

MARIA GRAZZINI

## SULLA PRESENZA DELLA CONNELLITE FRA I PRODOTTI DELLE FUMAROLE VESUVIANE

Nel museo di questo istituto è conservato un campione costituito da poche crosticine verdastro-cilestrine, classificato come cupromagnesite (Vesuvio 1872). Alcuni saggi hanno dimostrato però, che il miscuglio contiene  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_4$ , mentre è assente il magnesio. La quantità di prodotto disponibile non ha permesso l'analisi quantitativa.

Le ricerche ottiche e strutturistiche hanno consentito di identificare questo prodotto vesuviano con la connellite, minerale finora mai rinvenuto al Vesuvio.

Arturo Connel (1) scoprì la connellite in Cornovaglia e la assegnò al sistema esagonale. Prior (2) successivamente la identificò, con osservazioni ottiche e saggi chimici, fra i minerali provenienti da Namaqualand (Sud Africa), accompagnata da cuprite, malachite e quarzo. Miers (3) nel 1893 esaminò dei campioni di Cornisch, dove la connellite si trovava associata a spangolite. Lacroix (4) segnalò il minerale a Mauzaia (Algeria). Pelloux (5) rinvenne la connellite nel 1912 ad Arenas in Sardegna. Palache e Merwin (6) hanno studiato, sia otticamente che chimicamente, un campione proveniente dalla miniera di Calumet e Arizona nel distretto di Bisbee (Arizona), nel quale si trovano pure incrostazioni di cuprite, melanoalcite e spangolite. Ford e Bradley (7) hanno eseguito osservazioni ottiche, cristallografiche e chimiche su minerali della miniera di Czar nel distretto di Bisbee (Arizona), e della miniera Grand Central, Eureka, distretto di Tintic (Utah), trovando associati alla connellite, cuprite, azzurrite, malachite e spangolite e, in un unico caso, atacamite. Bannister, Hey e Claringbull (8) hanno esaminato campioni delle miniere di Cornisch e della miniera Grand Central, distretto di Tintic (Utah).

Fra i dati analitici sulla connellite riportati nella letteratura e riassunti nella tabella seguente, si trovano sensibili discordanze;

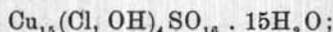
ciò è dovuto alla rarità del minerale ed alla conseguente impossibilità di procedere ad analisi ripetute su quantità sufficienti di sostanza. La connellite infatti è stata sempre ritrovata in piccolissime quantità.

TABELLA I

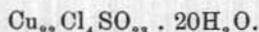
	I	II	III	IV
CuO	72.3	75.96	73.38	73.41
SO <sub>3</sub>	4.9	3.43	3.15	3.84
Cl	7.4	6.37	6.82	7.05
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	0.72	0.30
H <sub>2</sub> O	17.2	16.07	17.13	16.81
	<hr/> 101.8	<hr/> 101.83	<hr/> 101.20	<hr/> 101.41
O = Cl <sub>2</sub>	1.67	1.42	1.53	1.59
	<hr/> 100.13	<hr/> 100.41	<hr/> 99.67	<hr/> 99.62

I - Cornovaglia, Inghilterra (Penfield) — II - Miniera di Calumet e Arizona, distretto di Bisbee (Palache e Merwin) — III - Miniera di Czar, distretto di Bisbee, Arizona (Ford e Bradley) — IV - Grand Central, Eureka, distretto di Tintic, Utah (Ford e Bradley).

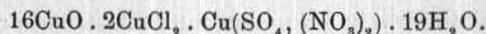
I precedenti valori hanno condotto i ricercatori a stabilire formule diverse. Penfield (9) per connellite proveniente dalla Cornovaglia calcolò la formula:



successivamente Palache e Merwin (6) per i cristalli della miniera di Calumet e Arizona, Bisbee, proposero:

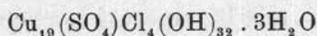


In una ulteriore ricerca Ford e Bradley (7) per campioni di Bisbee (Arizona) e Tintic (Utah), giunsero alla composizione:



Le suddette formule sono poco soddisfacenti, in quanto le percentuali degli elementi ricalcolate dalla formula stessa non corrispondono ai dati sperimentali dei singoli Autori. Bannister, Hey e Claringbull (8) si sono serviti delle analisi chimiche di cui sopra, esaminate però alla luce dei dati strutturalistici, e sono giunti

alla formula :



alla quale corrispondono i seguenti dati teorici :



La presenza del radicale nitrico è probabile, in seguito ai risultati strutturalistici di Bannister, Hey, Claringbull (8), poichè la connellite è isomorfa con la buttgembachite ed è presumibile una sostituzione di  $\text{SO}_4''$  con  $2\text{NO}_3'$ .

