

LE COLLEZIONI DEL MUSEO DI MINERALOGIA DI FIRENZE: III) ARSENICO, ANTIMONIO, BISMUTO

GIAN PIERO BERNARDINI, CURZIO CIPRIANI, FERNANDO CORSINI,
GIUSEPPE MAZZETTI, PIERLUIGI PARRINI

Istituto e Museo di Mineralogia dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze

RIASSUNTO. — Sono stati esaminati 84 campioni del Museo di varia provenienza, classificati come arsenico, antimonio, bismuto e allemontite, costituenti quindi un gruppo omogeneo.

Nonostante la semplicità della composizione le attribuzioni sono risultate errate in 18 casi, sette con scambi entro il gruppo e undici al di fuori (antimonite, marcasite, pirite, arsenopirite, skutterudite, galena, ematite).

La misura delle costanti reticolari e del punto di fusione, oltre alle osservazioni microscopiche, hanno consentito di giungere a stimare le sostituzioni isomorfogene e di pervenire a qualche risultato che contribuisce a chiarire i rapporti dei minerali del sistema arsenico-antimonio.

Nei nostri campioni l'ormai discredita allemontite figura costituita o da stibarsenico, presente del resto in quasi tutti i campioni di arsenico sotto forma di smescolamenti, o da paradocrasite, minerale riconosciuto nel 1971 proprio durante il riesame di un campione di museo: a nostra conoscenza sono questi i primi ulteriori ritrovamenti di questo minerale che potrebbe essere non tanto raro.

Per i campioni di bismuto va osservata la quasi costante associazione con arseniuri, come nichelina, rammelsbergite ma soprattutto termini del gruppo della skutterudite.

ABSTRACT. — 84 samples of the homogeneous group As-Sb-Bi were examined by X-ray analyses, D.T.A. and reflected light microscopy. In spite of the compositional simplicity, many attributions were found to be incorrect. The lattice data and the melting points determined, allowed to evaluate the degree of isomorphous substitutions and to shed some light on the relations among the minerals in the As-Sb system.

The presence of stibarsen was revealed in 8 out of 20 As-samples as well as in 3 «allemontite» samples while 2 «allemontites» resulted to be paradocrasite, a mineral so far found only in a specimen of the U.S. National Museum. The

minerals associated with the As-Sb-Bi samples resulted to be those typical of occurrence localities.

Introduzione

È questa la terza nota sull'esame sistematico dei campioni del Museo di Mineralogia di Firenze condotto con lo scopo del controllo dell'attribuzione dei campioni, ma soprattutto della raccolta di dati su un notevole numero di esemplari. Dopo il gruppo della calcosina (CIONI DONATO e TROSTI, 1975) e della bornite (CIPRIANI et al., 1980), si è ritenuto di considerare il gruppo dei semimetalli del V gruppo del sistema periodico: arsenico, antimonio e bismuto.

Questo gruppo di elementi nativi è interessante dato che è piuttosto omogeneo e presenta, almeno nei prodotti sintetici, vastissime sostituzioni isomorfogene. Poiché a nostra conoscenza non si avevano dati su queste sostituzioni in prodotti naturali, era di qualche interesse poterne fornire partendo da un non disprezzabile numero di esemplari esistenti nel Museo: arsenico n. 24, antimonio n. 17, bismuto n. 40 oltre a 3 campioni classificati come «allemontite», per un totale quindi, nel gruppo, di 84 esemplari.

Tutti e tre questi elementi sono noti fin dall'antichità anche se spesso sono stati confusi fra loro o con altri metalli o anche composti: *Arsenico*, per i Greci «arsenikon», maschio, sembra per l'energia con la quale

reagisce e per gli alchimisti del medio evo *cobaltum testaceum* (con un aggettivo che si ritrova nelle descrizioni degli antichi cataloghi del Museo); *Antimonio*, «stibi» per i Greci e «stibium» per i Romani (dall'arabo «athimad» cioè belletto nero per gli occhi), prese questo nome nel medio evo: la derivazione da «anti-monaci» è chiara, meno chiaro è invece il significato che ha dato la stura a molte leggende e storielle; *Bismuto*, in tedesco «Wismuth», sembra da «Weisse Masse», massa bianca, o da quello persiano «isfidag», cioè bianco dall'aspetto dei suoi composti. A questo gruppo possiamo riferire anche i minerali arsenolamprite, stibarsenico, paradocrasite e l'«allemontite». Quest'ultimo termine, proposto da HAIDINGER nel 1845, avrebbe dovuto sostituire le varie terminologie fino allora usate (antimonio arsenicale, arseniuro di antimonio e simili) prendendo il riferimento dalla località Allemont in Francia, classica per materiali di questo tipo. A lungo considerato come la soluzione solida fra i due elementi, fu riconosciuto dal WRETLAD nel 1941 (STRUNZ, 1977) essere nella grande maggioranza dei casi un miscuglio, in fitto concrescimento con l'arsenico o con l'antimonio, di un composto $AsSb$, chiamato *stibarsenico*. Nel gergo minerografico, il composto puro viene detto «allemontite II», il concrescimento con l'antimonio «allemontite I» e quello con l'arsenico «allemontite III» (RAMDOHR, 1980). Nel 1971 durante il riesame di un campione dell'U.S. National Museum, indicato come «dyscrasite», venne identificato (LEONARD et al., 1971) come nuovo minerale il composto $Sb_2(As,Sb)_2$ che fu appunto denominato *paradocrasite* cioè «lega inaspettata» con derivazione greca⁽¹⁾. Infine l'*arsenolamprite* è stata riconosciuta come una fase rombica dell'elemento arsenico (JOHAN, 1959), dopo che era stata descritta come «Arsenikglanz» nel 1796 per le sue caratteristiche di lucentezza metallica da cui il nome di «arsenico brillante».

La difficoltà di rinvenimento di cristalli apprezzabili ha reso controversa l'attribuzione cristallografica dei tre elementi nativi:

(1) Il problema dell'allemontite e delle relazioni fra lo stibarsenico e la paradocrasite sarà oggetto di una nota separata.

considerati cubici dall'HAÜY, furono poi riconosciuti trigonali scalenoedrici rispettivamente dal ROSE nel 1849, dal MARX nel 1830 e dall'HAIDINGER nel 1849 (HINTZE, 1904). La struttura cristallina fu determinata pressochè contemporaneamente da diversi studiosi attorno al 1920 (ad es. JAMES e TUNSTALL nel 1920, JAMES nel 1921, OGG nel 1921, BRADLEY nel 1924) (WYCKOFF, 1965) e riferita al gruppo spaziale $R\bar{3}m$. Il legame fra gli atomi — non esistono molecole discrete — risuona fra covalente e metallico con un'occupanza dello spazio attorno al 40% (As 38%, Sb 41%, Bi 44%) ben

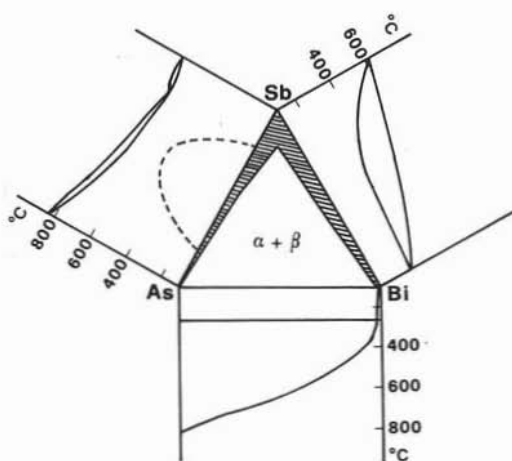


Fig. 1. — Diagramma ternario As-Sb-Bi a 25°C (da SHAKHTAKHTINSKAYA et al., 1971).

lontana quindi da quella di una struttura compatta. Il semplice confronto fra i raggi atomici dei tre elementi, in sostanza le relative distanze interatomiche, rende ragione del comportamento cristallografico; le differenze sono infatti le seguenti: As-Sb = 12,5%; Sb-Bi = 7,4%; As-Bi = 19,0%.

