, contrariamente al caso presente ed a quello studiato dal Manasse, si riferivano a materiali microcristallini.

In secondo luogo, il ritrovamento presente è l'unico, dopo quello del Manasse, che abbia fornito cristalli ben definiti di questo minerale. Ciò potrà permettere qualche indagine strutturalistica su questo composto, in quanto nè dell'ossalato ferroso, nè degli altri ossalati dei metalli del gruppo isomorfogeno del magnesio, è possibile ottenere artificialmente cristalli impiegabili in ricerche di questo tipo. Su questo argomento sono pertanto in corso ulteriori ricerche.

BIBLIOGRAFIA

- (1) E. MANASSE, *Oxalite di Capo d'Arco (Isola d'Elba)*. Rend. Acc. Naz. Lincei Ser. V, 19 (1910).
- (2) AM. SOC. TESTING MATERIALS, *Alphabetical and grouped index of X-ray diffraction data*. Pubbl. n.° 48b, Filadelfia (1950).
- (3) C. HINTZE, *Handbuch der Mineralogie*. Berlino (1923).
- (4) G. F. HÜTTIG e B. KLAPHOLZ, *Die Hydrate, Methanolate und Pyridinate des Zinkoxalats*. Ztsch. anorg. allg. Chem., 207 (1932).