

CARLO GARAVELLI

RICERCHE SU ALCUNI SOLFATI
DEL GIACIMENTO FERRIFERO DI TERRANERA
(Isola d'Elba)

Introduzione.

Nel corso delle ricerche di geochimica regionale toscana che, con particolare riferimento all'Isola d'Elba, sono da vario tempo in corso presso il Centro di Studio per la geochimica del C.N.R., ho avuto occasione di visitare più volte il giacimento ferrifero di Terranera, sulla costa orientale dell'Elba, e di raccogliere in esso alcuni minerali di alterazione del cui studio viene data notizia nella nota presente.

A differenza della maggior parte degli altri giacimenti elbani, e nonostante la sua relativa importanza, non mi risulta che l'adunamento di Terranera sia mai stato oggetto di particolari ricerche, almeno dal punto di vista strettamente mineralogico. Solamente il Görgey (1) segnalò la presenza, nel giacimento, di pirite in esemplari di eccezionale bellezza.

La zona mineralizzata di Terranera chiude verso Sud la serie dei piccoli adunamenti ferriferi che si trovano allineati lungo la costa orientale dell'Elba fra Rio Marina e Porto Azzurro, e che comprendono giacimenti ad ematite, pirite e limonite situati nelle località Tignitoio, Ortano, Capo d'Arco, Ficuccia, Cannelle, Terranera, Barbarossa e Capo Bianco. Il complesso di queste mineralizzazioni appare, come ben noto, collegato ad un sistema di faglie che ha permesso l'ascesa dei convogli mineralizzanti e la deposizione del materiale utile entro ai calcari, con piccole apofisi anche in seno agli scisti sottostanti, ove questi si presentino fratturati tettonicamente. Nella zona di Terranera si ha un sovrapporsi alle formazioni autoctone dei vari complessi di copertura riconosciuti e descritti da Trevisan (2): la zona è interessata da numerose faglie che appaiono di regola più o meno intensamente mineralizzate, particolarmente quando le relative brecce di frizione sono costituite da elementi calcarei.

Il giacimento di Terranera era forse anticamente unito a quello di Capo Bianco, attraverso le masse mineralizzate che affiorano in località Barbarossa. Nettamente diversi sono tuttavia i minerali che si coltivano nelle due miniere: mentre a Capo Bianco il minerale predominante è costituito da limonite sensibilmente manganesifera, a Terranera abbonda l'ematite ben cristallizzata, con subordinata pirite che, talvolta, forma delle spalmature di minuti cristalli sulle facce delle lamine di ematite. Pure presenti in questa zona sono gli skarn che affiorano, topograficamente isolati, alla Punta delle Cannelle.

Come nella gran maggioranza degli altri giacimenti elbani, la presenza di solfuri intimamente associati agli ossidi di ferro ha determinato un'abbondante circolazione superficiale di acque acide, e quindi un sensibile dilavamento nelle rocce a diretto contatto con i minerali utili e la formazione di cospicue quantità di solfati. Poichè da qualche tempo mi occupo dei minerali di formazione secondaria presenti nei giacimenti di ferro dell'Elba, mi è sembrato opportuno intraprendere alcune ricerche su questi materiali, ed esporre presentemente i risultati relativi a quei minerali che, per la loro scarsa frequenza in natura o per certe particolarità nella loro composizione chimica, offrono un maggiore interesse.

Pickeringite.

La presenza all'Elba di solfati idrati di alluminio e magnesio fu segnalata per la prima volta da Röster (3), il quale descrisse un minerale bianco fibroso proveniente dal cantiere Antenne di Rio Marina e del tutto simile, per molti aspetti esteriori, alla pickeringite. Egli tuttavia, in base all'analisi chimica, ritenne trattarsi di una specie nuova, che chiamò picroallumogene ed alla quale assegnò la formula $Mg_2Al_2(SO_4)_2 \cdot 28H_2O$. Mancano nella nota di Röster i dati relativi alle proprietà fisiche del minerale; ed è inoltre segnalata la presenza di piccole quantità di cobalto (individuate per via chimica) nel materiale analizzato.

La validità di specie mineralogica per il picroallumogene fu successivamente negata dal Groth (4), il quale riferì il minerale elbano ad un miscuglio di più sostanze. Successivamente G. D'Achiardi (5) riprese in esame il minerale studiato da Röster, ed in base a nuove analisi stabili trattarsi effettivamente di pickerin-

gite. I risultati analitici di questo autore concordano strettamente con la composizione della pickeringite $\text{MgAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$; data la imperfezione dei cristalli non fu possibile misurare alcuna costante ottica (salvo l'angolo di estinzione con la direzione di allungamento, che risultò di circa 30°).

Il Manasse (6) ha segnalato successivamente la presenza di allumogeno fra i minerali secondari del cantiere Vigneria di Rio Marina: la formula assegnata al minerale è $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, ma essa concorda solo approssimativamente con i risultati dell'analisi chimica, che mostra invece la presenza di non trascurabili quantità di metalli bivalenti (FeO : 2,16 %) e monovalenti (Na_2O : 0,21 %; K_2O : 0,45 %), attribuiti dal Manasse ad impurezze contenute nel materiale esaminato. La densità (1,72) e l'indice di rifrazione ($\gamma = 1,494$) non concordano esattamente con i valori analoghi misurati per questo minerale da altri autori; tuttavia è stato notato che l'indice di rifrazione decresce inversamente al contenuto di H_2O , e questo appunto è il caso del minerale descritto per Rio Marina.

Infine il Millosevich (7) descrisse la presenza di halotrichite $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ (minerale isomorfo con la pickeringite e probabilmente collegato ad essa attraverso una serie continua di cristalli misti), in un campione di Rio Marina non esattamente localizzato.

Il materiale raccolto nel giacimento di Terranera formava numerose stalattiti di dimensioni variabili (fino a qualche decimetro) impiantate sopra l'armatura in legno di una vecchia galleria abbandonata. Tali stalattiti apparivano formate da un fitto intreccio di esili cristalli aciculari, con lucentezza sericea e colore variabile, dal bianco candido al roseo ed al giallo paglierino.

Il materiale prelevato sul giacimento, che fu conservato successivamente al riparo degli agenti atmosferici, venne frazionato a seconda del colore in tre parti che, purificate per quanto possibile al microscopio binoculare, vennero impiegate per le varie ricerche.

Frazione bianco-candida. Esaminata al microscopio, questa frazione si mostra costituita da un insieme di cristalli incolori, aciculari secondo l'asse Z, talora minuti e fittamente intrecciati, talora relativamente assai grandi (fino a qualche millimetro secondo la direzione di allungamento). Non ostante la relativa perfezione di questi ultimi individui, è stato impossibile procedere a misurazioni

goniometriche, data la grande esilità loro; essi si sono tuttavia ottimamente prestati per la determinazione delle proprietà ottiche. L'orientazione ottica dei cristalli, conforme a quella indicata dal Dana's System of Mineralogy, fu eseguita in base al riconoscimento di un piano di sfaldatura non facile secondo {010}, e delle facce della {110} parallele all'asse di allungamento dei cristalli.

Gli aghi appaiono birifrangenti biassici, con angolo di estinzione di circa 32°; angolo degli assi ottici prossimo a 90°. Gli indici di rifrazione, misurati in luce di sodio utilizzando miscele di essenze di lavanda e cannella, sono risultati:

$$\alpha = 1,476 \quad \beta = 1,479 \quad \gamma = 1,482$$

e concordano con quelli riportati dalla letteratura per questo minerale (8) (9).

La densità è stata determinata con il metodo dei liquidi pesanti, impiegando ioduro di metilene diluito con toluolo; dalla media di tre determinazioni concordanti si ricava il valore $1,772 \pm 0,004$.

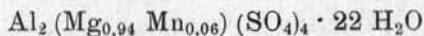
La frazione del minerale destinata all'analisi chimica è stata divisa in due parti, su ciascuna delle quali si è proceduto separatamente alle varie determinazioni, condotte con i metodi usuali. L'acqua di imbibizione è stata dosata seccando il minerale su CaCl_2 , in un essiccatore con rubinetto aperto, fino a costanza di peso: questo trattamento si è dimostrato il più opportuno in quanto procedimenti più energici di disidratazione provocavano la perdita di quantità variabili di acqua di costituzione. Quest'ultima fu dosata invece con il metodo di Penfield.

I risultati analitici sono riportati nella tab. I e confrontati con quelli ottenuti da G. D'Achiardi per la pickeringite di Rio Marina, contenuti nelle colonne 4 e 5.

TABELLA I - Risultati analitici per la pickeringite (frazione bianca)

	1° analisi	2° analisi	media	pick. Rio	pick. Rio
Ins.	0.10	0.05	0.07	0.22	0.78
MgO	4.35	4.40	4.37	5.25	5.21
MnO	0.44	0.47	0.46		
Al_2O_3	11.75	11.65	11.70	10.21	10.42
Fe_2O_3	tr.	tr.	tr.		
SO_3	37.21	37.15	37.18	37.11	36.70
+H ₂ O	45.92	46.06	45.99	(47.21)	(46.89)
-H ₂ O	0.52	0.38	0.45		
	100.29	100.16	100.22	100.00	100.00

Utilizzando la media delle due analisi ho poi calcolato la formula cristallografica della pickeringite di Terranera (tab. II); essa risulta:



cioè quella di una pickeringite tipica, in cui una piccola parte del magnesio è sostituita dal manganese bivalente.

TABELLA II - *Calcolo della formula cristallografica per la pickeringite (fraz. bianca).*

Elemento	% in peso	Rapp. atomici	Rapp. atomici in base 89 atomi	Comp. teorica
Al	6.21	0.280	1.978	2
Mn	0.36	0.007	0.056	} 0.993 1
Mg	2.64	0.109	0.937	
S	14.93	0.466	4.007	4
H	5.16	5.119	44.018	44
O	70.70	4.419	37.998	38

Frazione rosea. E' questa la meno abbondante delle tre frazioni in cui è stato suddiviso il materiale raccolto. L'aspetto esteriore di questo minerale è perfettamente analogo a quello della pickeringite normale, salvo per la colorazione che è in questo caso nettamente rosea, e tanto più apprezzabile quanto maggiori sono le dimensioni dei singoli individui. Di regola il minerale si trova in masserelle stalattitiche unite alla pickeringite bianca: spesso le concentrazioni di materiale roseo sfumano nella massa bianca di gran lunga predominante attraverso una serie continua di toni di colore.

Anche al microscopio l'aspetto di questo materiale è strettamente analogo a quello della pickeringite tipica: si hanno aghetti incolore di dimensioni variabili, biassici, che estinguono con un angolo massimo compreso fra 27° e 35°, fra la direzione di estinzione e quella di allungamento. Date le dimensioni relativamente grandi di alcuni cristalli, è stato possibile anche in questo caso misurare gli indici di rifrazione principali con una certa accuratezza: le misure, effettuate in luce di sodio, hanno dato i seguenti risultati:

$$\alpha = 1,477 \qquad \beta = 1,482 \qquad \gamma = 1,484$$

La densità, misurata per immersione in miscela di ioduro di metilene e toluolo, è risultata, dalla media di tre determinazioni, pari a $1,776 \pm 0,003$.