Puntualmente, i primi due sistemi binari forniscono soluzioni solide in tutte le proporzioni, anche se la differenza As-Sb, non trascurabile, comporta un minimo nella soluzione solida e a bassa temperatura composti intermetallici, mentre il terzo è del tipo eutettico, anzi praticamente monotettico (HANSEN e ANDERKO, 1958). D'altra parte una solubilità tra As e Bi ipotizzabile, almeno alle alte temperature, in base alla limitata differenza dei raggi ionici, non si realizza sia per la differenza di tipo di legame,

quasi covalente per l'As, più marcatamente metallico per il Bi, sia per la forte diversità di punto di fusione, 271° C per Bi e 818° C, sotto pressione, per As.

Del resto anche il sistema ternario, noto a temperatura ambiente, indica due fasi (As, Sb) e (Sb, Bi) con modesti contenuti ternari dell'ordine di pochi percento (SHAKHTAKHTINSKAYA et al., 1971, Fig. 1).

Per quanto riguarda i campioni esistenti nel Museo, anticipando in parte i risultati analitici, si può dare il seguente quadro riassuntivo delle determinazioni e delle conseguenti attribuzioni:

<i>c a m p i o n i</i>	<i>dispo- nibili</i>	<i>non esam.</i>	<i>esatti specie</i>	<i>gruppo</i>	<i>diversi</i>
Arsenico	24	1	19	1	3
Allemontite	3	—	1	2	—
Antimonio	17	1	10	3	3
Bismuto	40	8	26	1	5
	84	10	56	7	11

A parte il problema dei composti intermetallici As-Sb, le attribuzioni fatte visivamente nel passato sono sufficientemente corrette, anche se va tenuto conto della semplicità delle specie elementari considerate. Da segnalare gli scambi entro il gruppo (arsenico indicato come antimonio o bismuto e antimonio indicati come arsenico), ma soprattutto le attribuzioni fuori del gruppo (nel prospetto poste come « diversi »), che portano a minerali come antimonite, marcasite, pirite, arsenopirite, skutterudite, galena ed ematite. Il mancato esame di alcuni campioni va ricondotto alla presenza di spalmature insufficienti per l'analisi o all'esistenza di esemplari lucidati che non conveniva sciupare; in un caso infine si trattava evidentemente di un prodotto metallurgico artificiale, del resto così sinceramente descritto nell'inventario.

Può essere interessante verificare le varie descrizioni che di uno stesso campione sono state fatte nel corso di due secoli, dato che per molti esemplari è possibile risalire attraverso quattro diversi cataloghi fino all'inventario di fine '700. Nella maggior parte dei casi non si hanno differenze nella denominazione a parte qualche aggettivo più fantasioso, ma in qualche caso è evidente una di-

versa attribuzione pur nella sostanziale semplicità delle specie mineralogiche in questione, come può essere desunto dalla Tab. 1. Da notare il campione 660, indicato come antimonio nel 1844, come bismuto nel 1943 che alla verifica diffrattometrica è risultato essere invece arsenico con stibarsenico.

Osservazioni microscopiche

Al microscopio metallografico le sezioni lucide hanno mostrato le seguenti caratteristiche.

I campioni di arsenico si presentano in due modi diversi. Un primo gruppo comprende i campioni in cui è presente solo la fase arsenico che si mostra di colore bianco crema non pleocroica con evidente anisotropia da grigio-giallastro a grigio-verdognolo. Talvolta la struttura è pavimentosa, più spesso sono presenti fratture concentriche tipiche di un aspetto mammellonare. Un altro gruppo, comprendente i campioni che presentano l'associazione arsenico-stibarsenico, mostra nella massa dell'arsenico un'altra fase bianca non pleocroica con debolissima anisotropia da giallo chiaro a crema, attribuibile allo stibarsenico: questa seconda fase può presentarsi in smescolamenti lamellari fittissimi e piccolissimi oppure come granuletti riuniti a festoni.

Gli esemplari di antimonio mostrano la fase omonima bianca non pleocroica con anisotropia da giallo a grigio-bluastro talvolta complessivamente omogenea talvolta in plaghe associate ad altre piccolissime di diverse fasi non identificabili al microscopio ottico.

Una situazione analoga si verifica per i campioni di bismuto con l'ovvia differenza delle caratteristiche ottiche, aspetto bianco crema con debole pleocroismo e forte anisotropia da giallo chiaro a marrone a bruno scuro. La struttura è pavimentosa per i campioni puri; negli altri casi a larghe plaghe di bismuto sono associate plaghette di altre fasi non riconoscibili, salvo in un caso, con ogni probabilità smaltina. Due sezioni mostrano piccole sferule raggiate caratteristiche che successive analisi al microscopio elettronico a scansione e con spettrometria γ (2) hanno

(2) Un vivo ringraziamento al Dott. GIAMPIERO POLI di questo Istituto per le misure effettuate.

TABELLA 1

Confronto fra le descrizioni per uno stesso campione nei quattro cataloghi del Museo

