

MARIANO CALLERI, GIOVANNI FERRARIS e GIUSEPPE SCAINI

SEGNALAZIONE DI UN PARTICOLARE MEMBRO  
DEL GRUPPO DI MINERALI  $A''(SO_4) \cdot 4H_2O$

RIASSUNTO. — Viene segnalato il ritrovamento, nel territorio del comune di Vendrogno (Como), di un particolare membro della famiglia di solfati isomorfi aventi formula generale  $A''(SO_4) \cdot 4H_2O$ . Lo studio chimico e roentgenografico ha permesso di stabilire, per il minerale in parola, la formula:



si tratta pertanto di una starkeyite ferro-zincifera.

Si segnala inoltre una rozenite magnesifera, ritrovata presso Mergozzo (Novara), la cui formula è risultata:



SUMMARY. — The discovery, in the territory of Vendrogno (Como), of a new member of the family of isomorphous sulphates with general formula  $A''(SO_4) \cdot 4H_2O$  is illustrated in this work. A chemical and röntgenographic study permitted to establish the formula of the mineral:



it can therefore be classified as an iron-zinciferous starkeyite.

The authors performed also the study of a magnesiferous rozenite from Mergozzo (Novara), whose formula resulted:



### Introduzione.

Solo recentemente sono stati segnalati in natura alcuni membri della famiglia di solfati con formula generale  $A''(SO_4) \cdot 4H_2O$ . Appartengono a questa famiglia minerali piuttosto rari ed ancora poco noti; sinora sono stati classificati i seguenti termini: rozenite ( $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ) [6], starkeyite ( $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ ) [9] (noto anche come leonhardtite), aplowite ( $CoSO_4 \cdot 4H_2O$ ) [2, 5] (trovata però solo come  $(Co, Mn, Ni)SO_4 \cdot 4H_2O$ ) e ilesite ( $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ) [7] (rinvenuta come  $(Mn, Mg, Zn)SO_4 \cdot 4H_2O$  e riportata dubitativamente in letteratura [7, 9]).

Dagli studi fatti da F. Hammel [3] sulla serie di composti artificiali da lui chiamata dei solfati magnesiaci tetraidrati, risulta che sono da considerarsi isostrutturali i composti in cui  $A'' = Fe^{++}$ , Mg,  $Mn^{++}$ ,  $Co^{++}$ , Zn,  $Ni^{++}$ . Invero gli spettri di polvere di tali solfati [3, 11] sono praticamente identici se si eccettua quello del solfato di zinco [10] che ha qualche riflesso dovuto forse ad impurezze del materiale.

Alcuni di tali solfati sono stati trattati da Hammel come se fossero ortorombici perchè, in mancanza di monocristalli, gli era impossibile misurare  $\beta$  da spettri di polvere in quanto tale angolo ha un valore assai prossimo a  $90^\circ$ . L'esecuzione dello studio strutturale per due di essi [1], rozenite e starkeyite, confermò per questi ed implicitamente per gli altri termini, la simmetria monoclinica con l'angolo  $\beta$  circa  $90^\circ$ .

I ritrovamenti sinora segnalati e le proprietà chimico-fisiche dei prodotti artificiali, permettono di affermare che i solfati in questione costituiscono una serie isomorfa a più termini di cui finora in natura sono stati rinvenuti quelli ricchi di ferro, manganese, cobalto e magnesio.

Secondo gli studi di Hammel e di altri autori [3], i solfati tetraidrati suddetti sono ottenibili per disidratazione di idrati superiori ed i termini contenenti magnesio, manganese o ferro anche da soluzioni. Il solfato di manganese è quello che si ottiene a temperatura più bassa (circa  $30^\circ C$ ) ed è il più stabile, seguito da quello di magnesio ( $40-50^\circ C$ ); è stato notato inoltre che, se si parte da miscele di diversi idrati, il tetraidrato si forma più facilmente e a temperature più basse che partendo da un solo idrato. Il sale di ferro è stato ottenuto anche per efflorescenza all'aria [8].

Con questo nostro lavoro intendiamo segnalare un nuovo membro della famiglia di solfati descritta in cui i cationi preponderanti sono: Mg,  $Fe^{++}$  e Zn.

#### Ritrovamento e giacitura.

Il materiale per lo studio è stato raccolto nel territorio del comune di Vendrogno (Como) lungo la carrozzabile che unisce il centro comunale alle sue frazioni Mosnico e Sanico. Durante i lavori di scavo per l'apertura di tale carrozzabile, eseguiti a partire dall'inverno 1965/66, uno di noi (G. S.) notò che le fratture di un affioramento roccioso erano interessate da una notevole mineralizzazione a solfati.