L'analisi chimica del minerale è stata condotta con la stessa procedura generale, e gli stessi accorgimenti per la determinazione dell'acqua igroscopica, impiegati nel caso della frazione bianca. I risultati di due analisi, indipendenti e concordanti, sono riportati nella tab. III, insieme alla media da essi calcolata.

TABELLA III - *Risultati analitici per la pickeringite (frazione rosea).*

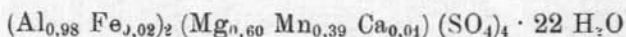
	1° analisi	2° analisi	media
Ins.	0.25	0.19	0.22
Al ₂ O ₃	11.39	11.61	11.50
Fe ₂ O ₃	0.30	0.38	0.34
MnO	3.10	3.04	3.07
CaO	0.03	0.08	0.05
MgO	2.87	2.51	2.69
SO ₃	36.91	37.05	36.98
+H ₂ O	45.36	45.14	45.25
-H ₂ O	0.22	0.52	0.37
	100.43	100.52	100.47

Partendo da questi dati, è stata calcolata la formula cristallochimica del minerale: lo svolgimento del calcolo è riassunto nella tab. IV.

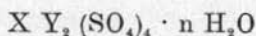
TABELLA IV - *Calcolo della formula cristallochimica per la pickeringite (frazione rosea).*

Elemento	% in peso	Rapp. atomici	Rapporti atomici in base 89 atomi	Comp. teor.	
Al	6.12	0.227	1.968	2.005	2
Fe'''	0.24	0.004	0.037		
Mn	2.39	0.043	0.377		
Ca	0.04	0.001	0.009	0.967	1
Mg	1.63	0.067	0.581		
S	14.85	0.463	4.019		4
H	5.08	5.039	43.710		44
O	70.65	4.416	38.200		38

Il minerale roseo di Terranera risulta pertanto avere la composizione espressa dalla formula:

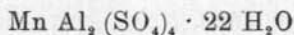


Il minerale esaminato è dunque senz'altro un membro della serie rappresentata dalla formula generale



in cui Y può essere Al^{+++} , Fe^{+++} , ed anche Cr^{+++} , ed X è dato da Mg^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , e Cu^{++} .

Il termine manganesifero è stato identificato in natura, e ad esso fu dato il nome di apjohnite; la sua presenza fu accertata (10) (11) fra i minerali secondari del giacimento di allume di Sevier County, Tennessee, ed a Delagoa Bay nell'Africa orientale portoghese. Le analisi di questi materiali indicano una stretta corrispondenza con la formula



e una sostituibilità di magnesio e ferro bivalente al manganese molto limitata. Sono pure noti, d'altro canto, termini manganesiferi di composizione intermedia fra quella della apjohnite e della pickeringite o della halotrichite, ed a cui vennero dati rispettivamente i nomi di bosjemanite e masrite. Il contenuto in manganese di questi minerali è però sempre piuttosto limitato: fino ad un massimo di 2,17 % MnO nella bosjemanite (corrispondente ad un rapporto $Mn/Mg = 0,33$) e di 2,56 % MnO nella masrite (rapporto $Mn/Fe = 0,61$). Questo fatto, e la mancanza di ricerche esaurienti sui sistemi relativi, non ha permesso di stabilire con sicurezza la esistenza di soluzioni solide in tutti i rapporti fra la apjohnite e la pickeringite o la halotrichite. La composizione chimica da me riscontrata non costituisce certamente un fatto conclusivo in tal senso: essa permette tuttavia di riconoscere l'esistenza in natura di soluzioni solide fra pickeringite ed apjohnite assai più ricche in manganese di quanto lo fossero quelle finora descritte (rapporto $Mn / Mg + Ca = 0,63$ nel minerale di Terranera), e quindi di ritenere ancor più probabile l'effettiva esistenza di una serie continua di cristalli misti, come fanno del resto pensare anche il fatto che i due composti sono isotipi, e la stretta vicinanza di raggio ionico fra il magnesio ed il manganese bivalente.

Frazione gialla. Questa frazione si differenzia esteriormente dalle due precedentemente descritte per la colorazione giallastra degli aciculi che costituiscono le masserelle del minerale, la cui giacitura rispetto alla massa bianca predominante ripete quella della frazione colorata in rosa.

Al microscopio si notano ancor qui aghetti incolori, che estinguono ad un angolo di 32° - 38° con la direzione di allungamento; gli indici di rifrazione principali, misurati in luce di sodio su individui di dimensioni tali da permettere determinazioni abbastanza sicure, sono risultati leggermente superiori a quelli relativi alle altre due varietà, ma comunque non significativamente diversi dai valori riportati dalla letteratura per questo minerale:

$$\alpha = 1,475 \qquad \beta = 1,488 \qquad \gamma = 1,493$$

Anche la densità, misurata per immersione, è risultata di valore lievemente più elevato: la media di tre determinazioni ha infatti fornito il valore $1,781 \pm 0,003$.

La seguente tab. V riporta i risultati di due analisi indipendenti e concordanti insieme alla media da essi calcolata: si nota in questa frazione la presenza di una piccola quantità di ferro, che l'analisi chimica ha mostrato essere, almeno in grandissima parte, allo stato trivalente e quindi, eventualmente, come probabile sostituyente dell'alluminio.

TABELLA V - Risultati analitici per la pickeringite (frazione gialla).

	1° analisi	2° analisi	media
Ins.	0.29	0.33	0.31
Al ₂ O ₃	11.64	11.56	11.60
Fe ₂ O ₃	1.66	1.60	1.63
MnO	0.80	0.74	0.77
MgO	4.01	3.95	3.98
CaO	tr.	tr.	tr.
K ₂ O	tr.	tr.	tr.
SO ₃	36.50	36.78	36.64
+H ₂ O	45.41	45.31	45.36
-H ₂ O	0.20	0.28	0.24
	100.51	100.55	100.53

Da questi dati è stata calcolata, come mostra la tab. VI, la formula cristallografica del minerale in esame.

TABELLA VI - *Calcolo della formula cristallochimica per la pickeringite (frazione gialla).*

Elementi	% in peso	Rapp. atomici	Rapporti atomici in base 89 atomi	Comp. teorica
Al	6.14	0.228	1.984	2
Fe'''	1.14	0.020	0.174	
Mn	0.60	0.011	0.096	1
Mg	2.40	0.099	0.861	
S	14.68	0.458	3.985	4
H	5.08	5.040	43.853	44
O	69.96	4.373	38.049	38

Come si può riconoscere immediatamente, l'accordo fra i valori previsti dalla composizione stechiometrica generale dei minerali del gruppo della pickeringite ed i valori ottenuti dall'analisi chimica è questa volta assai meno buono che non nei casi precedenti. L'eccesso dei metalli trivalenti rispetto alla quantità richiesta dalla composizione teorica è tale da poter essere spiegato solo difficilmente attraverso la supposizione di errori analitici, che, in entrambe le analisi dovrebbero essere tali da incidere sul risultato finale per circa il 7,5%. Mi sembra piuttosto che l'eccesso di metalli trivalenti possa imputarsi alla presenza, quale pigmento diffuso per tutto il campione, di piccole quantità di idrossido ferrico, probabilmente allo stato colloidale e quindi difficilmente riconoscibile al microscopio se uniformemente distribuito nella massa dei cristallini di pickeringite. Tale supposizione è in accordo col fatto che, mentre nella formula cristallochimica si ha eccesso di metalli trivalenti; tutti gli altri elementi sono in sensibile difetto salvo l'ossigeno.

Per tutte e tre le frazioni analizzate, è da rimarcare la notevole costanza del contenuto in acqua, che, con ottima approssimazione, risulta in ogni caso di 22 molecole. Noto soprattutto sembra il fatto che l'essiccazione su CaCl_2 ha sempre condotto ad un sale con 22 H_2O .

Ciò sembra dunque indicare senz'altro una discontinuità tra la natura dell'acqua in eccesso rispetto a 22 molecole, e quella delle 22 molecole stesse; in altre parole sembrerebbe lecito affermare che le analisi in cui il contenuto d'acqua era superiore a 22 molecole furono condotte su materiale cui non

era stata tolta completamente l'acqua di imbibizione. Risulta del resto che in molte di tali analisi l'acqua venne non dosata direttamente, ma solo espressa come differenza a 100; in altri casi, in cui l'acqua fu dosata come perdita al di sotto dei 110° ed al di sopra di tale temperatura, si hanno regolarmente perdite costituite rispettivamente da circa un terzo e da circa due terzi dell'acqua totale.

Non vi è molto accordo, nella letteratura, per quanto concerne il numero delle molecole d'acqua nella composizione dei solfati di questo tipo. La maggioranza delle analisi concorda meglio con 22 che non con 24 molecole d'acqua di cristallizzazione; tuttavia un certo numero di analisi, segnatamente per l'halotrichite, indica la presenza di 24 molecole. Mentre l'Uhlig (12) sembra propendere per quest'ultimo numero, e mentre Meixner e Pillewitzer (13) rilevano che tale questione richiede ulteriori studi in ordine al suo chiarimento, Schairer e Lawson (14) ed Andreatta (15) propendono per l'assegnazione della formula con 22 molecole d'acqua, e tale tendenza è seguita dai trattatisti più recenti. Le semplici esperienze di disidratazione qui riferite concordano in pieno con tale posizione.

Nella letteratura mancano completamente dati relativi ai parametri reticolari dei solfati della serie della pickeringite. Ho ritenuto pertanto opportuno eseguire anche una serie di spettri di polvere relativi a questi minerali, sia per stabilirne l'identità anche dal punto di vista roentgenografico, sia per la tabulazione dei dati così ottenuti.

Sono stati ripresi spettri di polvere con registrazione fotografica, eseguiti in camera di mm. 114,8 $\varnothing$ utilizzando la radiazione K_{α} del molibdeno filtrata, e spettri con registrazione galvanometrica, impiegando il goniometro ad alto angolo Philips, con contatore Geiger e circuito elettronico di registrazione automatica (*). I risultati delle varie misure sono, nel loro complesso, in buon accordo; permangono tuttavia alcune incertezze nella intensità relativa di alcuni massimi di diffrazione, situati nella regione dei bassi θ .

(*) Ringrazio sentitamente il prof. S. Bonatti, Direttore dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Pisa, per avermi concesso gentilmente l'uso dello spettrometro Philips ad alto angolo ivi in funzione. Ringrazio pure cordialmente il Dott. Glaucio Gottardi per gli utili suggerimenti datimi durante l'esecuzione delle riprese.

che la registrazione fotografica non riesce a risolvere, mostrando in luogo di essi una unica riga di fortissima intensità. Sono precisamente i massimi corrispondenti ai parametri reticolari 4,20 e 4,16 quelli la cui variazione di intensità (da *m* ad *ff*) al variare della composizione dei cristalli misti lascia alcune incertezze. Non mi sembra sia da pensare all'effetto di impurezze, poichè la certita delle rilevanti quantità di sostanza richieste dall'apparecchiatura usata non fu sommaria; e sembra pure che le differenze di intensità siano di tale riproducibilità da non potersi imputare a diversità nel riempimento del supporto rotante. Siccome i vari campioni analizzati differivano sensibilmente nella composizione chimica, con sostituzioni di elementi leggeri (magnesio) con altri notevolmente più pesanti (manganese), potrebbe anche esser possibile che le variazioni riscontrate dipendano da variazioni nel fattore di struttura.