n.	catalogo fine '700	catalogo primi '800	catalogo 1844	catalogo 1943	R x
595	Miniera di Ferro Arsenica le mescolata con cristalli di Quarzo e disposta a strati tortuosi con Ocre Marziale rossa d'Inghilterra	Ferro arsenicale grigio biancastro col Ferro ossidato bruno e col quarzo ialino, d'Inghilterra	Arsenico nativo grigio biancastro col ferro idrato bruno e col quarzo ialino d'Inghilterra	Arsenico nativo in massa impura e in cristalli allungati con quarzo e limonite. Inghilterra	n.e.
610	Calce di Manganese nerastra solida, e molto simile al Cobalto testaceo; della Boemia	Cobalto arsenicale testaceo concrezionato della Boemia	Arsenico nativo testaceo concrezionato, della Boemia	Arsenico in massa compatto alquanto concrezionato (Boemia)	As
611	Calce di Arsenico pulverulenta, rifiorita sopra un pezzo di Petroselce ripiena di arsenico testaceo; di Gieshübel, nella Sassonia	Arsenico ossidato bianco terroso, coll'arsenico nativo concrezionato, sopra una pietra calcarea, di Gieshübel nella Sassonia	Arsenico nativo concrezionato in cui sono sparse poche laminette di calce carbonata bianca, del filone di Geshiver nella Boemia	Arsenico in massa a superficie grigiastra con calcite. Geshiver (Boemia)	As
612	Cobalto arsenicale, stalattitico, e nero incrostato di spato pesante stalagmitico, e romboidale; di Joachimsthal, nella Boemia	Arsenico solforato rosso di forma primitiva trasparente, sull'arsenico nativo, esteriormente bruno concrezionato, di Joachimsthal nella Boemia	Realgar di forma primitiva, trasparente sull'arsenico nativo, esteriormente bruno concrezionato, di Joachimsthal (Boemia)	Arsenico in piccoli aggregati cristallini con calcopirite e dolomite. Joachimsthal (Boemia)	As
624	Antimonio arsenicale, e piumoso con i propri filamenti di colore argentino, sparsi sopra un ingemamento di cristalli di Rocca, che ha per base un filone di pietra cornea con vene tortuose di quarzo, di Felsobania (Transilvania)	Antimonio solforato in fibre sottilissime sericee sul quarzo ialino sopra una pietra calcarea traversata dal quarzo, di Felsobania in Transilvania	Antimonio solforato in fibre sottilissime sericee sul quarzo ialino sopra una pietra calcarea traversata dal quarzo, di Felsobania in Transilvania	Antimonio in venette attraversanti quarzite con cristalli di quarzo. Felsobania in Transilvania	mar
660			Antimonio nativo in lamine, di Andreasberg nell'Hartz	Bismuto massa compatta Andreasberg (Hartz)	As
665	Frammenti di ocre di bismuto, incrostati di bismuto naturale e racchiusi nel quarzo grigio, e cristallizzato, della Boemia	Bismuto nativo di forma ottaedra ed amorfo, sparso nel quarzo ialino e nello scisto siliceo, della Boemia	Bismuto nativo di forma ottaedra ed amorfo, sparso nel quarzo ialino e nello scisto siliceo, della Boemia	Bismuto in tracce nella quarzite con cobaltina Boemia	n.e.
671	Galena di bismuto tessulare, color azzurra, mescolata con la pirite cuprifera, e con la marcassite sopra uno strato di Ialeo Argentino, e grigio, di Miezbania nell'Ungheria Sup.re	Bismuto nativo nel ferro solforato, e zinco solforato col rame piritoso e col talco grigio, di Miezbania (Ungheria Sup.re)	Bismuto nativo nel ferro solforato e zinco solforato col rame piritoso e col talco grigio, di Miezbania (Ungheria Sup.re)	Bismuto in tracce con blenda pirite quarzo ecc. Miezbania (Ungheria Sup.re)	n.e.

n.e. = non esaminato; mar. = marcassite.

rivelato contenere uranio: probabilmente si tratta di uraninite.

I campioni indicati come allemonititi si presentano o come antimonio associato ad altre fasi o come arsenico smescolato a stibarse-

nico.

Provini lucidati di alcuni esemplari rappresentativi di gruppi di campioni sono stati studiati al microscopio elettronico a scansione Jeol JSM-U3. A parte l'identificazione

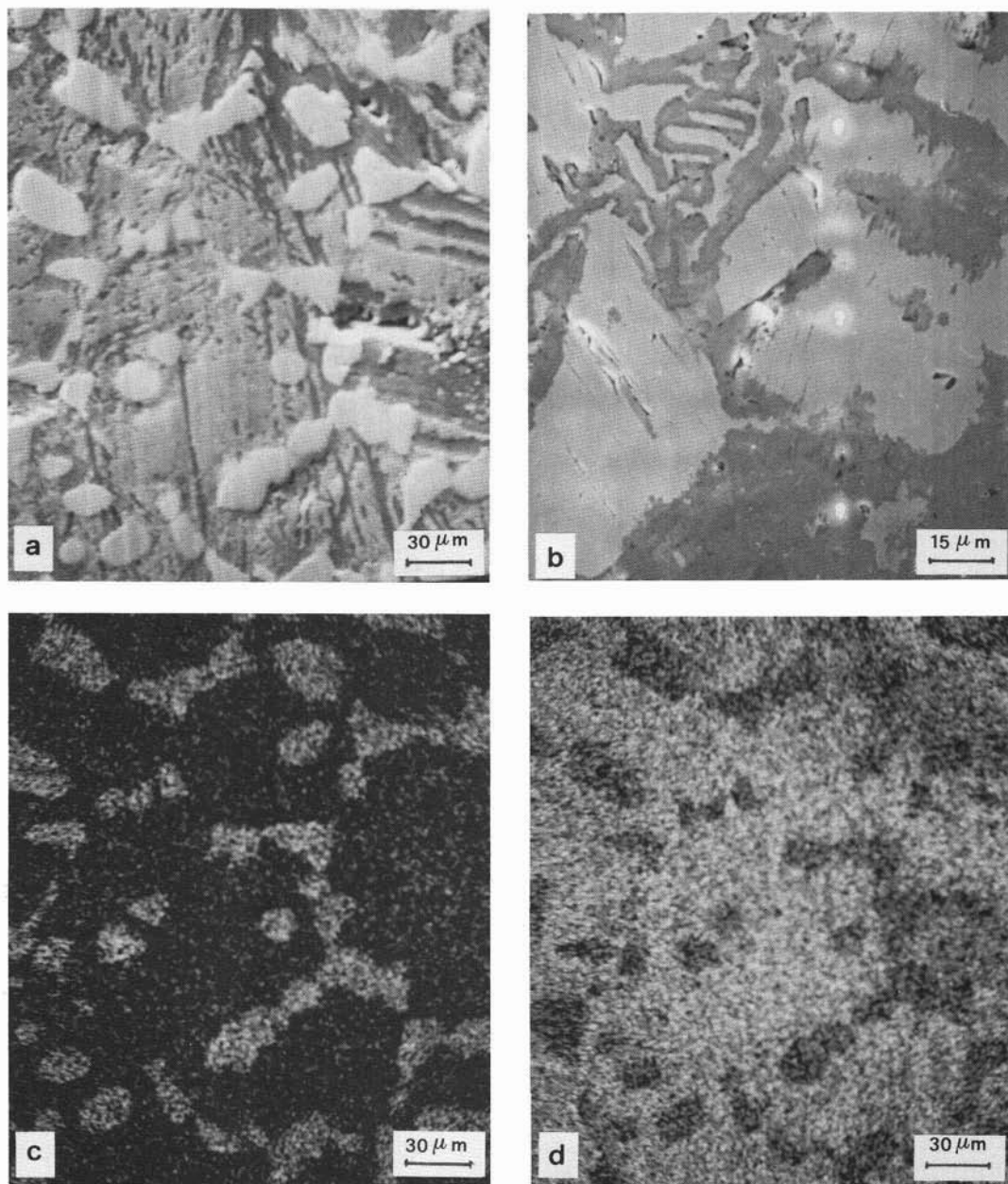


Fig. 2. — Microfotografie al SEM. - Smescolamenti di stibarsenico in arsenico: *a*) granuletti riuniti a festoni (campione 618); *b*) tessitura lamellare (campione 612); *c*) e *d*) mappe di distribuzione di Sb e As relative alla foto *a*).

di minerali associati presenti in piccole quantità di cui si dirà più avanti, sono state riconosciute le microstrutture già individuate al microscopio metallografico, confermando, se del caso con microanalisi, i costituenti mineralogici interessati (Figg. 2 e 3).