La roccia è costituita da micascisti biotitici con scarse lenti o venette quarzose e fa parte della formazione metamorfica precarbonifera detta « dei Laghi ». In tali micascisti, in lenticciole disposte parallelamente ai piani di scistosità, si possono notare modestissime mineralizzazioni a pirite e blenda che ossidandosi danno origine a soluzioni solforiche; queste a loro volta attaccano i minerali silicatici, specialmente mica biotite, e generano la osservata mineralizzazione a solfati.

Si poteva notare, al momento della raccolta dei campioni, che le fratture contenenti il minerale in miglior stato erano asciutte e secche. La mineralizzazione, sia dalle osservazioni fatte sul posto che in laboratorio, risulta costituita essenzialmente da una specie mineralogica che appare come una crosta granulosa di colore bianco niveo ricoprente la roccia (figura 1, a destra); solo nelle parti che affiorano all'esterno si nota una alterazione giallognola di aspetto concrezionato (figura 1, in alto a sinistra). Le croste più spesse della mineralizzazione presentano cavità interne che contengono il materiale meglio conservato della specie più abbondante. In tali cavità il minerale si presenta come una massa soffice, costituita da un intreccio di fibrille ed esili lamelle, di aspetto spugnoso, colore bianco e lucentezza sericea (figura 2). Talvolta si possono notare al microscopio, a forti ingrandimenti, ciuffetti di cristalli aghiformi, leggermente lamellari, fibrosi, trasparenti se ben conservati, oppure parzialmente opachi e fusiformi. Frammiste al materiale ora descritto si trovano sempre lamelle di mica biotite.

### Analisi ai raggi X.

Purtroppo i cristalli descritti sono di dimensioni talmente microscopiche per cui è impossibile usarli come monocristalli per la misurazione di grandezze fisiche.

L'identificazione delle fasi presenti nella mineralizzazione è stata possibile mediante lo studio degli spettri di polvere eseguiti con una camera di 114 mm di diametro (montaggio asimmetrico, radiazione  $FeK\alpha$ ). Il minerale più abbondante risultava essere, per confronto con i dati della letteratura [11], un membro della famiglia di solfati con formula generale  $A''(SO_4) \cdot 4H_2O$ ; i dati relativi allo spettro di polvere sono riportati in tabella I nella quale tuttavia sono stati omissi alcuni valori relativi a riflessi debolissimi ad angoli  $\theta$  superiori a quelli dei riflessi pubblicati. La parte giallognola, da considerarsi prodotto di

TABELLA I.

*Spettro di polvere del solfato tetraidrato di Vendrogno (Como);  
radiazione FeK $\alpha$ .*

Intensità	d(Å)	hkl
mf	6,83	020, 011
ff	5,45	110
ff	4,48	120, 111
f	3,95	002, 031
mf	3,41	040, 022
mf	3,22	112, 131
f	2,96	200, 140, 032
d	2,76	220, 211
m	2,571	042, 051, 221
d	2,431	103
m	2,359	202, 142
mf	2,276	060, 240, 222
d	1,962	062, 310
dd	1,833	320, 311, 223
d	1,794	330, 260
dd	1,751	261, 072, 312
d	1,721	044, 340
dd	1,667	204, 332
dd	1,632	180, 270
d	1,5097	360, 333
dd	1,4838	400
md	1,4490	420, 411
md	1,2877	—
dd	1,2705	—
dd	1,2270	—
dd	1,1381	—
dd	0,9869	600, 008

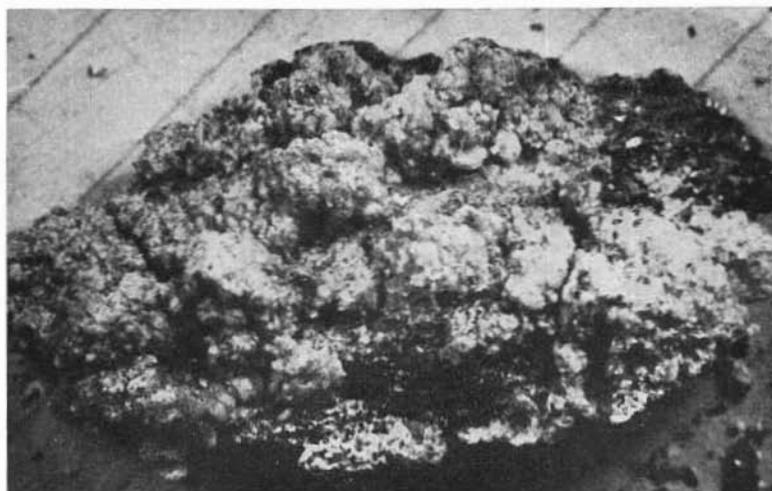


Fig. 1. — Aspetto della mineralizzazione a solfati di Vendrognò (Como).  
Ingr. 4 ×.



