

RENATA CANEPARI e MARIA FIORENTINI POTENZA

RICERCHE ROENTGENOGRAFICHE
SULLA WULFENITE DELLA VALLE DEL CERVO
(BIELLA) (*)

Questa breve nota rientra nel programma di ricerche sui minerali e le rocce della Valle del Cervo (Biella) attualmente in corso presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano.

La wulfenite da noi rinvenuta è stata trovata in un filone di quarzo attraversante la monzonite; la presenza di questo minerale nelle formazioni intrusive granitico-sienitico-monzonitiche non è ancora stata segnalata tra i minerali del Biellese, ed è anche un minerale molto raro per l'Italia.

La wulfenite è associata con piromorfite e si presenta in cristalli di colore arancione, minuti, con abito di tavolette quadrate di 1 mm di lato. Al microscopio binoculare i cristalli appaiono poveri di forme: diffusissime le forme tabulari risultanti dalla combinazione di prismi {100} e bipiramidi {101} limitate dal pinacoide basale {001}; molto raro, ma presente, è al contrario l'abito allungato. Non è stato possibile effettuare misure goniometriche poichè le facce dei cristallini non sono riflettenti a causa di un velo pulverulento arancione che le ricopre.

Questi cristallini sono notevolmente abbondanti, per cui è stato possibile isolare materiale molto scelto in quantità sufficiente per fare preparati per i controlli ottici al microscopio e per l'analisi roentgenografica.

Al microscopio in luce polarizzata le tavolette sono pochissimo trasparenti a causa dell'indice di rifrazione elevato. Il carattere che si apprezza meglio è invece un debole pleocroismo:

ε = giallo chiaro ω = giallo più intenso.

(*) Lavoro eseguito sotto gli auspici e con il contributo del C.N.R.

Esso è massimo nelle sezioni perpendicolari alle tavolette basali $\{001\}$, che sono però difficilissime da orientare nel preparato, se non si lavora al T. U. che nel caso presente è stato indispensabile.

Il Debye ha fornito uno spettro di diffrazione in tutto simile a quelli dati dalla letteratura (v. Tabella I).

Dal momento che avevamo a disposizione del materiale puro e ben cristallizzato, abbiamo ripreso in esame il problema della simmetria della wulfenite. Infatti dall'analisi bibliografica risulta che il problema della concordanza fra gruppo spaziale e simmetria morfologica è tuttora controverso. In sintesi, l'alternativa è aperta non solo fra una simmetria morfologica della classe C_{4h} , ma anche nell'ambito stesso della simmetria strutturale non è ancora risolta l'alternativa fra il gruppo C_{4h} e il gruppo D_{4h} .

I primi studi al riguardo furono eseguiti da Dickinson (1920) con lo spettrometro di Bragg; egli propone per la wulfenite una struttura analoga a quella della scheelite, considerando isotipe le due sostanze. Nel 1924 P. Niggli e Faesy, riprendendo in esame il problema, propongono di ascrivere la wulfenite a un gruppo spaziale della Classe C_4 , gruppo che potrebbe essere il C_4^6 .

Ricerche successive di Vegard (1926) e Vegard-Refsum (1927) starebbero piuttosto in favore della classe D_{4h} , gruppo D_{4h}^{19} , o meglio ancora della classe C_{4h} , gruppo C_4^6 .

Anche gli studi più recenti di Sillén-Nylander (1943), che prendono in esame la posizione degli atomi di O, considerano isotipe la scheelite e la wulfenite.

Questi risultati sono nettamente in contrasto con quelli ottenuti da Hurlbut (1955) che, trattando cristalli di abito piramidale con HNO_3 per 12 ore, ha potuto mettere in evidenza spiccate differenze sulle facce (001) e $(00\bar{1})$. Secondo lo stesso A., una conferma a tale ipotesi sarebbe data, oltre che dalla morfologia, dalla debole piezoelettricità dei cristalli; ciò in contrasto con i risultati di Honess (1927) e Royer (1936), che con l'attacco chimico avevano ottenuto figure di corrosione uguali su (001) e $(00\bar{1})$.

Già Bellanca (1939) si era valso del metodo della piezoelettricità per mettere in evidenza la polarità dell'asse quaternario, che permetterebbe perciò di considerare la wulfenite come piramidale.

Un'ipotesi che sembrerebbe conciliare le due opposte tendenze è

quella di Seager e Davidson (1950), secondo i quali la wulfenite sarebbe un esempio di cristalli che cambiano abito durante la crescita, passando da tabulari a bipiramidali attraverso forme di transizione; essi hanno potuto mettere in evidenza zone a fluorescenza variabile lungo le direzioni di accrescimento.