La tab. VII riporta i valori dei d_{hkl} per le varie diffrazioni (che come posizione concordano anche per composizioni chimiche diverse) quali risultano sia dalla registrazione fotografica che da quella galvanometrica. Per le righe di intensità variabile con la composizione dei cristalli sono indicati i limiti di intensità.

TABELLA VII - Valori dei parametri reticolari per la pickeringite.

Registrazione galvanometrica			Registrazione fotografica	
5.99 m-f	4.10 m	3.16 d	5.93 m	2.26 m
5.27 d	3.94 m	3.04 d	4.85 f	2.12 dd
4.94 m	3.77 f	2.97 dd	4.21 ff	1.97 dd
4.80 ff	3.66 d	2.89 m	3.81 dd	1.88 f
4.60 m	3.50 ff	2.83 d	3.52 f	1.66 d
4.30 f	3.44 m	2.68 m	2.92 m	1.52 dd
4.20 m-ff	3.33 d	2.61 d	2.70 f	1.47 dd
4.16 d-m	3.25 dd	2.55 d	2.42 dd	1.39 d

Pisanite.

Questo minerale venne raccolto a Terranera in prossimità dell'imbocco della galleria principale di coltivazione. Esso si presentava sotto forma di masserelle compatte, di color azzurro cielo, impiantate su blocchi di minerale misto di ematite e pirite esposto all'azione degli agenti atmosferici.

In tali masserelle non era possibile, né ad occhio nudo, né con deboli ingrandimenti, distinguere qualche individuo cristallino ben definito; la superficie del minerale era spesso ricoperta da uno straterello giallastro, con spessore da qualche frazione di millimetro a pochi millimetri, in cui è stato possibile riconoscere la presenza di goethite e copiapite, formatesi evidentemente per ulteriore alterazione del minerale ceruleo.

Osservato al microscopio, il minerale si risolve in minuti cristalli con habitus prevalentemente tabulare, per la presenza di un facile piano di sfaldatura; tali cristalli sono debolmente colorati in verde bluastro e non mostrano pleocroismo apprezzabile. La piccolezza e l'imperfezione dei cristalli, e la conseguente difficoltà di procedere ad una loro orientazione ottica sufficientemente precisa, non hanno permesso una misura attendibile degli indici di rifrazione principali. Ho dovuto quindi misurare un indice medio, che, in luce di sodio, è risultato essere:

$$\alpha' = 1,778$$

Ho ritenuto inutile procedere alla determinazione esatta dei tre indici principali su cristalli di maggiori dimensioni, ottenuti per ricristallizzazione da soluzione in acqua del minerale in esame. Ciò in quanto, trattandosi di una miscela isomorfa, il processo di ricristallizzazione avrebbe alterato la composizione chimica del corpo di fondo. Anche per la pisanite di Terranera si sono eseguite, con i metodi normali, due analisi chimiche i cui risultati sono riportati nella tab. VIII. Il rame è stato dosato per via elettrolitica, e l'acqua di imbibizione rappresenta la perdita di peso su cloruro di calcio.

TABELLA VIII - Risultati analitici per la pisanite.

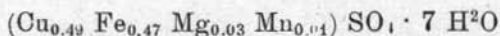
	1° analisi	2° analisi	media
Ins.	0.51	0.56	0.54
FeO	11.60	11.48	11.54
CuO	13.31	13.41	13.36
MgO	0.32	0.37	0.34
MnO	0.20	0.11	0.16
SO ₃	29.11	28.50	28.80
+H ₂ O	44.36	44.44	44.40
-H ₂ O	0.81	0.98	0.90
	100.22	99.85	100.04

Dalla media delle due analisi ho calcolato poi la formula cristallochimica del minerale: i calcoli sono riassunti nella tab. IX.

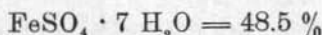
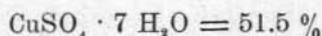
TABELLA IX - *Calcolo della formula cristallochimica per la pisanite.*

Elementi	% in peso	Rapp. atomici	Rapporti atomici in base 27 atomi	Comp. teorica
Fe	9.09	0.163	0.456	0.971
Cu	10.98	0.173	0.484	
Mg	0.22	0.009	0.025	
Mn	0.13	0.002	0.006	
S	11.69	0.365	1.021	1
H	5.04	5.002	14.000	14
O	62.85	3.931	11.007	11

La composizione del minerale risulta pertanto espressa dalla seguente formula:



Ciò corrisponde all'incirca alla composizione molecolare



con un rapporto (in atomi) $\text{Fe}/\text{Cu} = 0,94$.

Non mi risulta che la pisanite sia mai stata trovata all'Elba. Soltanto Röster (3) accenna alla presenza, nella zona di Capo Calamita, di un solfato di rame contenente piccole quantità di ferro, di colore azzurro chiaro e coperto talora da patine bianche, che in base a saggi qualitativi fu classificato come calcantite. La melanterite studiata ed analizzata dal Manasse per il giacimento di Capo d'Arco (16) non risulta contenere rame.

I cristalli misti fra gli eptaidrati dei solfati di ferro e rame non sono una rarità mineralogica, ed anche le segnalazioni di soluzioni solide contenenti piccole quantità di altri metalli del gruppo isomorfo del magnesio non possono certo considerarsi come fatti eccezionali. Esiste tuttavia una certa incertezza sulla reale natura di queste sostanze, perchè i primi materiali di questo tipo rinvenuti e descritti furono classificati come un sale doppio a composizione stechiometrica $\text{Cu}_2 \text{Fe} (\text{SO}_4)_3 \cdot 21 \text{H}_2\text{O}$. L'opinione prevalente fra i trattatisti moderni è che i solfati eptaidrati di rame e ferro

siano largamente miscibili fra di loro, e probabilmente senza alcuna lacuna, come fa pensare la stretta analogia cristallografica intercorrente fra i termini estremi della serie: melanterite e boothite; non si esclude però l'esistenza di uno o più eventuali sali doppi. E' infine da ricordare che Herz (17) segnalò l'esistenza di un solfato eptaidrato di ferro e rame, a composizione strettamente corrispondente a quella dell'ipotetico sale doppio citato, e presentante qualche particolarità ottica e morfologica tale da distinguerlo dai cristalli misti fra melanterite e boothite. Herz propose il nome di salvadorite per tale sostanza, riservando quello di pisanite ai cristalli misti ordinari.

Poichè il minerale identificato a Terranera presenta appunto una composizione perfettamente compatibile con quella del sale doppio $\text{Cu Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, talora indicato come pisanite, mi è sembrato opportuno condurre qualche ricerca particolare per riconoscere se le proprietà fisiche permettessero di stabilire delle distinzioni fra la sostanza in esame ed i cristalli misti ordinari. Ciò anche in quanto le prime osservazioni di Herz non ebbero in seguito alcuna continuazione, salvo un breve cenno di Bandy (18).

Gli spettri di polvere del minerale, ripresi utilizzando la radiazione K_α del molibdeno, con due camere di raggio diverso e differenti tempi di esposizione, non hanno mostrato alcuna differenza significativa fra il minerale in esame, la melanterite ed una pisanite studiata da Keating e Berry (19).

I risultati essenziali di queste ricerche sono esposti nella tab. X, confrontati con i dati riportati per la melanterite dell'indice A. S. T. M., e per una pisanite di Flin Flon, Manitoba, da Keating e Berry.

Risulta pertanto evidente da questi dati che non vi è alcuna differenza apprezzabile fra le strutture della melanterite e della pisanite da un lato, e quella del solfato identificato a Terranera dall'altro. O almeno, se tali differenze esistono, esse sono così limitate che, in un confronto, gli spettri di polvere noti per la melanterite ed i vari spettri da me eseguiti per il solfato in esame costituiscono due gruppi tali che la varianza interna a ciascun gruppo non differisce significativamente dalla varianza fra i gruppi: in altre parole, le eventuali differenze sono dello stesso ordine di grandezza dei possibili errori sperimentali.

TABELLA X - *Parametri reticolari della melanterite e della pisanite.*

Pisanite, Terranera tempo di posa: 1h 45' camera mm 57,4 Ø		Pisanite, Terranera tempo di posa: 5h camera mm 114,8 Ø		Pisanite, Manitoba		Melanterite	
d _{hkl}	int.	d _{hkl}	int.	d _{hkl}	int.	d _{hkl}	int.
						8.0	2
						6.8	5
						6.0	2
5.48	d	5.44	m	5.37	3	5.5	13
4.85	ff	4.85	ff	4.86	10	4.90	100
		4.46	d	4.44	1	4.55	8
		4.16	dd	4.15	$\frac{1}{2}$		
		3.99	dd	4.00	1	4.02	8
3.74	f	3.78	f	3.77	5	3.78	64
				3.65	$\frac{1}{2}$		
				3.37	$\frac{1}{2}$		
3.27	m	3.25	m	3.24	3	3.23	20
				3.13	1		
		3.08	d	3.07	1	3.09	6
		2.99	d	3.01	1		
		2.89	d	2.90	$\frac{1}{2}$	2.92	3
		2.78	dd	2.77	$\frac{1}{2}$	2.75	11
2.72	m	2.72	m	2.70	3		
		2.64	m	2.63	3	2.63	16
		2.48	d			2.50	3
						2.42	2
2.31	dd	2.31	d	2.32	2	2.31	10
						2.17	2
						2.11	2
2.05	d	2.06	dd	2.04	1	2.07	5

Altre indicazioni sulla reale natura del solfato di Terranera sono state date da misure di densità, che, condotte ripetutamente, hanno fornito il valore $1,942 \pm 0,001$.

Accettando le dimensioni della cella elementare determinate da Berry (19) per la melanterite pura artificiale e per la pisanite di Flin Flon (con rapporti atomici $\text{Fe} : \text{Cu} : \text{Zn} = 1 : 0,8 : 0,03$), e supponendo altresì che le dimensioni della cella siano funzione lineare del rapporto atomico Fe / Cu , ho calcolato una curva delle densità che concorda in modo sorprendente con quella ricavata sperimentalmente da Comucci (20) durante le sue indagini sul sistema $\text{CuSO}_4 - \text{FeSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Estrapolando la retta così ottenuta fino al valore 0,94 fornito dall'analisi per il rapporto atomico Fe / Cu nel minerale di Terranera, ho calcolato per esso una densità di 1,948, che concorda perfettamente con il valore sperimentale, e ciò tanto più ove si pensi alle piccole quantità di magnesio contenute nella sostanza studiata.

Si può dunque concludere che la pisanite di Terranera è costituita da cristalli misti $(\text{Fe}, \text{Cu}) \text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, e non da un sale doppio, come invece potrebbero far pensare i risultati delle analisi.

Botriogeno.

Questo minerale, di composizione $\text{Mg Fe}''' (\text{SO}_4)_2 (\text{OH}) \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ non mi risulta sia stato fino a questo momento segnalato per località italiane; anzi, esso sarebbe stato riscontrato in tre sole località europee: Falun in Svezia; Rammelsberg nell'Harz e Mine en Charbes nell'Alsazia.