Fig. 2. — Starkeyite ferro-zincifera di Vendrognò (Como). Ingr. 44 ×.

alterazione atmosferica dell'altro minerale, risultò essere un'intima associazione di fasi variamente idrate tra cui prevale l'esaidrato tipo esaidrite.

I campioni di solfato tetraidrato si mantenevano inalterati anche dopo lunga permanenza in laboratorio; se però un campione veniva disgregato si trasformava rapidamente in un miscuglio di fasi variamente idrate analogo alla parte giallognola rinvenuta in natura.

Come si è detto più sopra i membri della famiglia di minerali in questione cristallizzano nel sistema monoclinico, classe monoclinico prismatica, ed hanno valori delle costanti reticolari assai prossimi tra loro [1,3]. Il fatto però che l'angolo  $\beta$  sia circa uguale a  $90^\circ$  rende impossibile una univoca indicizzazione dello spettro di polvere in quanto il riflesso  $hkl$  ed il corrispondente  $\bar{h}kl$  vengono praticamente a sovrapporsi. In tabella I sono tuttavia riportati gli indici più probabili per un certo numero di riflessi intendendosi che per ogni  $hkl$  vi può essere anche il corrispondente  $\bar{h}kl$ ; l'indicizzazione è stata eseguita tenendo conto dei parametri reticolari riportati in letteratura per alcuni termini della famiglia e delle intensità dei riflessi degli strati equatoriali misurate per i solfati di ferro e di magnesio [1]. Dai valori delle distanze interplanari per i riflessi tipo  $h00$ ,  $0k0$  e  $00l$  si deducono i seguenti valori per i parametri reticolari del nostro minerale:

$$1/a_0^* = 5,93 \text{ \AA} \quad b_0 = 13,65 \text{ \AA} \quad 1/c_0^* = 7,89 \text{ \AA}.$$

Per i motivi su esposti è ovviamente impossibile ricavare un valore per l'angolo  $\beta$ .

#### Formula chimica.

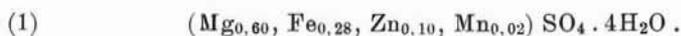
Per stabilire la composizione chimica del minerale in questione si è proceduto preliminarmente ad una ricerca spettrografica: i cationi in tenori apprezzabili risultarono essere Mg,  $Fe^{++}$ , Zn e  $Mn^{++}$ . Si procedette quindi al dosamento dell'acqua totale mediante un metodo chimico-fisico impiegante l'apparecchio « C, H, N analyzer » della Hewlett Packard. Tale apparecchio dosa l'idrogeno totale dopo la dissociazione atomica completa di pochi mg del composto. Si sono eseguite due determinazioni sul materiale fresco accuratamente selezionato al binoculare e controllato ai raggi X, ed il valore medio trovato per l'acqua è 33,42%. La determinazione degli anioni e dei cationi è stata eseguita

due volte. Il ferro è stato determinato sia come ossido totale al III gruppo che volumetricamente, direttamente sul campione disciolto in acqua acidulata; il manganese è stato dosato colorimetricamente; zinco, magnesio e solfazioni gravimetricamente. I risultati dell'analisi chimica sono qui sotto riportati.

Ossidi	%
MgO	11,49
FeO	9,30
ZnO	4,01
MnO	0,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,23
SO <sub>3</sub>	40,12
SiO <sub>2</sub>	0,42
H <sub>2</sub> O	33,42

Somma 99,88

Trascurando circa 1% di impurezze costituite da SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, provenienti essenzialmente dalle tracce di mica biotite di cui si è detto, si può scrivere la formula chimica del minerale di Vendrogno nel seguente modo:

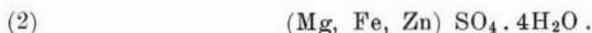


La percentuale teorica di H<sub>2</sub>O per la formula (1) sarebbe del 35%, valore in buon accordo con la percentuale trovata all'analisi chimico-fisica; il debole eccesso di SO<sub>3</sub> è da imputarsi al fatto che il minerale si è probabilmente formato in ambiente ricco di acido solforico.

Si è misurata la densità del minerale con il metodo dei liquidi pesanti (joduro di metilene + benzene); tale misura è resa piuttosto problematica dal particolare stato di aggregazione del minerale. Il valore ottenuto come media di tre misure eseguite su porzioni di granuli con diverse dimensioni è:  $\delta_m = 2,116$ . Per il nostro minerale in base alla (1) ed ai valori trovati per i parametri reticolari ( $V \approx 638,7 \text{ \AA}^3$ ) si deduce  $\delta_{\text{calc}} = 2,138 \text{ gr/cm}^3$ ; viene così riconfermata la formula chimica data.