Per controllare il comportamento della wulfenite durante la crescita, abbiamo sintetizzato dei cristalli per precipitazione da acetato di piombo e molibdato ammonico, riscaldando fino al punto di fusione (1065°) e raffreddando lentamente. Si è ottenuto materiale ben cristallizzato sul quale, oltre ai consueti controlli ottici e roentgenografici, è stata eseguita l'analisi termica differenziale.

Sul termogramma non si sono riscontrati picchi nè esotermici nè endotermici, il che starebbe a testimoniare che la wulfenite non presenta modificazioni di stato solido fra 200° e 1065°, cioè nel campo in cui l'apparecchiatura per DTA di cui disponiamo fornisce dati sicuramente attendibili. Resta l'eventualità che una modificazione possa esistere al di sotto di 200°C; in questo senso sono in corso ricerche con camera ad alta temperatura.

Ricerca della simmetria apparente.

Le ricerche da noi svolte sono state dirette innanzitutto al controllo delle costanti reticolari. I risultati ottenuti sono in accordo con i dati più recenti della letteratura:

$$a_0 = 5,47 \text{ \AA} \quad c_0 = 12,03 \quad c/a = 2,19926 \quad Z = 4$$

e sono stati ricavati introducendo il valore di $\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,542 \text{ \AA}$ recentemente corretto.

Avendo riscontrato che i riflessi dello spettro di polvere della wulfenite di Vegard portavano a un gruppo spaziale diverso da quello dichiarato dall'A. stesso, e avendo osservato che gli AA. posteriori Sillén-Nylander in una ricerca parziale della struttura, con estinzioni diverse da quelle di Vegard, giungevano allo stesso gruppo spaziale, abbiamo eseguito un accurato controllo delle estinzioni.

Gli oscillanti e i fotogrammi di Laue su (100) e (110) (v. foto 1 e 2) permettono di dedurre i seguenti elementi di simmetria apparente:

$$4 / m m m .$$

Gruppo spaziale.

Dai fotogrammi sembra che la wulfenite sia da ascrivere a una classe del gruppo di Laue D_{4h} , escludendo il C_{4h} in quanto si sono riscontrati elementi di simmetria oloedrica; si nota inoltre, in particolare sul Laue su (110), che la configurazione di macchie ha una simmetria binaria pseudoquaternaria.

Dai riflessi osservati sui Weissenberg equatoriale, di I e di II ordine (v. foto 3 e 4), di cui è riportato un prospetto nella Tabella II, si ricavano le seguenti regole di estinzione:

hkl	$h + k + l = 2n$
hk0	$h = 2n, k = 2n$
0kl	$k + l = 2n$
h0l	$h + l = 2n$
0k0	$k = 2n$
00l	$l = 4n$
hhl	$l = 2n, 2h + l = 4n$

I riflessi osservati soddisfano alle esigenze di estinzione dei gruppi spaziali C_{4h}^6 e D_{4h}^{19} :

hkl	$h + k + l = 2n$	} C_{4h}^6 I $4_1/a$
hk0	$h = 2n, k = 2n$	
00l	$l = 4n$	
hkl	$h + k + l = 2n$	} C_{4h}^{19} I $4_1/a m d$
hk0	$h = 2n, k = 2n$	
0kl	$k + l = 2n$	

Gli elementi di simmetria Laue trovati e la limitazione 0kl con $k + l = 2n$ fanno propendere per il D_{4h}^{19} .

Lo studio delle intensità e la ricerca delle posizioni degli atomi di Mo e di Pb dovranno indicarci se la simmetria si abbassi e giustifichi la debole piezoelettricità.

TABELLA I.

Spettrogrammi di polvere della wulfenite.

	1		2		3
				3	4,87
ff	3,09	10	3,17	10	3,241
d	2,92	5	3,00	3	3,016
md	2,615	6	2,67	5	2,72
m	2,305	3	2,35	2	2,366
		1	2,20	1	2,21
f	1,975	8	2,00	7	2,021
m	1,88	6	1,96	5	1,916
f	1,75	8	1,77	6	1,783
ff	1,624	8	1,64	8	1,654
mf	1,59			5	1,622
d	1,485	1	1,50	2	1,513
m	1,30	1	1,35	3	1,36
f	1,294	8	1,30	6	1,307
d	1,265			2	1,27
m	1,237	5	1,24	3	1,25
d	1,223			2	1,23
m	1,203	5	1,21	4	1,216
m	1,176	5	1,182	2	1,191
		5	1,150	3	1,157
mf	1,116	6	1,120	5	1,128
md	1,07	5	1,075	4	1,084
f	1,04	6	1,045	6	1,051
md	1,004	5	1,005	3	1,011
mf	0,981	6	0,986	5	0,990
f	0,941	7	0,945	4	0,949
mf	0,915	5	0,918	5	0,922
md	0,908			1	0,907
md	0,887	3	0,890	3	0,893
d	0,875	3	0,880	2	0,880
d	0,867	3	0,868	2	0,870
md	0,857	3	0,857	3	0,860
f	0,844	7	0,845	4	0,847
mf	0,826	7	0,825	4	0,827
dd	0,817				
mf	0,811	7	0,811	1	0,811
mf	0,80	7	0,80	3	0,80

1. - ZAMBONINI-LEVI - Rend. Acc. Naz. Lincei, 1925.