Analisi diffrattometrica

Tutti i campioni sono stati analizzati al diffrattometro Philips 1130. Un primo esame ha rivelato la composizione mineralogica principale riportata nella Tab. 2.

TABELLA 2
Determinazioni diffrattometriche dei campioni

n. inv.	località	descrizione	acquisizione	composizione mineralogica	
				As - Sb - Bi	altri minerali
594/18	Akadani, Echizen (Giappone)	Arsenico nativo, due globuli cristallizzati	Coll. Ciampi n. 502	As	Arsenolite, pirite, quarzo
595/18	Inghilterra	Arsenico nativo in massa impura e in cristalli allungati con quarzo e limonite	Cat.1844, n.8430		Ematite, quarzo
596/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo in massa mammillone (testaceo)	Cat.1844, n.8416	As; (As,Sb)	Arsenolite
597/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo in massa mammillone (testaceo)	Cat.1844, n.8417?	As; (As,Sb)	Arsenolite
598/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo in massa mammillone	Coll. Magistero	As; (As,Sb)	Arsenolite
599/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo in un globulo e in massa mammillone	Coll. Capacci	As; (As,Sb)	Arsenolite
600/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo in massa mammillone	Coll. Capacci	As; (As,Sb)	Arsenolite
601/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo testaceo	Coll. Ciampi n. 81	As; (As,Sb)	Arsenolite
602/18	Andreasberg (Hartz)	Arsenico nativo testaceo con calcite	Coll. Ciampi n. 3233	As; (As,Sb)	Arsenolite
603/18	Zellerfeld	Arsenico nativo testaceo	Cat.1844, n.8429	n.e.	
604/18	Sassonia	Arsenico nativo in una leggera incrostazione sulla calcopirite, mammillone con calcedonio	Cat.1844, n.8422	n.e.	
605/18	Johangeorgenstad (Sassonia)	Arsenico in massa ricoperto da cristalli di siderite	Cat.1844, n.8423	As	Arsenolite
606/18	Freyberg (Sassonia)	Arsenico in massa mammillone con siderite	Cat.1844, n.8418	As	Arsenolite
607/18	Sassonia	Arsenico in massa mammillone	Coll. Capacci	As; (As,Sb)	Arsenolite
608/18	Transilvania	Arsenico in cristalli e in massa frammento al quarzo e alla calcopirite	Cat.1844, n.8412	Bi	Quarzo
609/18	Joachimsthal (Boemia)	Arsenico in massa parzialmente spugnoso	Cat.1844, n.8414	As	Arsenolite
610/18	Boemia	Arsenico in massa compatta alquanto concrezionato	Cat.1844, n.8421	As	Arsenolite
611/18	Geshiver (Boemia)	Arsenico in massa a superficie grigiastra con calcite	Cat.1844, n.8415	As	Arsenolite
612/18	Joachimsthal (Boemia)	Arsenico in piccoli aggregati cristallini con calcopirite e dolomite	Cat.1844, n.8437	As	Arsenolite
613/18	Joachimsthal (Boemia)	Arsenico mammillone testaceo	Cat.1844	As	Arsenolite
614/18	Transilvania	Arsenico in cristalli allungati bacillari con quarzo e calcopirite			Arsenopirite
615/19	Huasco (Chili)	Antimonio nativo con calcite		Sb	Calcite, quarzo
616/19	Salberg (Svezia)	Antimonio cristallizzato, spatico nella calcite	Cat.1844, n.8572	Sb	
617/19	Allemont Isère	Antimonio lamellare	Coll. Ciampi n.93	Sb	Valentinite, senarmontite
618/19	Allemont (Delfinato)	Antimonio a struttura cristallina	Coll. Magistero	As; (As,Sb)	
619/19	Hartz (Germania)	Antimonio nativo lamellare	Coll. Ciampi n. 5122	Sb	Senarmontite

n.e. = non esaminato. La presenza costante di arsenolite nei campioni di arsenico è da imputare alla facile ossidazione. La non corrispondenza fra descrizione nel catalogo e composizione ottenuta va ricondotta, in qualche caso, all'arricchimento dei minerali dovuto ai metodi di separazione.

Segue Tab. 2

620/19	Baviera	Antimonio in masserelle disseminate in conglomerato calcareo con cristalli di calcite ecc.	Cat.1844, n.8573		Skutterudite, calcite
621/19	Andreasberg Hartz (Germania)	Antimonio, impregnazione di orpimento	Cat.1844, n.8576	As; (As,Sb)	
622/19	Przibram (Boemia)	Antimonio, piccoli cristalli con blenda, siderite ecc.	Cat.1844, n.8575	As; (As,Sb)	
623/19	Schönfeld (Boemia)	Antimonio nativo in cristalli con calcite	Coll. Magistero	Sb	
624/19	Felsobania (Transilvania)	Antimonio in venette attraversanti quarzite con cristalli di quarzo	Cat.1844, n.8683		Quarzo, marcasite
625/19	Ungheria	Antimonio granulare	Coll. Ciampi n.96		Stibina
626/19	Heathcote	Antimonio quasi puro in massa spatica		Sb	
627/19	Spagna	Antimonio in massa spatica quasi puro	Cat.1844, n.8570	Sb	
628/19		Antimonio (artificiale) quasi puro in massa spatica		n.e.	
629/19	Su Leinargiu (Sardegna)	Antimonio nativo con stibina e kermesite	Coll. Ciampi n.95	Sb; Bi	
630/20	Allemont Dauphiné (Francia)	Allemontite in massa compatta e criptocristallina		Sb; (As,Sb)	Safflorite
631/20	Allemont Isère	Allemontite cristallina	Coll. Ciampi n.97	Sb; Bi	Valentinite
632/20		Allemontite in piccoli frammenti	Coll. Capacci	(As,Sb); As	
633/21	Queensland	Bismuto nativo in cristalli	Coll. Ciampi n. 4813	Bi	
634/21	Tasna (Bolivia)	Bismuto nativo in cristalli	Coll. Ciampi n. 4414	n.e.	
635/21	Moscovia	Bismuto con quarzo	Cat.1844, n.8268	Bi	Bismutinite, skutterudite, quarzo
636/21	Biber	Bismuto in masserelle spatiche con baritina	Cat.1844, n.8256	Bi	Skutterudite
637/21	Queensland	Bismuto nativo con bismutinite	Acq.geo-min. Milano	Bi	Quarzo
638/21	Biber (Germania)	Bismuto in sottili venette raggruppate parallelamente	Cat.1844, n.8277	Bi	Bismutinite, skutterudite
639/21	Fürstenberg (Germania)	Bismuto in masserelle spatiche con cobaltina e rodocrosite	Cat.1844, n.8279	Bi	
640/21	Fürstenberg (Sassonia)	Bismuto in masserelle cristalline spatiche nella calcite e quarzo	Cat.1844, n.8246	Bi	Quarzo
641/21	Schneeberg (Sassonia)	Bismuto in piccoli cristalli fibrosi entro la roccia silicea	Cat.1844, n.8292		Cloantite, calcite
642/21	Sassonia	Bismuto in masserelle cristalline nella roccia quarzifica	Cat.1844, n.8262	Bi	Quarzo
643/21	Schneeberg (Sassonia)	Bismuto nel quarzo	Cat.1844, n.8251		Pirite, quarzo
644/21	Sassonia	Bismuto in masserelle cristalline nella roccia silicea	Cat.1844, n.8270	Bi	Quarzo, galena
645/21	Sassonia	Bismuto in masserelle cristalline nella ganga quarzifica	Cat.1844, n.8257	Bi	Quarzo
646/21	Johangeorgenstadt (Sassonia)	Bismuto in masserelle disseminate nella ganga quarzosa con quarzo, calcopirite, calcedonio	Cat.1844, n.8255	Bi	Skutterudite, bismutinite, quarzo
647/21	Schneeberg (Sassonia)	Bismuto in masserelle cristalline nella roccia silicea	Cat.1844, n.8249	Bi	Skutterudite
648/21	Sassonia	Bismuto in masserelle cristalline frammentate al quarzo, diaspro ecc.	Cat.1844, n.8275	Bi	Skutterudite, quarzo