Non raro è invece questo minerale nei giacimenti delle regioni americane a clima arido, particolarmente del Cile e degli Stati Uniti. Secondo la classica memoria del Bandy (18) sulla mineralogia dei depositi cileni a solfati, il botriogeno è uno dei minerali che si formano negli ultimi stadi di ossidazione dei minerali primari.

A Terranera il botriogeno è un minerale raro, che ho potuto riscontrare sotto forma di esigue sferette cristalline impiantate sopra la copiapite, ed anche talvolta in esili vene di riempimento nelle diaclasi della roccia formante la matrice delle frequenti efflorescenze di copiapite.

In questa seconda giacitura il minerale presenta individui cristallini di dimensioni relativamente elevate, fino a circa due millimetri. Tali cristalli sono però così strettamente costipati l'uno accanto all'altro da rendere difficile il separarli senza provocarne la rottura; ed anche quando ciò riesce, le facce dei cristalli appaiono tanto irregolari da rendere impossibile ogni misurazione

goniometrica. Il colore di queste masserelle cristalline è, come quello delle sferette, intensamente rosso-arancio; quando le dimensioni dei cristalli sono maggiori si ha viva lucentezza resinosa. Spesso il minerale appare ricoperto da un'esilissima crosta giallo-verdastra, di difficile identificazione.

Al microscopio si osservano cristalli di dimensioni alquanto variabili: sono non completamente trasparenti gli individui di maggiori dimensioni, perfettamente limpidi quelli minori. Il pleocroismo è intenso:

$$\alpha = \text{incolore} \quad \beta = \text{rosso-bruno} \quad \gamma = \text{giallo-ambra}$$

I cristalli appaiono birifrangenti biassici, positivi; la loro orientazione ottica è facilitata dalle dimensioni e dalla presenza di due piani di sfaldatura, l'uno, di gran lunga più perfetto, indicato come (0 1 0), l'altro meno evidente indicato come (1 1 0) (9). Ho potuto quindi determinare gli indici di rifrazione; le misure (luce di sodio, immersione in miscele di essenze di cannella e lavanda) hanno dato i seguenti risultati:

$$\alpha = 1,525 \quad \beta = 1,531 \quad \gamma = 1,584$$

Utilizzando questi dati, ho calcolato l'angolo degli assi ottici:

$$2V = 37^{\circ} 12'$$

valore abbastanza concordante con quello riportato dalla letteratura (8) (9) e con quello misurato direttamente ($2V \approx 40^{\circ}$) in luce convergente.

La densità, ripetutamente misurata per immersione in miscela di ioduro di metilene e toluolo, è eguale a $2,130 \pm 0,004$, in buon accordo con i valori 2,094 trovato da Ungemach (21); 2,10 trovato da Bandy (18); e 2,14 riportato dal Dana (9).

Il materiale per l'analisi chimica è stato accuratamente purificato al binoculare; ho quindi proceduto a due analisi, i cui risultati riporto nella tab. XI. Per la separazione Fe-Al il precipitato del terzo gruppo è stato frazionato per digestione in miscela 1:1 di HCl ed HClO₄ concentrati e caldi; il rame è stato dosato elettroliticamente; il magnesio pesato come pirofosfato. L'acqua di imbibizione è stata determinata per perdita di peso in essiccatore a cloruro di calcio con rubinetto aperto, data la facile disidratabilità del minerale; l'acqua di costituzione è stata dosata con il

metodo di Penfield. La frazione insolubile rappresenta il residuo dell'attacco con HCl diluito, in quanto la soluzione acquosa del minerale separava una certa quantità di idrossido ferrico.

TABELLA XI - Risultati analitici per il botriogeno.

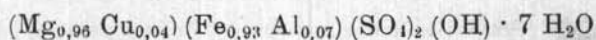
	1° analisi	2° analisi	media
Ins.	0.20	0.28	0.24
Al ₂ O ₃	0.83	0.80	0.82
Fe ₂ O ₃	18.25	18.48	18.36
FeO	ass.	ass.	ass.
MnO	tr.	tr.	tr.
MgO	9.14	8.92	9.03
CuO	0.50	0.72	0.61
CaO	tr.	ass.	tr.?
Na ₂ O	tr.	tr.	tr.
K ₂ O	tr.	tr.	tr.
SO ₃	38.31	38.38	38.34
+H ₂ O	32.22	32.68	32.40
-H ₂ O	0.58	0.18	0.38
	100.03	100.44	100.18

Partendo da questi dati è stata calcolata la formula cristallochimica del minerale, che, come del resto era stato segnalato per materiali analoghi di diversa provenienza, è risultato leggermente cuprifero ed alluminifero.

TABELLA XII - Calcolo della formula cristallochimica per il botriogeno.

Elementi	% in peso	Rapp. atomici	Rapp. atomici in base 35 atomi	Comp. teorica
Al	0.43	0.016	0.066	1
Fe	12.84	0.230	0.955	
Mg	5.47	0.225	0.934	1
Cu	0.49	0.008	0.033	
S	15.42	0.481	1.998	2
H	3.64	3.611	14.996	15
O	61.71	3.857	16.018	16

La composizione risulta la seguente:



Poichè anche per questa sostanza mancano nella letteratura dati concernenti la sua identificazione per via roentgenografica, ho proceduto all'esecuzione di un certo numero di spettri di polvere, sia del minerale di Terranera, sia di un campione di botriogeno proveniente da Redington Mercury Mine presso Knoxville, California (*). Fu usato un goniometro Philips con contatore Geiger e registratore automatico scrivente, utilizzando la radiazione K_{α} del rame. Le prove sono state ripetute variando la sensibilità del circuito elettronico registratore e la velocità angolare del contatore Geiger.

Il minerale di Terranera ed il botriogeno usato per il confronto hanno fornito spettri di polvere completamente concordanti, sia come posizione che come intensità dei vari massimi di diffrazione. Nella seguente tab. XIII vengono riportati i parametri reticolari, e le relative intensità, caratteristici del minerale in questione.

Identici risultati sono stati conseguiti attraverso spettri di polvere con registrazione su pellicola fotografica, eseguiti utilizzando la radiazione K_{α} del molibdeno.

È lecito pertanto concludere che anche per via roentgenografica l'identità fra il minerale di Terranera ed il botriogeno è stata sicuramente accertata.

TABELLA XIII - *Parametri reticolari ed intensità relative per il botriogeno.*

d _{hkl}	intensità	d _{hkl}	intensità
5.50	m	3.03	f
5.39	m	2.98	d
5.21	f	2.86	dd
4.54	dd	2.80	d
4.49	dd	2.77	m
4.41	dd	2.67	dd
4.34	m	2.48	m
4.09	f	2.37	d
3.91	m	2.26	d
3.77	m	2.17	m
3.54	m	2.12	dd
3.45	d	2.10	dd
3.39	f	2.07	m
3.26	d	1.99	dd
3.22	ff	1.95	d

(*) Campione conservato nella collezione dell'Università di Firenze, con numero di catalogo 9306/366.

Copiapite.

La presenza di solfati basici di ferro nelle zone di ossidazione dei giacimenti ferriferi elbani fu segnalata per la prima volta dal Görgey (1) il quale, senza per altro intraprendere studi particolari, riferì alla cosiddetta ihleite un minerale di alterazione che, in masse microcristalline di colore giallo intenso, si trova abbastanza frequentemente in quasi tutti i giacimenti elbani ove sia presente pirite.

Successivamente lo Scharizer (22) pose in dubbio l'esistenza della ihleite quale specie mineralogica, ed il Manasse potè poi dimostrare l'identità fra la cosiddetta ihleite elbana e la copiapite (23).

La giacitura presentata da questo minerale nella zona di Teranera ripete quella descritta dal Manasse (16) (23) per la copiapite di Rio Marina, Capo d'Arco e Capo Calamita. All'imbocco della galleria principale della miniera ho potuto, in una prima escursione compiuta dopo un periodo di abbondanti piogge, prelevare numerosi campioni di una sostanza giallastra che, in masserelle concrezionate e reniformi, stava depositandosi per azione dell'intensa circolazione di acque freatiche allora in atto. Tale sostanza, che fu conservata con ogni cura dopo il suo prelevamento, onde non avesse a subire alterazioni, rappresenta dunque un prodotto di deposizione diretta da soluzioni circolanti nella zona superficiale del giacimento. Durante altre escursioni compiute successivamente, ho constatato la scomparsa pressochè completa del minerale precedentemente depositatosi: anche in questa occasione ho potuto tuttavia raccogliere alcuni campioni del minerale, che però era stato questa volta sottoposto all'azione degli agenti atmosferici per un certo periodo dopo l'atto della sua formazione. Tali materiali furono conservati con le stesse cautele impiegate per proteggere dall'azione atmosferica quelli precedentemente raccolti in condizioni diverse.

Piccole quantità di copiapite ho potuto osservare in questa zona anche quale prodotto di ossidazione della pisanite; pure impregnata di copiapite è la matrice rocciosa sulla quale sono impiantati i mammelloncini di botriogeno in precedenza descritti. Non ho potuto tuttavia raccogliere quantità sufficienti per effettuare l'analisi chimica di queste due ultime varietà di copiapite, su cui ho potuto per altro condurre alcune ricerche ottiche e chimiche sufficienti ad una loro sicura identificazione. Pertanto in questa nota descriverò solamente i due più abbondanti tipi di copiapite (il

minerale fresco e quello "invecchiato") che saranno convenzionalmente indicati come « copiapite 1 » e « copiapite 2 » rispettivamente.

« *Copiapite 1* ». I caratteri esteriori del minerale concordano abbastanza con quelli segnalati dal Manasse per copiapiti elbane di diversa provenienza: si hanno masserelle a superficie botrioidale o reniforme, microcristalline e compatte, colorate in giallo zolfo e facilmente distaccabili dalla matrice lapidea su cui si trovano impiantate. Esse appaiono tuttavia molto più tenaci di quanto il Manasse descrive per le altre copiapiti elbane: quando il minerale è staccato dalla roccia da poco tempo, esso è addirittura settile e quasi plastico. Il minerale, raccolto ancora bagnato dalle proprie acque madri, fu successivamente ricoperto con un velo sottile di vernice alla nitrocellulosa, come si usa fare per proteggere i minerali da collezione meno stabili: tale trattamento assicura che l'azione dell'ambiente atmosferico non provochi fenomeni di alterazione in seno al minerale. Questo pertanto rappresentava in modo certo, ancora al momento di intraprenderne lo studio, il corpo di fondo delle soluzioni che lo avevano deposto in natura.