2. - G. A. HARCOURT - Amer. Miner., vol. 27, p. 104, 1942.

3. - CANEPARI-FIORENTINI - 1961.

TABELLA II.

Prospetto delle riflessioni trovate sui fotogrammi Weissenberg.

	hkl	θ°	d(Å)
00l	004	14°85'	3,01
	008	30°90'	1,50
	0012	50°36'	1,002
hk0	200	16°36'	2,735
	220	23°46'	1,935
	400	34°44'	1,367
	420	39°15'	1,22
	440	53°19'	0,962
	600	57°72'	0,911
	620	62°93'	0,865
hkl	101	8°88'	4,98
	211	18°74'	2,397
	301	25°31'	1,802
	321	30°78'	1,505
	411	35°76'	1,318
	431	45°02'	1,089
	501		
	521	49°56'	1,012
	611	59°17'	0,897
	541	64°70'	0,852
631	71°13'	0,814	
hk2	112	13°61'	3,254
	202	18°03'	2,489
	312	27°61'	1,662
	402	34°56'	1,358
	332	36°92'	1,282
	422	40°01'	1,198
	512	46°82'	1,056
	532	56°19'	0,927
	602	68°65'	0,827

BIBLIOGRAFIA

- (1) BACH L., *Über wulfenit*. Neues Jahrb., Abt. A, Beil. Bd. 54, pp. 380-419, Stuttgart 1926.
- (2) BELLANCA A., *Piezoelettricità polare e simmetria di alcune specie cristalline*. Nota II. Periodico Min., vol. 10, pp. 1-16, Roma 1939.
- (3) HARCOURT G. A., *Tables for identification of ore minerals by X-ray powder patterns*. Am. Min., vol. 27, n. 2, p. 104, 1942.
- (4) HURLBUT C. S., *Wulfenite symmetry as shown on crystals from Jugoslavia*. Am. Min., vol. 40, pp. 857-60, 1955.
- (5) HONESS A. P., *The nature, origin and interpretation of etch figures on crystals*. New York, 1927.
- (6) NIGGLI P. e FAESY K., *Molybdate, Wolframate, Chromate zweiweger Elemente. I. Scheelitgruppe*. Zs. für Kr., vol. LIX, pp. 473-77, 1924.
- (7) RUSSEL A., *An account of the Struy lead mines, Inverness-shire, and other minerals which occur there*. Min. Mag., vol. 27, pp. 147-154, 1946.
- (8) SEAGER H. F. e DAVIDSON W. F., *Changes in habit during the growth of baryte crystals from the North of England*. Min. Mag., vol. 29, p. 885, 1950.
- (9) SILLÉN L. G. e NYLANDER A. L., *On the oxygen positions in tungstates and molybdates with the scheelite structure*. Ark. Kemi Min. Geol., vol. 17 A, n. 4, pp. 1-27, Stockholm 1943.
- (10) VEGARD L., *Results of crystal analysis*. Phil. Mag., vol. 1, pp. 1151-1193, Oslo 1926.
- (11) VEGARD L. e REFSUM A., *Further investigations on the structure of crystals belonging to the scheelite group*. Skrifter utg. a. d. Norske Vidensk. Ak. Oslo, I. Matem.-Nat. Klasse, n. 2, pp. 3-22, 1927.
- (12) ZAMBONINI F. e LEVI R. G., *Ricerche sull'isomorfismo fra i molibdati ecc.* Rend. Acc. Naz. Lincei, vol. II, n. 8-9-10, Roma 1939.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I.

Foto 1. — Laue su (100). Mo K_{α} , 20 mA — 50 KV, 1 ora, distanza 4 cm.
Riproduz. 1 : 1.

Foto 2. — Laue su (110). Mo K_{α} , 20 mA — 50 KV, 1 ora, distanza 4 cm.
Riproduz. 1 : 1.

Si noti la simmetria binaria pseudoquaternaria.