Segue Tab. 2

649/21	Sassonia	Bismuto palmato con diaspro ecc.	Cat.1844, n.8243	n.e.	
650/21	Sassonia	Bismuto in aggregati spatici formanti massa con noduli silicei ecc.	Cat.1844, n.8266	Bi	
651/21	Sassonia	Bismuto in masserelle con smaltite nella calcite	Cat.1844, n.8271	Bi	Skutterudite, bismutinite, calcite
652/21	Johangeorgenstadt (Sassonia)	Bismuto in masserelle cristalline nella quarzite	Cat.1844, n.8253	Bi	Quarzo
653/21	Sassonia	Bismuto con nichelina	Cat.1844, n.8273		Quarzo, skutterudite, rammelsbergite
654/21	Johangeorgenstadt (Sassonia)	Bismuto in piccole masserelle cristalline nella roccia silicea	Cat.1844, n.8281	Bi	Bismutinite, quarzo
655/21	Schneeberg (Sassonia)	Bismuto (campione levigato) in masserelle nella roccia silicea	Cat.1844, n.8276	n.e.	
656/21	Sassonia	Bismuto in masserelle spatiche frammiste di quarzo	Cat.1844, n.8252	Bi	Rammelsbergite, skutterudite, quarzo
657/21	Sassonia	Bismuto in masserelle cristalline frammiste al calcare	Cat.1844, n.8267	Bi	Skutterudite
658/21	Johangeorgenstadt (Sassonia)	Bismuto (campione lavorato) dendritico immerso nella selce	Cat.1844, n.8274	n.e.	
659/21	Johangeorgenstadt (Sassonia)	Bismuto (campione lavorato) in masserelle a superficie nel diaspro rosso	Cat.1844, n.8269	n.e.	
660/21	Andreasberg (Hartz)	Bismuto massa compatta	Cat.1844, n.8574	(As,Sb); As	
661/21	Schneeberg (Sassonia)	Bismuto massa compatta	Coll. Ciampi n.118	Bi	Skutterudite, rammelsbergite, bismutinite, quarzo
662/21	Altenberg (Sassonia)	Bismuto in cristalli nel quarzo	Coll. Capacci	Bi	Quarzo
663/21	Joachimsthal (Boemia)	Bismuto in massa con quarzo frammisto	Cat.1844, n.8261	Bi	Skutterudite, quarzo
664/21	Boemia	Bismuto in massa frammista a quarzo, calcopirite ecc.	Cat.1844, n.8280		Cloantite, cobaltina
665/21	Boemia	Bismuto in tracce nella quarzite con cobaltina	Cat.1844, n.8241	n.e.	
666/21	Joachimsthal (Boemia)	Bismuto		Bi	Nichelina
667/21	Joachimsthal (Boemia)	Bismuto minutamente frammisto alla ganga	Cat.1844, n.8260	Bi	Skutterudite, quarzo
668/21	Joachimsthal (Boemia)	Bismuto frammisto nella roccia		Bi	Skutterudite, quarzo
669/21	Sleyberg (Carintia)	Bismuto (campione lavorato) dendriti forma un reticolato con calcopirite ecc.	Cat.1844, n.8244	n.e.	
670/21	Sleyberg	Bismuto frammisto nella roccia	Coll. Magistero	Bi	Bismutinite, skutterudite
671/21	Miezbania (Ungheria Sup.)	Bismuto in tracce con blenda, pirite, quarzo ecc.	Cat.1844, n.8278	n.e.	
14217	Sarrabus (Sardegna)	Arsenico nativo nella calcite	Dono Ing. Traverso	As	Lollingite
14218	Sarrabus (Sardegna)	Arsenico nativo nel carbonato	Coll. Ciampi 80	As	Lollingite, arsenolite
14252	M.ra Leonargiu (Sardegna)	Antimonio fibroso	Coll. Ciampi 94	Sb	Senarmontite
14253	M.ra Leonargiu (Sardegna)	Antimonio nativo	Dono Miniera	Sb	Senarmontite, valentinite

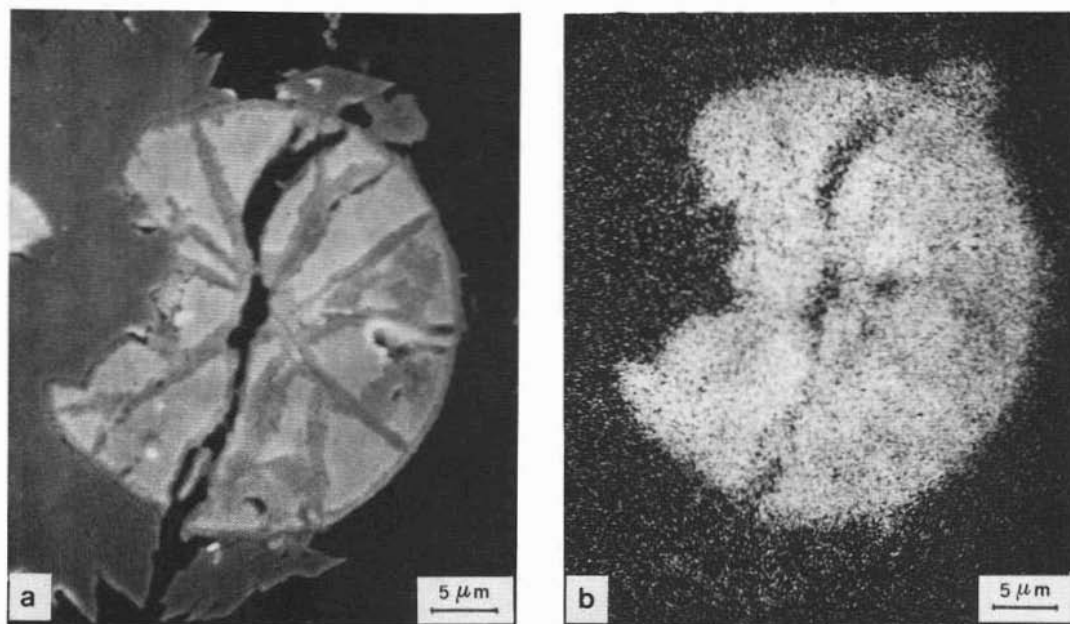


Fig. 3. — Microfotografia al SEM. - *a*) sferula raggiata di uraninite (campione 638), *b*) relativa mappa di distribuzione dell'uranio.