Le prime ricerche strutturalistiche sul minerale sono quelle di Waldo (10), che ha fatto degli spettri di polvere su numerosi minerali di rame, riunendo i dati in tabelle; i risultati ottenuti per la connellite sono riportati nella tabella III.

Per quanto concerne le costanti reticolari, si hanno valori discordanti; il Dana riporta i valori di Weichel (11)  $a = 13.547$ ,  $c = 9.07$ ; mentre dal più recente studio di Bannister, Hey e Claringbull (8), su campioni provenienti dalla miniera Grand Central, Eureka, Tintic (Utah), Cornovaglia (Inghilterra) e Namaqualand (Sud Africa) si ha  $a = 15.82$ ,  $c = 9.14$ ; i dati ottenuti da questi Autori con gli spettri di polveri sono elencati nella tabella III.

La non perfetta concordanza delle righe dei fotogrammi delle polveri potrebbe, in parte, essere attribuita alla presenza di  $\text{NO}_3'$  quale sostituyente del  $\text{Cl}'$ .

Il campione della collezione Ciampi è costituito da crosticine verdi-cilestrine; alcune di queste, di colore blu-verdastro con piccoli aghi disposti a raggera o raggruppati a ciuffetti, sono costituite essenzialmente da connellite.

Le indagini ottiche hanno permesso di identificare dei cristalli costituiti da esili aghetti lunghi 0.05 mm., di colore bluastro, fortemente birifrangenti, con estinzione parallela all'allungamento che è positivo; il pleocroismo è assente.

Su cristalli opportunamente scelti è stato determinato l'indice di rifrazione, col metodo dell'immersione, dentro un prisma cavo (12), usando un miscuglio di ioduro di metilene e monobromonaftalina.

Il prisma consentiva la misura immediata dell'indice di rifrazione del liquido al goniometro, permettendo anche di mantenere la temperatura costante.

Si è trovato  $\omega = 1.733$  e  $\varepsilon = 1.765$  per  $\lambda_{\text{Na}} = 589 \mu\mu$  alla temperatura di  $15^\circ$ ; quindi  $\omega - \varepsilon = 0.022$ .

Il confronto con i dati della letteratura (tabella II) mostra la identità dei cristalli vesuviani con la connellite.

TABELLA II

<i>Autori</i>	<i>Località</i>	$\omega$	$\epsilon$
Palache e Merwin	miniera Calumet e Arizona (distretto di Bisbee-Arizona)	1.724	1.746
Ford e Bradley	miniera di Czar (distretto di Bisbee-Arizona)	1.730	1.754
Pelloux	Arenas-Sardegna	1.735	1.758
Grazzini	Vesuvio	1.733	1.756

Sono stati pure notati rari cristalli di colore azzurro cupo, fortemente birifrangenti. L'indice di rifrazione, determinato con un miscuglio di ioduro di metilene e monobromonaftalina, è risultato superiore a quello della connellite, e precisamente  $\alpha' = 1.730$  e  $\gamma' = 1.835$ ; questo composto anche per quanto risulta dal fotogramma di Debye deve essere identificato con l'azzurrite.

Alcuni saggi hanno permesso di osservare che, la connellite, insolubile in acqua, si scioglie in acido cloridrico e nitrico; una sommaria microanalisi qualitativa, ha permesso di individuare, accanto al rame, la presenza di cloruri, e, in quantità subordinata, di solfati. Data l'esiguità del campione non è stato possibile fare un'analisi completa.

L'identificazione è stata pure eseguita con un fotogramma di polveri. I risultati, uniti a quelli degli altri sperimentatori, sono riportati nella tabella III, e l'accordo è buono, entro i limiti dei possibili errori sperimentali.