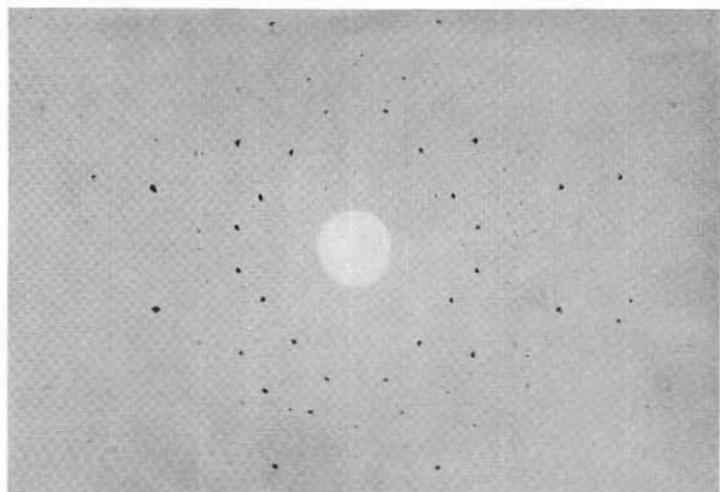


Foto 1

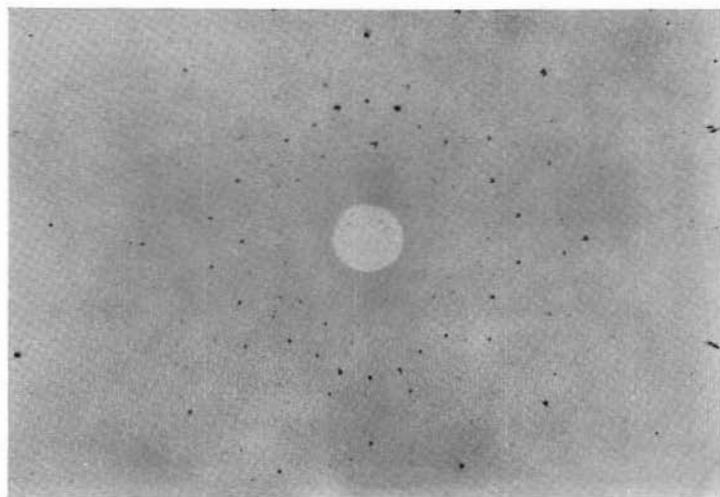


Foto 2

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA II.

Foto 3. — Weissenberg equatoriale zona [001]. Cu K_{α} , 12 mA — 40 KV, 12 ore.
Riproduzione 1 : 1.

Foto 4. — Weissenberg equiinclinato di II ordine zona [001]. Cu K_{α} , 12 mA — 40 KV, 12 ore. Riproduzione 1 : 1.

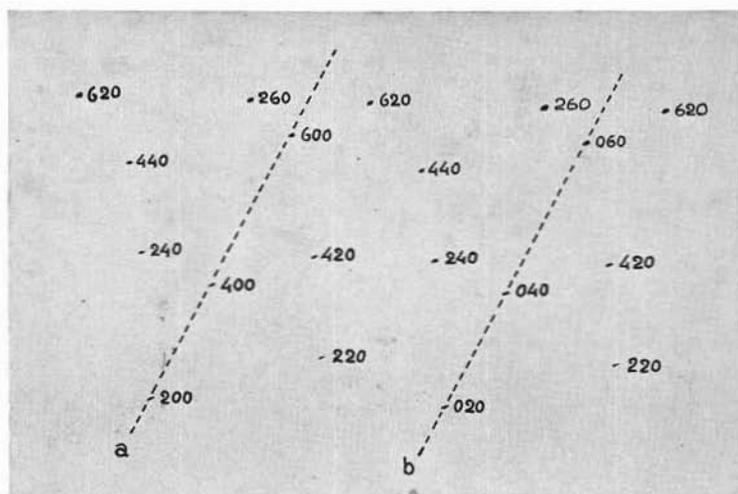


Foto 3

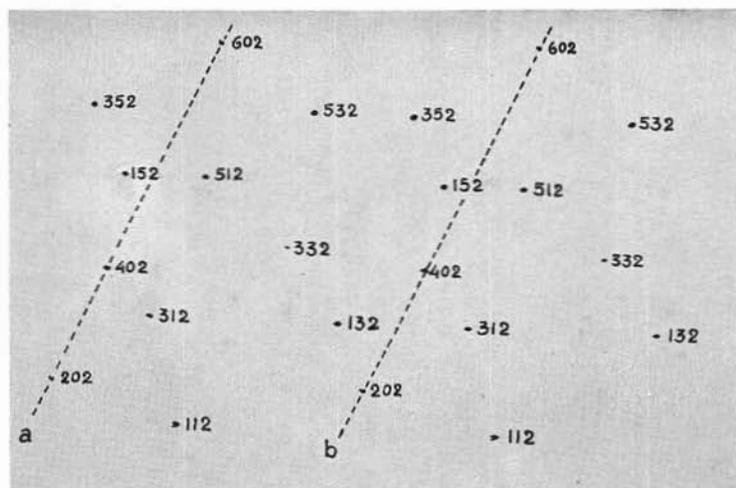


Foto 4