Si è proceduto poi alla misura delle costanti reticolari per i campioni risultati appartenere al gruppo. L'esame degli spettri di polvere ha consigliato di scartare le riflessioni che potevano sovrapporsi a righe intense di possibili minerali coesistenti e quelle troppo deboli per dare risultati sicuri. In definitiva sono state misurate le riflessioni 003, 014, 110 e 022 che, tarate per confronto con la riflessione 200 del NaF ($2 \theta_{Cu} = 38,88^\circ$), hanno permesso il calcolo delle costanti reticolari a_0 e c_0 . L'errore di misura si può stimare in $0,002 \text{ \AA}$ su a_0 , in $0,005 \text{ \AA}$ su c_0 e in $0,2 \text{ \AA}^3$ su V . I dati ottenuti compaiono nella Tab. 3 e nella Fig. 4.

La composizione chimica dei campioni può essere stimata a partire dai volumi della cella elementare nell'ipotesi, suffragata dalle indicazioni dei sistemi di stato binari e ternario, che la sostituibilità avvenga praticamente solo fra le coppie As-Sb e Sb-Bi, senza apprezzabile soluzione solida ternaria.

Secondo SKINNER (1965) il volume reticolare varia nel sistema As-Sb in maniera esattamente lineare in funzione della composizione. Non si hanno dati analoghi per il sistema Sb-Bi, ma si è ritenuto che anche in questo caso la variazione fosse lineare: da qui

la spezzata tracciata nel diagramma ottenuta usando per gli elementi puri i valori più attendibili della letteratura (SWANSON et al., 1954): $V_{As} = 129,1 \text{ \AA}^3$, $V_{Sb} = 181,1 \text{ \AA}^3$, $V_{Bi} = 212,3 \text{ \AA}^3$.

I punti rappresentativi risultano riuniti in varie zone dimostrando una modesta sostituibilità fra gli elementi del gruppo.

Il primo gruppo di dati si concentra intorno al valore teorico per l'arsenico.

Quattro punti cadono fuori dalla figura con valori del volume reticolare più bassi del teorico, indicando un errore maggiore di quello stimato ($0,3 \text{ \AA}^3$ contro $0,2 \text{ \AA}^3$). Dal diagramma si otterrebbe un contenuto massimo in Sb dell'ordine del 3%. Un secondo gruppo di punti rappresenta lo stibarsenico, sempre associato all'arsenico, con una composizione di 41-44% Sb. Un terzo gruppo, costituito da due campioni, mostra una composizione dell'82% Sb, un solo campione risulta isolato attorno al 90% Sb, mentre un gruppo più consistente, formato dai campioni di antimONIO, mostra un contenuto apparente di 0,5% As, non potendo escludere una sorta di bilancio fra un maggior contenuto di As e una qualche presenza di Bi; quest'ultima è verificata per un campione che mostra

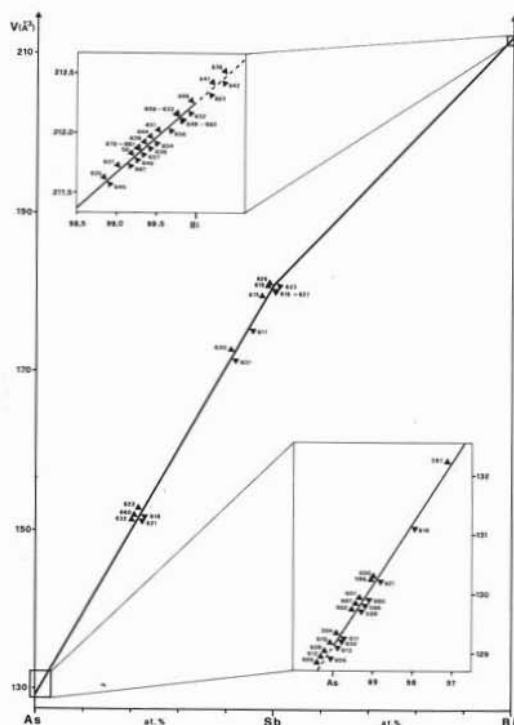


Fig. 4. — Diagramma volume reticolare-composizione.

un volume appena maggiore del teorico. L'ultimo gruppo è il più numeroso e corrisponde al bismuto con una composizione quasi teorica (al massimo 1 % Sb), anche qui con alcuni valori più alti del teorico, ma entro l'errore di misura.

Analisi termica

I vari campioni sono stati poi sottoposti all'analisi termica differenziale, soprattutto per misurare il punto di fusione che avrebbe potuto dare indicazioni sulla composizione globale dei campioni, indipendentemente da quella attuale.

Le analisi termiche differenziali sono state effettuate su cariche di 100 mg in fiale di silice vetrosa saldate sotto vuoto secondo la tecnica del KULLERUD (1971), con un apparecchio TEM PRESS DT-712, munito di termocoppie in chromel-alumel e con velocità di riscaldamento di 3° C al minuto. Per alcuni campioni di As si è verificata la rottura della fialetta a causa dell'elevata pressione che si deve produrre, date le caratteri-

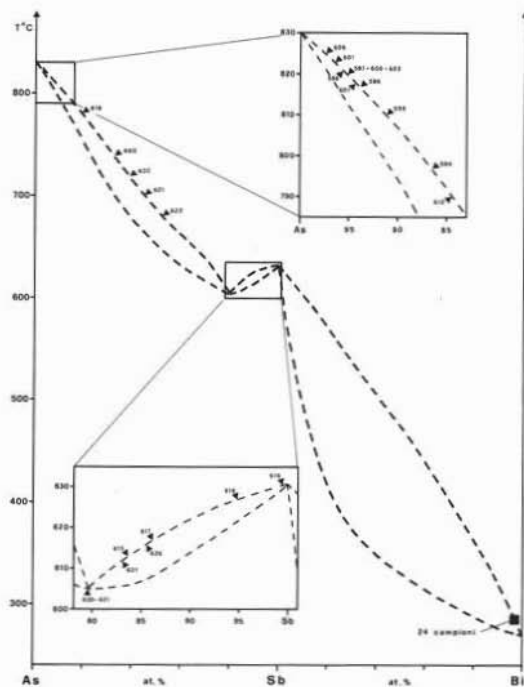


Fig. 5. — Diagramma temperatura di fusione-composizione. Le linee tratteggiate corrispondono ai diagrammi di stato As-Sb e Sb-Bi.

stiche dell'elemento: la tensione di vapore a 818° C è di 29 atm. (SKINNER, 1965).