Al microscopio, il minerale si risolve in minuti cristalli tabulari pseudorombici, con angoli ed habitus corrispondenti a quelli descritti dal Manasse (23). Non ostante che il minerale fosse imbevuto di acque madri all'atto del campionamento, e contrariamente alle osservazioni di Manasse, le masserelle esaminate si sono dimostrate perfettamente omogenee e non inquinate da solfati di natura diversa; sono tuttavia presenti numerosi granuli opachi di forma indistinta riferibili a frammenti di matrice rocciosa inglobati nel minerale. Il pleocroismo è sensibile:

α = verde giallastro β = incolore γ = giallo intenso

I cristalli sono birifrangenti biassici; seguendo l'orientazione ottica data da Manasse (23) e da Berry (24) ho potuto misurare, con una certa difficoltà, gli indici di rifrazione principali per la luce di sodio. Diverse misure fra loro indipendenti hanno fornito i seguenti valori:

α	β	γ
1,520	1,535	1,578
1,510	1,537	1,572
1,516	1,529	1,577
1,518	1,531	1,570
1,515	1,534	1,579
valor medio 1,516 $\pm$ 0,002	1,533 $\pm$ 0,001	1,576 $\pm$ 0,002

La densità del minerale, liberato dalla molta acqua di imbibizione nel modo che sarà in seguito specificato, è risultata, dalla media di cinque determinazioni condotte per immersione in ioduro di metilene diluito con toluolo, pari a $2,132 \pm 0,002$.

Data la relativa abbondanza del materiale (omogeneo e purificato al binoculare) che avevo a disposizione, ho proceduto a quattro analisi chimiche indipendenti, onde disporre di valori medi di alta attendibilità per il successivo calcolo della formula cristallografica.

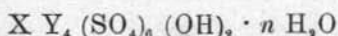
Il problema più grave presentatosi a questo proposito era dato dalla difficoltà di separare la molta acqua di imbibizione dal materiale senza alterare il contenuto di acqua proprio del minerale medesimo. Gli ordinari procedimenti di disidratazione si erano rivelati infatti, durante prove preliminari, del tutto insoddisfacenti perchè troppo energici. L'accorgimento migliore è risultato il seccare, entro un essiccatore con rubinetto mantenuto aperto, su cloruro di calcio previamente mantenuto per qualche tempo in ambiente umido onde diminuirne il potere disidratante. Questo metodo, che ha fornito risultati soddisfacenti e riproducibili, è stato impiegato anche per altri minerali che perdono facilmente la loro acqua essenziale, come in precedenza si è detto. La perdita di acqua a temperature elevate è stata determinata con il metodo di Penfield nelle analisi 1^a e 2^a, come semplice perdita al riscaldamento sotto i 500°C nelle altre. La tabella XIV riassume i risultati di queste analisi.

TABELLA XIV - Risultati analitici per la "copiapite 1".

	1 ^o analisi	2 ^o analisi	3 ^o analisi	4 ^o analisi	media
Ins.	0.87	1.02	0.96	0.91	0.94
Al ₂ O ₃	0.99	1.06	0.89	0.90	0.97
Fe ₂ O ₃	24.20	24.05	24.18	24.06	24.12
FeO	2.04	1.95	1.98	1.99	1.99
MnO	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
CuO	0.20	0.16	0.23	0.15	0.18
CaO	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
MgO	2.00	1.93	2.02	1.99	1.98
SO ₃	38.07	38.22	38.16	38.33	38.20
H ₂ O	31.36	31.58	31.61	31.55	31.52
	99.73	99.97	100.03	99.88	99.90

Risulta evidente da questi dati la presenza di notevoli quantità di elementi bivalenti del gruppo isomorfogeno del magnesio nel composto analizzato.

Anche le analisi di Manasse su materiali elbani (16) (23) avevano svelato la presenza di magnesio e ferro ferroso nella copiapite; questo autore tuttavia attribuì tale risultato ad impurità contenute nel minerale. Nelle ricerche ottiche preliminari il materiale di Terranera si era dimostrato invece perfettamente omogeneo, onde la presenza di metalli bivalenti non può attribuirsi che alla copiapite stessa. Ciò è d'altronde in accordo con la formula ammessa attualmente per la copiapite:

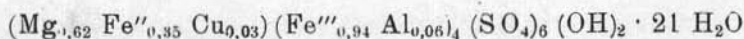


ove X è un elemento del gruppo isomorfogeno del magnesio, ed Y un elemento del gruppo dell'alluminio. Secondo la recente ed accurata discussione di Berry (24), il valore di n è 20, ricavato dalla media delle analisi di copiapite finora effettuate.

Come risulta dal calcolo della formula cristallografica, riassunto nella tab. XV, si ha nel caso presente un eccesso di H_2O che meglio concorda con $n = 21$ che non con $n = 20$.

Il calcolo è stato condotto assumendo come base un numero di sei atomi di zolfo per cella elementare. Questa procedura si è resa necessaria in quanto il minerale in esame presenta talvolta lacune reticolari in quantità tale da incidere sensibilmente sul numero medio di atomi per cella, numero che può essere quindi non necessariamente intero. D'altra parte lo zolfo appare l'unico costituente della copiapite presente in quantità invariabili nella cella elementare del minerale (24), e pertanto esso si presenta, non ostante le ben note difficoltà analitiche inerenti alla sua determinazione, come la base meno incerta per condurre i necessari calcoli cristallografici.

La composizione del minerale risulta dunque espressa, meglio che da ogni altra, dalla formula:



A parte il contenuto di acqua, che si discosta dalla formula comunemente ammessa, e sul cui significato mi riservo di ritornare tra breve, la « copiapite 1 » risulta un termine intermedio fra la magnesiocopiapite e la ferrocopiapite, con il magnesio predominante su tutti gli altri elementi bivalenti.

TABELLA XV - *Calcolo della formula cristallografica per la*
«copiapite 1».

Elementi	% in peso	Rapp. atomici	Numero atomi in base S=6	Numero atomi in base alla formula sec. Berry (24)	
Mg	1.21	0.050	0.623	1.009	1
Fe''	1.56	0.028	0.349		
Cu	0.15	0.003	0.037		
Fe'''	17.05	0.305	3.797	4.034	4
Al	0.52	0.019	0.237		
S	15.46	0.482	6.000		6
H	3.56	3.532	43.973		44
O	60.49	3.781	47.073		47

«*Copiapite 2*». I caratteri esteriori di questo minerale sono strettamente analoghi a quelli della «*copiapite 1*», da cui si differenzia se mai per il colore giallo sensibilmente più intenso e per la maggiore fragilità. Il minerale è però ancora assai tenace, e non offre per nulla quell'aspetto polverulento, incoerente, che il Manasse aveva riconosciuto come caratteristico delle copiapiti elbane.

Anche nelle osservazioni microscopiche, questo minerale presenta una perfetta somiglianza con i campioni di copiapite fresca precedentemente descritti, tanto nelle caratteristiche morfologiche dei cristallini, quanto nel complesso delle loro proprietà ottiche. Leggermente diversi si sono però mostrati gli indici di rifrazione, la cui misura, condotta per la luce di sodio, ha dato i seguenti valori:

α	β	γ
1,523	1,538	1,580
1,520	1,544	1,594
1,516	1,548	1,581
1,529	1,533	1,597
1,524	1,545	1,591

da cui si ricavano i valori medi seguenti:

$$\alpha = 1,522 \pm 0,002 \quad \beta = 1,542 \pm 0,003 \quad \gamma = 1,589 \pm 0,002$$

Così pure la densità del minerale è risultata leggermente inferiore a quella misurata per la copiapite fresca. La media di 5 determinazioni (è stato anche qui impiegato il metodo dei liquidi pesanti) ha infatti fornito il valore $2,116 \pm 0,004$.

Su due campioni purificati della sostanza ho eseguito due analisi chimiche complete. Il contenuto di H_2O che appare riportato nella tabella XVI si riferisce ad acqua di composizione, ed è stato determinato in entrambe le analisi con il metodo di Penfield.

TABELLA XVI - Risultati analitici per la "copiapite 2".

	1° analisi	2° analisi	media
Ins.	0.31	0.09	0.20
Al_2O_3	1.29	1.22	1.26
Fe_2O_3	27.44	27.66	27.55
FeO	0.61	0.74	0.67
CuO	tr.	tr.	tr.
MgO	0.81	0.93	0.87
K_2O	tr.	tr.	tr.
SO_3	39.64	39.86	39.75
H_2O	29.72	30.09	29.90
	99.82	100.59	100.20

Il materiale sottoposto alle analisi era stato riconosciuto in precedenza come sicuramente omogeneo: pertanto anche in questo caso le piccole quantità di metalli del gruppo del magnesio svelate dall'analisi devono senz'altro riferirsi alla copiapite. Il contenuto di acqua è qui sensibilmente più basso che non nella copiapite fresca (cfr. tab. XIV) ed anche minore del contenuto medio stimato da Berry (24). Il calcolo della formula cristallografica è stato condotto in base ad un contenuto di 6 atomi di zolfo per cella elementare.

TABELLA XVII - Calcolo della formula cristallografica per la "copiapite 2".

Elementi	% in peso	Rapporti atomici	Numero atomi base S = 6	Valori teorici	
Fe''	0.52	0.009	0.109	0.363	1
Mg	0.52	0.021	0.254		
Fe'''	19.27	0.345	4.160	4.462	4
Al	0.67	0.025	0.302		
S	15.92	0.497	6.000		6
H	3.35	3.323	40.116		40
O	59.75	3.734	45.078		45

Si deve concludere che le molecole d'acqua per ogni cella elementare sono in questo caso 19, cioè un valore questa volta in difetto nei confronti di quello ammesso da Berry. Questo dato conferma dunque le già note osservazioni circa la variabilità del numero di molecole d'acqua contenute nel minerale.

Appare anche immediatamente il forte eccesso dei metalli trivalenti rispetto ai bivalenti. Si è dunque in presenza della sostituzione, ammessa dal Berry come generale per le copiapiti, fra metalli bivalenti e trivalenti, che possono essere vicarianti tra loro nella posizione X purchè il loro ammontare complessivo equivalga stechiometricamente ad un atomo di ossigeno per cella elementare. Ed invero, nel caso presente, considerando la posizione X occupata dai bivalenti e dall'eccesso dei trivalenti rispetto a 4, si calcola un valore del parametro « O per X » (atomi di ossigeno per cella elementare corrispondenti stechiometricamente ai cationi presenti in X) dato da :

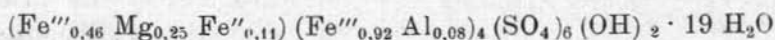
$$\text{« O per X »} = 0,363 + \frac{3}{2} 0,462 = 1,05$$

cioè praticamente unitario, in accordo con la supposizione di Berry.

La somma dei cationi bivalenti e trivalenti contenuti nella posizione X non raggiunge il valore 1: questo era infatti da attendersi in base alla osservata sostituzione fra metalli bivalenti e trivalenti, tale da esigere un compenso di cariche, ottenuto in pratica mediante la presenza di lacune reticolari in posizione X. Su 100 celle elementari si hanno dunque, in media, 36 posizioni X occupate da ioni bivalenti, 46 occupate da ioni trivalenti, e 18 lacune reticolari.

Un'ultima questione resta da decidere per poter scrivere la formula cristallografica del minerale: ed è la natura dell'ione trivalente da sistemare nella posizione X. Evidentemente non è possibile decidere tale questione in base ai soli risultati analitici; tuttavia, mentre Berry pone di regola in posizione X gli ioni Al^{+++} , e solo quando essi sono in difetto scrive il ferro trivalente come sostituito degli ioni del gruppo del magnesio, si è qui preferito considerare soltanto quest'ultima possibilità. Ciò per ragioni cristallografiche (il raggio ionico di Fe^{+++} è più vicino a quello degli ioni bivalenti del gruppo del magnesio che non il raggio di Al^{+++}), ed anche perchè questa scelta è maggiormente in accordo con i risultati sperimentali che saranno esposti più oltre.