### Discussione.

Poichè il tenore in manganese del minerale di Vendrogno è basso, si può attribuire ad esso la formula:



Si tratta dunque di un nuovo membro magnesifero-ferrifero-zincifero del gruppo di solfati tetraidrati di cui si è discusso e, dato il tenore in magnesio, può essere classificato come una starkeyite ferro-zincifera; la novità consiste nella particolare associazione di cationi, mai segnalata finora da altri autori per questi solfati.

La presenza contemporanea di magnesio, ferro e zinco conferma quanto già prospettato nell'introduzione, che cioè la famiglia dei solfati tetraidrati è costituita da una serie isomorfa a più termini e che tutti i termini sono probabilmente miscibili tra loro.

Il tenore di zinco trovato nel minerale di Vendrogno, in rapporto anche al fatto che è già stato segnalato un composto con formula  $(\text{Fe, Mn, Zn})\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ilesite), potrebbe fare supporre la possibile esistenza di un termine con formula  $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Si deve però notare che il solfato di zinco tetraidrato sintetico [10], risulta formarsi e restare stabile solo in condizioni assai particolari di temperatura (circa  $90^\circ \text{C}$ ) e di pressione di vapore. Quindi c'è da pensare che solo la presenza di altri cationi possa stabilizzare a condizioni ambientali un termine zincifero. Senz'altro, sia in base agli studi fatti sui prodotti sintetici che ai ritrovamenti naturali, i più stabili solfati della famiglia sono, in ordine, quello di manganese, di ferro e di magnesio. E' non privo di interesse notare che il termine ricco in cobalto (aplowite) contiene una buona percentuale di manganese; probabilmente la presenza di tale elemento fa sì che il minerale si sia formato e conservato in natura, in quanto il solfato tetraidrato di cobalto artificiale è stato ottenuto solo a circa  $70^\circ \text{C}$  per disidratazione di altri idrati.

Il fatto, già accennato, che i campioni del minerale di Vendrogno una volta disgregati si idratino facilmente, può essere dunque imputato alla presenza di zinco in notevole quantità.

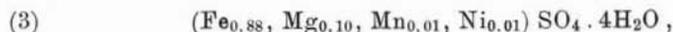
Per quanto ci risulta la nostra è la prima segnalazione italiana di un solfato tetraidrato puro; infatti una precedente segnalazione [4] parlava di starkeyite intimamente associata ad esaidrite ed inseparabile da essa (1).

*Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università di Torino;  
III<sup>a</sup> Sezione del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] BAUR W. H., *Zur Kristallchemie der Salzhydrate. Die Kristallstrukturen von  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$  (Leonhardtite) und  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$  (Rozenite)*. Acta Cryst. 15, 815 (1962).
- [2] FLEISCHER M., *New Minerals Names*. Am. Min. 50, 809 (1965).
- [3] HAMMEL H., *Contribution a l'étude des sulfates de la série magnésienne*. Ann. de Chim. 11, 247 (1938).
- [4] GARAVELLI C. L., *Solfato di magnesio esaidrato (esaidrite) e tetraidrato fra i minerali di alterazione del giacimento elbano di Capo Calamita*. Atti della Soc. Tosc. Sc. Nat. LXIV, 6 (1957).
- [5] JAMBER J. L. e BOYLE R. W., *Moorhouseite and aplowite, new cobalt minerals from Walton, Nova Scotia*. Canad. Mineral. 8, 166 (1965).
- [6] KUBISK J., *Rozenite —  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$  — a New Mineral*. Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. sci. geol. et geogr. 8, 107 (1960).
- [7] PALACHE C., BERMAN H. e FRONDEL C., *System of Mineralogy*. J. Wiley and Sons, New York (1963), Vol. II, pag. 486.
- [8] SCHARIZER R., *Beiträge zur Kenntniss der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Einsulfate, I*. Z. Krist. 30, 209 (1899).
- [9] STRUNZ H., *Mineralogische Tabellen*. Geest & Portig, Leipzig 1957, pag. 200.
- [10] VALLET P. e BASSIÈRE M., *Sur les hydrates du sulfate de zinc*. Bull. Soc. Chim. 5, 546 (1938).
- [11] *X-Ray Powder Data File*. ASTM Filadelfia.

(1) Ricordiamo qui che abbiamo trovata una rozenite debolmente magnesifera, formatesi per disidratazione della melanterite, nella miniera del Nibbio nel comune di Mergozzo (Novara). Tale minerale, che all'analisi chimica è risultato avere formula:



disgregato e conservato in ambiente di laboratorio si è dimostrato assai più stabile di quello di Vendrognò.