I valori dei punti di fusione, presi ai vertici dei picchi con errori stimabili in $\pm 5^\circ$ C, sono riportati nella Tab. 3 e rappresentati nella Fig. 5. Anche in questo caso ci siamo limitati a considerare i diagrammi binari, in particolare quelli As-Sb e Sb-Bi, i soli che comportino soluzioni solide. Pertanto il diagramma di Fig. 5 è costruito, analogamente a quello di Fig. 4, combinando i due sistemi di stato interessati, cioè ridisegnandone le curve liquidus e solidus, riprese da HANSEN e ANDERKO (1958).

I 24 campioni di bismuto presentano punti di fusione tutti molto prossimi fra loro e al valore teorico.

Più complessa è invece la situazione per i campioni spettanti al sistema As-Sb.

I campioni i cui punti rappresentativi si trovano sul ramo discendente a partire dal punto di fusione dell'As contengono stibarsenico in quantità maggiore o minore indicata dall'abbassamento della temperatura di fusione, considerando minima e comunque

TABELLA 3
Costanti reticolari e punti di fusione

n°	As - Sb - Bi	a _o	c _o	V	t °C	n°	As - Sb - Bi	a _o	c _o	V	t °C
594	As(+++)	3,763	10,540	129,3	797	626	Sb(+++)	4,308	11,258	180,9	616
596	As(+++) (As,Sb)(+)	3,770	10,580	130,2	818	627	Sb(+++)	4,292	11,319	180,6	612
597	As(+++) (As,Sb)(tr)	3,765	10,576	132,2	820	630	Sb(+++) (As,Sb)(tr)	4,220	11,179	172,4	598
598	As(++) (As,Sb)(+)	3,767	10,558	129,8	821	631	Sb(+++)	4,216	11,165	171,9	605
599	As(+++) (As,Sb)(+)	3,766	10,569	129,8	810	632	As(++) (As,Sb)(+++)	3,764	10,535	129,2	660-720
600	As(+++) (As,Sb)(tr)	3,770	10,583	130,2	820	633	Bi(+++)	4,026	10,760	151,0	
601	As(+++) (As,Sb)(tr)	3,767	10,571	129,9	823	635	Bi(+++)	4,547	11,846	212,1	285
602	As(+++) (As,Sb)(+)	3,764	10,568	129,7	820	636	Bi(+++)	4,543	11,841	211,6	284
605	As(+++)	3,757	10,536	128,8		637	Bi(+++)	4,548	11,862	212,5	285
606	As(+++)	3,759	10,540	128,9	825	638	Bi(++)	4,544	11,838	211,7	290
607	As(+++) (As,Sb)(tr)	3,766	10,568	129,8	817	639	Bi(+++)	4,545	11,844	211,9	290
608	Bi(+++)	4,547	11,848	212,2	283	642	Bi(+++)	4,545	11,845	211,9	282
609	As(+++)	3,756	10,560	129,0		644	Bi(+++)	4,548	11,860	212,5	282
610	As(+++)	3,759	10,551	129,1		645	Bi(+++)	4,545	11,849	212,0	280
611	As(+++)	3,762	10,550	129,3		646	Bi(+++)	4,543	11,836	211,6	280
612	As(+++)	3,758	10,541	128,9	790	647	Bi(+++)	4,545	11,842	211,8	281
613	As(+++)	3,758	10,556	129,1		648	Bi(+++)	4,548	11,859	212,4	285
615	Sb(+++)	4,291	11,244	179,3	613	650	Bi(++)	4,546	11,853	212,2	285
616	Sb(+++)	4,301	11,262	180,4	630	651	Bi(+++)	4,544	11,846	211,8	285
617	Sb(+++)	4,249	11,230	175,6	617	652	Bi(+++)	4,545	11,851	212,0	282
618	As(+++) (As,Sb)(++)	3,780 4,032	10,600 10,797	131,2 152,0	700-780	654	Bi(+++)	4,547	11,850	212,2	282
619	Sb(+++)	4,305	11,252	180,6	627	656	Bi(+++)	4,545	11,850	211,9	285
621	As(+) (As,Sb)(++)	3,771 4,022	10,574 10,814	130,3 151,5	640-700	657	Bi(++)	4,546	11,847	212,0	285
622	As(tr) (As,Sb)(+)	4,035	10,811	152,5	595-680	660	As(++) (As,Sb)(+++)	3,770 4,024	10,556 10,813	129,9 151,6	670-740
623	Sb(+++)	4,309	11,272	181,3		661	Bi(++)	4,543	11,854	211,8	285
						662	Bi(+++)	4,545	11,841	211,8	285
						663	Bi(+++)	4,546	11,854	212,2	285
						666	Bi(+)	4,548	11,858	212,4	282
						667	Bi(++)	4,545	11,869	212,3	
						667	Bi(+++)	4,544	11,869	212,3	
						670	Bi(+++)	4,544	11,842	211,8	280
						670	Bi(+++)	4,544	11,847	211,9	282

Il contenuto apparente della fase nel campione è indicato con +++, ++, +, tr. = tracce.

costante l'influenza dell'arsenolite. Ciò trova riscontro nella stima visuale dell'intensità delle riflessioni in diffrattometria: da stibarsenico non rilevato per i campioni riportati nel riquadro ingrandito a quantità via via crescenti fino a stibarsenico praticamente puro per il campione 622 che mostra una composizione apparente del 48 % Sb.

Si arriva al minimo di temperatura riscontrato per due campioni, 630 e 631, indicati

nel catalogo come « allemontiti » e ipotizzabili, sulla base del volume della cella, come (Sb,As) con un contenuto in Sb attorno all'80 %. La temperatura di fusione praticamente uguale e in particolare la sua coincidenza col minimo della soluzione solida ha portato al sospetto che in questo caso si trattasse di una fase a composizione fissa, cioè una specie mineralogica diversa dagli elementi puri e dalle loro soluzioni solide.

Il confronto fra i diagrammi di polvere ha indicato trattarsi della *paradocrasite*, minerale, con simmetria monoclinica pseudotrigonale, rinvenuto una sola volta durante riesame di un campione indicato come « *dy-scrasite* » nell'U.S. National Museum (LEONARD et al., 1971).

Gli altri sei campioni classificati come antimonio mostrano temperature di fusione che, da quella dell'antimonio puro vanno verso il minimo e potrebbero significare un loro contenuto di As e/o Bi, peraltro sempre modesto e/o presenza di altre fasi, non solo del gruppo (ad es. *paradocrasite*) ma anche minerali completamente diversi come *valentinite* e *senarmontite*.