Concludendo, la composizione della « copiapite 2 » sarà dunque espressa dalla formula :



Come ho notato in precedenza, i due minerali qui descritti come « copiapite 1 » e « copiapite 2 » rappresentano l'uno il corpo di fondo depositato da una soluzione naturale, raccolto all'atto stesso della sua cristallizzazione e conservato con cautele tali da impedirne qualsiasi alterazione successiva (ed infatti i campioni analizzati erano ancora umidi al momento di intraprenderne lo studio); e l'altro un prodotto originatosi dal primo, ad esso strettamente analogo per le proprietà fisiche, ma che ne differiva, nella sua « storia », per essere stato a lungo esposto all'azione degli agenti naturali di alterazione.

Contrariamente a quanto poteva attendersi dal fatto che le proprietà fisiche delle due sostanze sono strettamente corrispondenti, tanto da poter assicurare senz'altro la loro identità come individui chimici, la composizione è risultata sensibilmente diversa, particolarmente per quanto riguarda il contenuto di acqua ed il rapporto fra metalli bivalenti e trivalenti contenuti nella posizione X. La storia naturale dei due campioni bene si prestava d'altronde ad attribuire un significato fisico concreto alle particolarità riscontrate, pertanto ho ritenuto opportuno procedere ad altre ricerche che potessero portare nuovi dati per quanto concerne la composizione chimica delle copiapiti.

Il contenuto in acqua delle copiapiti.

I primi dati sul comportamento termico della copiapite, e quindi sulla natura dell'acqua in essa contenuta, sono quelli di Linck (25), il quale, dopo aver osservato alcune discordanze fra il contenuto in acqua da lui riscontrato e quello riportato da precedenti ricercatori, e concluso per la presenza di 18 molecole di H_2O nella formula della copiapite, fornisce i seguenti dati sulla perdita d'acqua durante il riscaldamento:

sotto 110° C	12.73 %	(perdite parziali riferite
» 160°	6.59	alla sostanza totale)
» 210°	6.39	
» 270°	2.43	
» 360°	0.64	
sopra 360°	1.29	

Analogamente Ungemach (21) trovò che i 3/17 dell'acqua (pari al 5,05 % della sostanza totale) non si liberano che al di sopra di 210°C o, come egli dice, al « calor rosso ».

Più accurate sono le ricerche di Manasse, il quale osservò che la copiapite perde quantità variabili di acqua, a temperatura ordinaria, sia su CaCl_2 che, ed in maggior misura, su H_2SO_4 ; egli fornisce pure dati termoponderali secondo i quali la perdita di acqua può considerarsi totale già a 320°C. Non avendo riscontrato discontinuità nella disidratazione del minerale, questo autore conclude pure che tutta l'acqua contenuta è di una medesima specie, e per essa assegna il numero di 16 molecole nella formula del minerale.

Successivamente Scharizer (26) fornì una accurata curva termoponderale per la copiapite, dalla quale risultano invece alcune discontinuità, particolarmente a 70-100°C, a circa 150°C ed a 210°C. Tali discontinuità corrispondono alla perdita di circa 5, 12 e 17 molecole di acqua, su di un totale di 18 molecole da lui riscontrate.

Infine recentemente Cocco (27) ha studiato questo solfato dal punto di vista termodifferenziale, riscontrando un grosso apice endotermico biforcuto fra 80 e 270°C (il massimo relativo corrisponde a circa 180°C) ed un altro a 710°C.

Dato lo scarso accordo di questi dati, ho proceduto ad alcune esperienze, condotte utilizzando prevalentemente i più abbondanti campioni di « copiapite 1 ».

A temperatura ordinaria, effettuando pesate ripetute ogni 15', è stato misurato l'effetto della disidratazione provocata dal cloruro di calcio in essiccatore con rubinetto aperto, con rubinetto chiuso, e sotto vuoto, nonchè dall'acido solforico in essiccatore chiuso e sotto vuoto.

Partendo dalla sostanza tale e quale fu raccolta ancora umida sono state effettuate cinque prove di disidratazione in essiccatore a CaCl_2 , con rubinetto mantenuto aperto durante il protrarsi dell'esperienza. Altre tre prove furono condotte impiegando la « copiapite 2 »; i risultati relativi sono riportati nella tab. XIX.

Si noti la costanza della perdita relativa a ciascuno dei due gruppi di campioni; da notare pure che l'analisi chimica effettuata su materiali preventivamente sottoposti a questo trattamento ha fornito risultati stechiometricamente esatti (cfr. tabb. XV e XVIII).

TABELLA XIX - *Prove di disidratazione su cloruro di calcio in essiccatore con rubinetto aperto.*

	Perdita di acqua % della sostanza totale	tempo impiegato
copiapite 1	7.51 %	1 ^h 45'
copiapite 1	7.62	2 ^h
copiapite 1	7.46	2 ^h
copiapite 1	7.74	1 ^h 45'
copiapite 1	7.59	2 ^h 30'
copiapite 2	0.27	1 ^h 30'
copiapite 2	0.25	1 ^h 45'
copiapite 2	0.31	1 ^h 30'

Su campioni di «copiapite 1» preventivamente seccati nel modo or ora esposto, sono state eseguite prove di disidratazione su CaCl_2 in essiccatore chiuso, operando sia a pressione normale che sotto vuoto: i risultati sono riassunti nella tab. XX.

TABELLA XX - *Prove di disidratazione su cloruro di calcio in essiccatore chiuso per la «copiapite 1».*

modalità di esperienza	perdita, riferita alla sostanza tot.	perdita, riferita ad H_2O di crist.	perdita, espressa in molecole H_2O
press. ordinar.	7.28 %	23.92 %	5.02
press. ordinar.	7.21	23.69	4.97
press. ordinar.	7.32	24.06	5.05
press. ridotta	7.23	23.76	4.99
press. ridotta	7.25	23.84	5.00
<i>Media</i>	7.26	23.86	5.01

È dunque possibile concludere, da queste esperienze, che la copiapite studiata, contenente H_2O in proporzione stechiometrica corrispondente a 21 molecole, perde in queste condizioni di non energica disidratazione una quantità regolare di acqua, pari costantemente a cinque molecole.

Analoghe prove sono state eseguite su H_2SO_4 , in essiccatore chiuso a pressione normale e sotto vuoto. Il trattamento disidratante si è mostrato abbastanza più energico, ma il tempo necessario per raggiungere l'equilibrio è stato sensibilmente più lungo (circa 96 ore contro 2 o 3 necessarie con il cloruro di calcio). I risultati ottenuti, che non mostrano alcuna regolarità apparente, nemmeno come differenza fra i due tipi di trattamento, sono riportati nella tab. XXI.

TABELLA XXI - *Prove di disidratazione su acido solforico concentrato per la « copiapite 1 ».*

modalità di esperienza	perdita, riferita alla sostanza tot.	perdita, riferita ad H_2O di cristalliz.	perdita, espressa in molecole H_2O
press. ord.	13.37 %	43.94 %	9.23
press. ord.	15.49	50.91	10.69
press. ord.	16.21	53.27	11.19
press. ord.	15.81	51.96	10.91
press. rid.	14.72	48.38	10.16
press. rid.	17.21	56.53	11.88
press. rid.	15.56	51.14	10.74

Le informazioni fornite da queste ricerche intorno al comportamento dell'acqua contenuta nella copiapite nei confronti degli agenti di disidratazione non troppo energici, sono state confermate ed integrate mediante l'esecuzione di tre analisi termoponderali eseguite su campioni di « copiapite 1 » previamente liberati dall'acqua di imbibizione.

Le prove A e B furono condotte contemporaneamente, la prova C fu invece condotta successivamente, in modo da fornire un'idea dei limiti di riproducibilità dei risultati conseguiti. Benchè l'accordo sia molto maggiore fra la prova A e la prova B che non fra queste e la prova C, tuttavia non si notano differenze significative nei risultati delle tre esperienze. Non è stato possibile condurre le prove in ambiente privo di ossigeno, come sarebbe stato desiderabile per impedire l'ossidazione progressiva del ferro bivalente contenuto nella sostanza, onde occorre tener presente anche questo fenomeno nella valutazione dei risultati.

Le seguenti tabelle XXII e XXIII contengono i dati relativi alle tre analisi termoponderali eseguite, espressi dapprima come perdita di peso relativa alla sostanza totale, e successivamente come molecole di H_2O perdute alle varie temperature.

TABELLA XXII - *Analisi termoponderale della copiapite. Perdite progressive riferite alla sostanza totale.*

Temperatura	prova A	prova B	prova C
50°	5.32 %	5.26 %	5.94 %
60°	7.28	7.25	6.91
70°	7.35	7.33	7.44
80°	7.33	7.36	7.31
90°	8.16	8.12	8.54
100°	13.33	13.21	12.70
110°	15.86	15.79	16.21

Segue Tabella XXII

Temperatura	prova A	prova B	prova C
120°	17.31 %	17.28 %	17.48 %
130°	17.78	17.81	18.02
150°	18.71	18.68	18.75
170°	20.14	20.12	20.21
190°	21.41	21.44	21.38
210°	22.64	22.66	22.61
225°	24.92	24.97	24.95
250°	26.56	26.49	26.80
275°	27.70	27.72	27.60
300°	28.85	28.77	28.58
325°	30.50	30.52	30.61
350°	31.15	31.09	31.12
375°	31.28	31.34	31.35
400°	31.39	31.40	31.39
425°	31.32	31.36	31.33
450°	31.38	31.33	31.34
500°	31.36	31.31	31.29
calor rosso	69.71	68.64	69.76
arrovv. su soffieria	70.83	70.70	70.65

TABELLA XXIII - *Analisi termoponderali della copiapite. Perdite progressive espresse in molecole H₂O.*

Temperatura	prova A	prova B	prova C
50°	3.67	3.63	4.01
60°	5.00	4.99	4.77
70°	5.07	5.06	5.13
80°	5.06	5.08	5.03
90°	5.63	5.60	5.89
100°	9.20	9.11	8.76
110°	10.94	10.89	11.18
120°	11.94	11.92	12.06
130°	12.27	12.29	12.43
150°	12.91	12.89	12.94
170°	13.90	13.88	13.95
190°	14.77	14.79	14.75
210°	15.62	15.63	15.60
225°	17.20	17.23	17.22
250°	18.33	18.28	18.50
275°	19.11	19.13	19.05
300°	19.91	19.85	19.72
325°	21.05	21.06	21.12
350°	21.49	21.45	21.47
375°	21.58	21.63	21.63
400°	21.66	21.67	21.66
425°	21.61	21.64	21.62
450°	21.65	21.62	21.63
500°	21.64	21.60	21.59

Utilizzando questi dati ho costruito la curva termoponderale riportata in fig. 1, che fornisce le molecole di acqua perdute dalla sostanza in esame alle varie temperature. Si notano in questa curva alcune inflessioni, di cui sembra particolarmente significativa quella corrispondente alla perdita delle prime cinque molecole di H_2O , che ripete il risultato costantemente fornito dalla disidratazione su cloruro di calcio in essiccatore chiuso (cfr. tab. XX). Le altre discontinuità riscontrate, la cui signifi-