TABELLA III

Bannister, Hey, Claringbull	Waldo	Grazzini
13.70 ff	—	—
8.00 ff	—	—
6.90 dd	—	6.83 m
5.51 m	—	5.61 f
5.20 mf	—	5.16 ff
4.59 m	—	4.58 d

Bannister, Hey, Claringbull	Waldo	Grazzini
4.35 m	—	4.36 av
3.98 d	—	3.96 av
3.82 m	—	—
3.48 m	3.40 av	3.50 f
3.27 mf	3.20 m	—
2.96 d	—	2.99 av
2.85 d	—	2.84 m
2.75 ff	2.72 f	2.75 ff
2.62 mf	—	2.65 mf
2.59 m	2.58 av	2.59 m
2.51 f	} 2.48 f	2.54 m
2.46 dd		2.43 av
2.38 av	—	—
2.29 ff	2.27 f	2.27 ff
2.25 md	—	—
2.20 md	2.18 av	2.19 d
2.09 av	—	2.090 d
2.04 av	—	2.040 av
1.98 md	—	1.978 dd
1.91 dd	1.950 dd	1.950 dd
1.855 dd	—	—
1.811 dd	—	—
1.799 dd	1.800 av	—
1.754 mf	1.745 av	1.767 f
1.725 dd	—	—
1.673 d	—	—
1.644 av	—	—
1.613 mf	1.607 f	1.612 m
1.580 m	1.573 d	1.575 d
1.546 d	—	—
1.520 dd	—	1.523 dd
1.488 f	1.481 m	—
1.464 dd	—	—
1.443 dd	—	—
1.419 d	—	—
1.392 dd	1.385 av	—
1.371 dd	—	—
1.354 d	—	—
1.333 av	—	—
1.313 mf	—	—
—	1.306 av	—

Nel mio spettrogramma di polvere si trovano anche altre righe, alcune delle quali sono attribuibili all'azzurrite, già identificata al microscopio.

I fotogrammi delle polveri confermano, che i pochi aghetti del prodotto vesuviano devono essere identificati con la connellite. E' la prima volta che tale minerale viene rinvenuto al Vesuvio.

*Firenze, Istituto di Mineralogia dell' Università  
Centro di Studio per la Geochimica del C. N. R.*

### BIBLIOGRAFIA

- (1) CONNELL A. - *Neues Kupfer-Mineral aus Cornwall* - Neues Jahrbuch für Mineralogie, X, p. 197 (1849).
- (2) PRIOR G. T. - *Note on connellite from a New Locality* - Mineralogical Magazine, VIII, p. 182 (1889).
- (3) MIERS H. A. - *Spangolite* - Mineralogical Magazine, X, p. 273 (1893).
- (4) LACROIX A. - *Mineralogie de la France et de ses colonies*, IV, p. 238 (1910).
- (5) PELLOUX A. - *Connellite di Arenas, Sardegna* - Ann. Museo Civico storia nat. Genova, V, p. 205 (1912).
- (6) PALACHE E. and MERWIN H. E. - *On connellite and chalcophyllite from Bisbee, Arizona* - The Amer. Journal of Science, XXVIII, p. 537 (1909).
- (7) FORD W. E. and BRADLEY M. - *On the identity of footeite with connellite together with description of two new occurrences of the mineral* - The Amer. Journal of Science, XXXIX, p. 670 (1915).
- (8) BANNISTER F. A., HEY M. H., CLARINGBULL G. F. - *Connellite, buttgenbachite and tallingite* - Mineralogical Magazine, XXIX, p. 280 (1950).
- (9) PENFIELD - *Connellite* - The Amer. Journal of Science, XL (1890).
- (10) WALDO A. W. - *Identification of the copper ore minerals by means of X ray powder diffraction patterns* - Amer. Mineralogist, XX, p. 575 (1935).
- (11) WEICHEL nel: DANA - *The System of Mineralogy* - II, New York, 1951.
- (12) TONANI F. - *Determinazione rapida degli indici di rifrazione col metodo dell'immersione. Uso di un prisma cavo di forma particolare* - Rend. Soc. mineral. Ital., XI (1955).