Mentre le curve A.T.D. dei campioni di antimonio e bismuto mostrano solo gli effetti di fusione, quelle di arsenico e stibarsenico indicano anche altri effetti. In particolare per i campioni di As si nota sempre un effetto endotermico in riscaldamento, con temperatura variabile da 270° a 290° C, mai rivelato nelle curve di raffreddamento. Tale effetto, irreversibile, è da imputarsi alla fusione dell'arsenolite As_2O_3 , sempre presente in quantità variabili. A questo effetto, per i campioni contenenti forti proporzioni di stibarsenico si aggiungono altri due picchi a circa 440° e 540° C, sempre endotermici e manifestati solo in riscaldamento. Questi effetti sono probabilmente da mettere in relazione all'omogeneizzazione dello stibarsenico a soluzione solida (As,Sb), ma la loro esatta interpretazione richiede uno studio approfondito che avverrà nel nostro prossimo lavoro sulle fasi naturali del sistema As-Sb.

Minerali associati

I campioni esaminati hanno mostrato, accanto ai minerali fondamentali, alcuni minerali associati e può essere di qualche interesse riferire di tali associazioni. Molto pochi sono i minerali presenti in discrete quantità rivelabili diffrattometricamente, ma non molti di più quelli riconosciuti solo al microscopio elettronico a scansione.

Fra i minerali associati prevalgono gli ossidi di alterazione e quasi tutti gli arseniuri di Fe, Ni, Co.

L'arsenico risulta praticamente sempre associato (18 casi su 21) ad arsenolite, la comune forma di alterazione che, esistente nei

campioni, com'è dimostrato dalla presenza in sezione lucida, certamente tende ad aumentare nella preparazione delle polveri per la diffrattometria, data la facilità dell'ossidazione. Mai riscontrato l'altro polimorfo, la *claudetite*.

La minor tendenza all'ossidazione dell'antimonio è dimostrata dalla minor frequenza (5 su 12) di ossidi associati, sia *valentinite*, il più comune tipo di alterazione, sia *senarmontite*, stabile alle basse temperature. Da notare in due casi la contemporanea presenza di entrambi i polimorfi.

Fra i minerali opachi poco rappresentati i solfuri (in forti quantità c'è solo la *bismutinite*, mentre in tracce si riscontrano *antimonite*, *blenda*, *pirrotina*, *arsenopirite* e *gudmundite*), sono assenti i solfosali, ma in compenso cospicua è la presenza degli arseniuri sia in quantità che in tracce. È la caratteristica associazione dei depositi « tipo cobalto » che trova specifiche distribuzioni nei vari giacimenti (RAMDOHR, 1980).

Per l'arsenico nei soli campioni sardi va segnalata la *löllingite*, $FeAs_2$, e per l'antimonio di Allemont, Francia, la *safflorite*, $CoAs_2$. Per i campioni di bismuto il quadro è più articolato: nei molti esemplari della Sassonia, soprattutto di *Johanngeorgstadt* e di *Schneeberg*, assoluta prevalenza di *smaltina*, $CoAs_{3-x}$ invece per i campioni boemi, cioè di *Joachimsthal*, si ritrova non solo *smaltina* ma anche *cloantite*, $NiAs_{3-x}$, *rammelsbergite*, $NiAs_2$, *nichelina*, $NiAs$, e *cobaltina*, $CoAsS$. Sempre nei campioni della Sassonia, di *Bieber* e *Schneeberg*, è stata verificata la presenza di uranio, probabilmente come *uraninite*, da tempo segnalato in quella località.

Conclusioni

Lo studio sistematico di un buon numero di campioni del gruppo arsenico, antimonio, bismuto ha consentito, a parte il controllo delle attribuzioni risultate errate in non pochi casi, di ottenere informazioni sulla sostituibilità reciproca di questi tre elementi e di portare qualche contributo alla conoscenza delle relazioni di fase nel sistema As-Sb, molto più interessante degli altri sistemi per la presenza di due minerali intermetallici.

Per quanto riguarda la sostituibilità, questa si è rivelata molto modesta dato che l'or-

dine di grandezza massimo stimato è il seguente: Sb 3 % nell'arsenico, As 0,5 % nell'antimonio, Sb 1 % nel bismuto.

Per i minerali intermetallici, stibarsenico e paradocrasite, questi sono stati entrambi riconosciuti nei campioni indicati come « allemontite ». Questa risulta essere costituita o da stibarsenico, presente del resto in quasi tutti i campioni di arsenico sotto forma di smescolamenti, o da paradocrasite, minerale riconosciuto nel 1971 proprio durante il rie-

same di un campione di Museo. A nostra conoscenza sono questi i primi ulteriori ritrovamenti di questo minerale che potrebbe essere non tanto raro.

Uno studio approfondito di questi due minerali, utilizzando anche campioni gentilmente fornitici da altri Musei, nonché un riesame generale delle relazioni di fase nel sistema As-Sb, in particolare nel subsolido, è oggetto di una ricerca attualmente in corso.

BIBLIOGRAFIA

- CIONI DONATO O. e TROSTI R. (1975) - *Le collezioni del Museo di Mineralogia di Firenze: I. Le calcosine*. Rend. S.I.M.P., 31, 415-420.
- CIPRIANI C., GIANNINI L. e TROSTI FERRONI R. (1980) - *Le collezioni del Museo di Mineralogia di Firenze: II. Le borniti*. Rend. S.I.M.P., 36, 141-158.
- HANSEN M. e ANDERKO K. (1958) - *Constitution of binary alloys*, 2nd ed. Mc Graw-Hill, New York, 155, 178, 332.
- HINTZE C. (1904) - *Handbuch der Mineralogie*. Verlag Von Veit & Comp., Leipzig, 105, 114, 120.
- JOHAN Z. (1959) - *Arsenolamprit - die rhombische Modifikation des Arsens aus Cerny Dul (Schwarzenalpe) im Riesengebirge*. Chem. Erde, 20, 71-80.
- KULLERUD G. (1971) - *Experimental techniques in dry sulfide research*, in *Research techniques for high pressure and high temperature*. G.C. Ulmer ed., Springer, New York, 289-351.
- LEONARD B.F., MEAD C.W. e FINNEY S.S. (1971) - *Paradocrasite, Sb₂(Sb,As)₂, a new mineral*. Am. Min., 56, 1127-1146.
- RAMDOHR P. (1980) - *The ore minerals and their intergrowths*. Pergamon Press, Oxford, 371.
- SHAKHTAKHTINSKAYA M.I., TOMTIEV D.S. e ZARGAROVA M.I. (1971) - *Solid solution in the Bi-Sb-As system*. Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater., 7, 1157-1159 (in russo).
- SKINNER B. J. (1965) - *The system Arsenic-Antimony*. Econ. Geol., 60, 228-239.
- STRUNZ H. (1977) - *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Porting K.G., Leipzig, 99.
- SWANSON H.E., FUYAT R.K. e UGRINIC G.M. (1954) - *Standard X-ray diffraction powder patterns*. Natl. Bureau Standards Circ., 539, vol. 3.
- WYCKOFF R.W.G. (1965) - *Crystal Structures*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, vol. 1, 32.