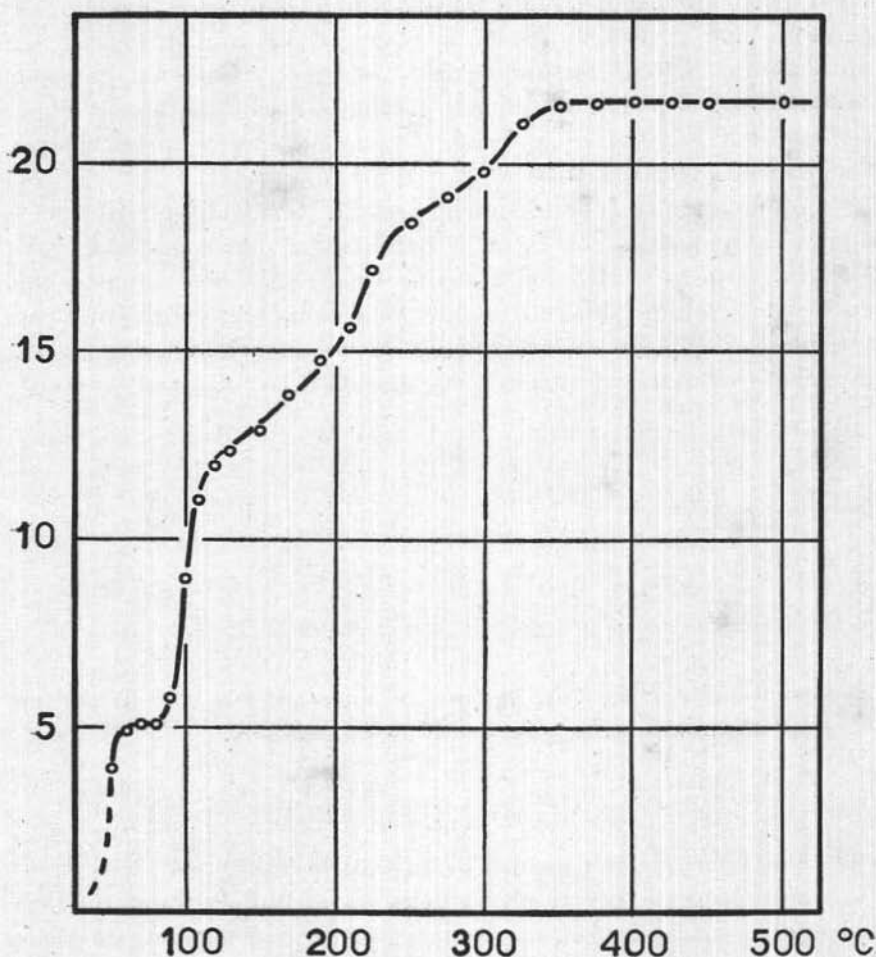


Fig. 1 — Curva termoponderale della copiapite.

In ascisse le temperature; in ordinate le molecole di H_2O perdute.

cattività deriva soprattutto dal fatto che esse si riproducono in tutte e tre le analisi, corrispondono, come posizione, a quelle della curva ottenuta da Scharizer, pur essendo un po' diverso l'andamento generale delle due curve (26).

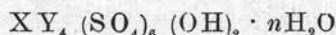
L'ultima molecola di acqua viene eliminata molto lentamente il che ne confermerebbe, contrariamente all'opinione di Manasse (23), la natura ossidrilica; purtroppo la corrispondenza della curva alle molecole effettivamente perdute non è esatta nella zona delle alte temperature, in quanto alla perdita di peso per disidratazione si sovrappone l'aumento dovuto all'ossidazione del ferro bivalente, e pertanto non si possono trarre a questo riguardo conclusioni del tutto sicure. Si noti comunque che l'ossigeno fissato nel processo ossidativo corrisponde all'incirca al difetto riscontrabile nell'eliminazione dell'acqua, la quale pertanto può considerarsi praticamente completa già a 375° C.

A temperature superiori viene perduta l'anidride solforica contenuta nel minerale, con tutta probabilità in corrispondenza dell'effetto termico a 710° segnalato da Cocco (27). Ho eseguito una analisi del residuo ottenuto dopo calcinazione sulla soffieria, che è risultato composto esclusivamente da ossidi metallici, negli stessi rapporti presentati dal minerale originario. Ecco i risultati ottenuti:

SiO ₂		0.24
Al ₂ O ₃		3.36
Fe ₂ O ₃		88.71
CuO		0.60
CaO		0.28
MgO		6.74
		99.93

La sostituibilità di ioni del gruppo del magnesio con ioni del gruppo dell'alluminio nella posizione X della copiapite.

La formula



che tiene conto della presenza di metalli bivalenti nella posizione X, venne proposta per la prima volta da Melville e Lindgren (28) nel 1890, e successivamente, con maggiori argomentazioni, da Walker nel 1922 (29). I successivi lavori di Palache, Peacock e Berry (30) e di Berry (24) hanno dimostrato la generale validità di questa

formula, ove si ammetta che quantità variabili di elementi trivalenti del gruppo isomorfogeno dell'alluminio possano sostituire nella posizione X i metalli bivalenti del gruppo del magnesio che vi figurano, stechiometricamente bilanciati dagli ossidrili, nella formula ideale. Come è stato accennato in precedenza, Berry ammette che tale sostituzione possa aver luogo fino a che la somma dei metalli (bivalenti e trivalenti) contenuti in X non corrisponda stechiometricamente ad un atomo di ossigeno, postulando cioè che resti in ogni caso invariato il numero di ossidrili contenuto nella cella elementare ed il numero di atomi di ossigeno non legati all'acqua di cristallizzazione.

La supposizione di Berry appare fondata sul fatto che il contenuto della cella, calcolato da una media aritmetica di quarantadue analisi di copiapiti, soddisfa appunto a tali condizioni. È da notare tuttavia che, mentre il parametro « O per X » (rappresentante l'equivalente di ossigeno pertinente ai metalli presenti in X) dovrebbe secondo tale regola essere sempre costante entro i limiti degli errori sperimentali, si trovano in effetti delle oscillazioni comprese fra 0,16 (anal. Schaller) ed 1,79 (anal. Rossoni). Una ulteriore osservazione è che Berry pone costantemente l'alluminio presente come un sostituyente del magnesio in posizione X allorché l'analisi mostri un difetto di bivalenti, mentre tale supposizione non è accettata dal Dana's System of Mineralogy, ove è espressa invece l'idea che il contenuto di elementi trivalenti nella posizione X sia da imputarsi a processi di ossidazione relativi al ferro bivalente ivi originariamente presente.

I minerali da me raccolti a Terranera nelle condizioni più volte specificate mostrano appunto delle particolarità degne di nota sotto questo punto di vista. Ed infatti la « copiapite 1 », materiale assolutamente non alterato, mostra la posizione X occupata per intero da ioni bivalenti del gruppo del magnesio (cfr. tab. XV), mentre la « copiapite 2 », per lungo tempo esposta all'azione degli agenti naturali, mostra (cfr. tab. XVIII) una avanzata ossidazione del ferro bivalente. Il fatto che la « copiapite 2 » rappresenti un prodotto di trasformazione della « copiapite 1 » (il che è assicurato dalle condizioni di raccolta dei due campioni) fa intravedere la possibilità di controllare il comportamento chimico dei metalli contenuti in X relativamente ai processi ossidoriduttivi naturali; e per conseguire tale scopo ho intrapreso altre ricerche particolari.

Un certo quantitativo di «copiapite 1» che non aveva subito alcun trattamento preliminare è stata posta su di un vetro da orologio ed umettata a più riprese con H_2O_2 a 12 volumi, onde controllare se effettivamente fosse possibile modificare la valenza del ferro contenuto in X, ed eventualmente conoscere la composizione chimica del materiale modificato. Il prodotto ottenuto da questo trattamento venne successivamente seccato su cloruro di calcio, secondo le modalità adottate per tutti gli altri campioni di copiapite fresca.

Al microscopio le caratteristiche ottiche dei cristallini sono perfettamente analoghe a quelle delle copiapiti naturali già descritte, e così pure identica è la loro forma. Cinque determinazioni degli indici principali di rifrazione, condotte in modo completamente indipendente, hanno fornito i seguenti valori:

$$\begin{aligned}\alpha &= 1,526 \quad 1,533 \quad 1,521 \quad 1,528 \quad 1,523 \\ \beta &= 1,550 \quad 1,547 \quad 1,552 \quad 1,549 \quad 1,554 \\ \gamma &= 1,581 \quad 1,590 \quad 1,589 \quad 1,586 \quad 1,578\end{aligned}$$

$$\text{Media: } \alpha = 1,526 \pm 0,002; \quad \beta = 1,550 \pm 0,002; \quad \gamma = 1,585 \pm 0,003$$

Così pure le misure di densità, condotte con il metodo più volte descritto, hanno dato i seguenti valori: 2,146; 2,143; 2,142; 2,149; 2,147. Media: $2,145 \pm 0,001$.

Le quattro analisi chimiche eseguite in parallelo hanno fornito i seguenti risultati:

TABELLA XXIV - Risultati analitici per la «copiapite 1» ossidata con H_2O_2 .

	1° analisi	2° analisi	3° analisi	4° analisi	media
Ins.	0.98	0.92	0.88	1.05	0.98
Al_2O_3	0.82	1.04	0.88	1.06	0.94
Fe_2O_3	25.85	26.04	25.81	26.19	25.99
FeO	0.22	0.14	0.25	0.08	0.17
CuO	0.21	0.16	0.15	0.24	0.19
MgO	1.90	2.01	1.87	2.12	1.98
SO_3	38.20	38.32	38.14	38.18	38.21
H_2O	31.36	31.69	31.55	31.64	31.56
	99.54	100.32	99.53	100.56	100.02

Utilizzando i valori medi, abbastanza attendibili dato il numero delle analisi, ho calcolato (i dati sono riportati in tab. XXV) la

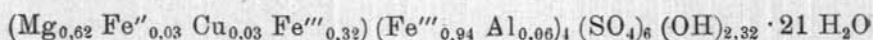
formula cristallografica per questa sostanza, che la determinazione della proprietà fisiche e la composizione hanno mostrato non differire sostanzialmente da una copiapite.

TABELLA XXV - *Calcolo della formula cristallografica per la «copiapite 1» ossidata con H_2O_2 .*

Elementi	% in peso	rapporti atomici	numero di atomi per cella element. in base $S = 6$	Comp. teor.
Mg	1.21	0.050	0.622	1
Fe''	0.13	0.002	0.025	
Cu	0.15	0.002	0.026	
Fe'''	18.35	0.329	4.095	4
Al	0.50	0.019	0.235	
S	15.45	0.482	6.000	6
H	3.56	3.562	44.340	44
O	60.65	3.790	47.302	47

Si nota immediatamente il forte eccesso dei metalli trivalenti ed il difetto di quelli bivalenti nei confronti del numero di atomi per cella elementare richiesto dalla formula teorica della copiapite. Questo scostamento è accompagnato da un sensibile eccesso di idrogeno ed ossigeno, all'incirca eguale per i due elementi: ciò fa subito pensare ad un eccesso di ossidrili. Riunendo ai bivalenti l'eccesso dei trivalenti rispetto a 4, si ha, nella posizione X un numero medio di ioni per cella elementare pari ad 1,003, cioè strettamente unitario. Naturalmente la sostituzione fra bivalenti e trivalenti, non essendo qui compensata da lacune reticolari, comporta un valore maggiore di 1 per il parametro « O per X », parametro che infatti assume il valore di 1,168. La composizione chimica indica invece che il compenso si stabilisce attraverso la presenza di ossidrili in eccesso rispetto al numero richiesto dalla formula ideale. E precisamente i dati analitici mostrano che il numero medio di ossidrili per cella elementare è pari a 2,32 cioè tale da bilanciare esattamente l'eccesso di cariche positive, quale risulta chiaramente dal valore del parametro « O per X ».

Per il composto studiato si ha dunque la seguente formula cristallografica:



Tale risultato appare in contrasto con l'ipotesi di Berry circa i limiti di sostituibilità fra bivalenti e trivalenti nella posizione X:

nel caso presente essa infatti è avvenuta in modo che restasse unitaria la somma degli atomi (bivalenti e trivalenti) in posizione X e non il relativo equivalente di ossigeno. Tale risultato potrebbe essere anche dovuto alla presenza di composti del magnesio o del ferro quali fasi a sè stanti nel prodotto analizzato: a tale scopo ho attentamente esaminato al microscopio il prodotto analizzato senza per altro riscontrarvi traccia di fasi estranee, tranne i soliti frammenti di roccia costituenti il residuo insolubile e lasciati perfettamente inalterati dal trattamento di ossidazione. E' invece probabile che tale risultato possa, in parte, dipendere dal meccanismo di azione del particolare agente ossidante adoperato.

Si noti infine che anche in queste analisi l'acqua di cristallizzazione è risultata corrispondente a 21 molecole, come nella « copiapite 1 » naturale.

Poichè tuttavia l'assestamento reticolare indicato dalle analisi per la copiapite ossidata poteva non essere il più stabile, come lasciano pensare i valori medi calcolati da Berry, ho proceduto a ricristallizzare da soluzioni acquose parte del prodotto ottenuto dal trattamento ossidativo. L'operazione è stata condotta con particolari cautele, cioè utilizzando, in parte, i suggerimenti contenuti nei lavori di Recoura (31), Wirth e Bakke (32) e Posnjak e Merwin (33).

Anche il prodotto così ottenuto si è dimostrato strettamente analogo ai precedenti nella morfologia dei cristallini e nelle loro proprietà ottiche. Le determinazioni ripetute ed indipendenti degli indici principali hanno dato i seguenti risultati (per la luce di sodio):

α	β	γ
1,522	1,548	1,589
1,515	1,535	1,594
1,528	1,544	1,586
1,515	1,539	1,582
1,526	1,538	1,593
media $1,521 \pm 0,003$	$1,541 \pm 0,002$	$1,589 \pm 0,002$

Anche per la densità ho effettuato cinque determinazioni indipendenti che hanno fornito i seguenti valori: 2,122; 2,118; 2,120; 2,116; 2,118; da cui una media di $2,119 \pm 0,001$.

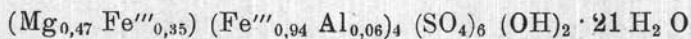
Anche per questo materiale ricristallizzato ho condotto quattro analisi chimiche indipendenti. Ecco i risultati, riassunti nella tab. XXVI.

TABELLA XXVI - Risultati analitici per la « copiapite 1 » ossidata e ricristallizzata.

	1° analisi	2° analisi	3° analisi	4° analisi	media
Al ₂ O ₃	0.95	1.14	0.82	1.05	0.99
Fe ₂ O ₃	26.56	26.46	26.63	26.69	26.58
FeO	tr.?	tr.?	tr.?	tr.?	tr.?
CuO	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.
MgO	1.49	1.40	1.44	1.69	1.56
SO ₃	38.68	38.91	38.75	38.95	38.82
H ₂ O	31.91	32.06	32.21	31.97	32.04
	99.59	99.97	99.85	100.35	99.99

Ho tentato di determinare volumetricamente le dubbie quantità di ferro bivalente eventualmente presenti, mediante soluz. N/100 di KMnO₄; ma dato che anche i reattivi impiegati hanno mostrato, nelle prove in bianco, un consumo di K Mn O₄ all'incirca eguale, resta dubbia la presenza (comunque, in quantità molto piccole) del ferro bivalente nella copiapite ricristallizzata.

Il calcolo della formula cristallografica ha mostrato un difetto di metalli per quanto concerne la posizione X, analogamente alla « copiapite 2 » e contrariamente al prodotto immediato dell'ossidazione con acqua ossigenata. I dati del calcolo sono riassunti nella tabella XXVII, ed indicano per la sostanza analizzata una composizione corrispondente alla formula:



che è quella di un termine intermedio fra la magnesiocopiapite e la ferricopiapite, con equivalente di ossigeno « O per X » pari ad 1,001.

TABELLA XXVII - Calcolo della formula cristallografica per la « copiapite 1 » ossidata con H₂O₂ e ricristallizzata.

Elementi	% in peso	rapporti atomici	numero di atomi per cella element. in base S = 6	Comp. teorica
Mg	0.94	0.038	0.470	1
Fe'''	18.59	0.333	4.119	4
Al	0.52	0.019	0.235	
S	15.55	0.485	6.000	6
H	3.58	3.557	44.004	44
O	60.82	3.801	47.006	47

Si hanno ancora evidentemente ioni trivalenti in posizione X: il valore del parametro «O per X» ritorna però, in questo composto, ad un valore unitario («O per X» = 1,001). Non si nota un eccesso di ossidrilici: dunque l'eccesso di cariche positive comportato dalla presenza di trivalenti nella posizione X è compensato attraverso lacune reticolari. La composizione di questa sostanza non è dunque sostanzialmente diversa da quella della «copiapite 2», salvo per il numero delle molecole di H_2O presenti, numero che anche in questo caso (come in ogni altro in cui il prodotto analizzato è costituito da materiale fresco) risulta pari a 21.

Il processo di semplice ricristallizzazione da soluzione acquosa ha dunque sensibilmente modificato la composizione chimica della sostanza in esame. E precisamente, mentre non si notano variazioni di sorta nei metalli presenti in posizione Y o nel contenuto di radicale solforico, si ha invece una profonda modificazione nel numero e nella natura degli ioni che occupano la posizione X. Si può quindi concludere che allorché questa posizione reticolare sia completamente occupata, ed almeno in parte da elementi trivalenti, il reticolo si trova in una posizione di equilibrio metastabile, e tende a raggiungere una configurazione di maggiore stabilità: ciò si realizza, ad es., nel processo di ricristallizzazione. Tale assetto reticolare più stabile viene raggiunto nel caso presente attraverso l'eliminazione di una certa quantità di ioni bivalenti dalla posizione X, mentre sembra rimanere pressoché costante il numero di ioni trivalenti in essa contenuti. Il raggiungimento di questo nuovo assetto è accompagnato anche dalla perdita dell'eccesso di ossidrilici rispetto a 2, e ciò rafforza l'osservazione precedentemente fatta, che allorquando il parametro «O per X» è maggiore di 1, il necessario compenso di valenze si stabilisce attraverso la presenza di un corrispondente eccesso di ossidrilici.

Tanto la copiapite artificiale ottenuta direttamente per ossidazione, quanto quella proveniente dalla ricristallizzazione di quest'ultima, mostrano dunque regolarità, di tipo diverso ma egualmente spiccate, per quanto riguarda i metalli in posizione X. E precisamente, nel primo caso è unitaria la somma degli ioni presenti, nel secondo è unitario il relativo equivalente di ossigeno: cioè, per quanto ora visto, è pari a 2 il numero di ossidrilici presenti. È probabile che tali regolarità corrispondano a dei minimi relativi per l'energia interna del composto, ed il loro verificarsi potrebbe far pensare

alla possibile esistenza di due tipi diversi di copiapite, corrispondenti appunto alle due configurazioni reticolari più regolari.

Allo scopo di verificare tale supposizione, ho ripreso in esame i risultati delle numerose analisi riportate da Berry ed ho controllato la distribuzione di frequenza per i valori del parametro «O per X». È ovvio che la presenza di due distinte popolazioni di copiapiti, ciascuna corrispondente ad una della regolarità reticolari ora ora discusse, dovrebbe tradursi in uno scostamento dalla normalità per la distribuzione di frequenze osservata.

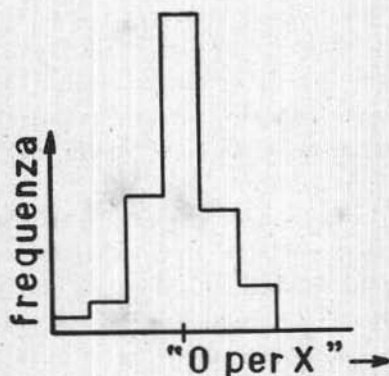


Fig. 2 — Istogramma per i valori del parametro «O per X» nella copiapite.
Valore medio di «O per X» = 1,06
Varianza di «O per X» = 0,32
Gli intervalli dell'istogramma sono uguali alla varianza.

Il risultato del calcolo, condotto sulla scorta dei dati riportati dal Berry e dei risultati delle mie analisi, è espresso dall'istogramma di fig. 2, che mostra una distribuzione perfettamente normale per il parametro considerato. Occorre dunque concludere, almeno di supporre che i dati analitici impiegati siano affetti da errori casuali di tale entità da mascherare ogni regolarità avente un significato fisico concreto, che sono possibili per questa sostanza tutti gli assestamenti reticolari intermedi fra quelli da me riscontrati, e che il più stabile è senz'altro quello corrispondente ad «O per X» = 1, come fu supposto dal Berry.

È infine interessante chiedersi se le variazioni di composizione chimica riscontrate per i diversi tipi di copiapite analizzati siano accompagnati da corrispondenti variazioni nelle proprietà fisiche. Si vede subito, ad es., che il valore della densità è maggiore per il materiale trattato con H_2O_2 che non per la «copia-

pite 1» naturale, e che la densità di entrambe queste sostanze è maggiore di quella della copiapite ossidata e ricristallizzata, che invece presenta all'incirca lo stesso valore della «copiapite 2» naturale. Ciò è in pieno accordo con quanto si può qualitativamente dedurre dalla considerazione dei rispettivi reticoli cristallini, quali appaiono attraverso l'esame delle formule cristallografiche corrispondenti; tuttavia è necessario riconoscere, prima di trarre conclusioni, se tali variazioni sono o no giustificabili attraverso effetti di mera casualità. In altri termini è da verificare se i valori medi di ciascun gruppo di osservazioni sono o no significativamente diversi, intendendo come tali due valori per i quali sia trascurabile la probabilità di incontrarne due altrettanto diversi mediante una estrazione casuale da due popolazioni normalmente distribuite e con varianza eguale a quella delle popolazioni di dati effettivamente considerate.

Il confronto dei valori medi ottenuti sperimentalmente è stato condotto mediante la cosiddetta «prova di t », modificata per il caso che le popolazioni di dati considerate siano non troppo numerose (prova di Student). La seguente tabella raccoglie i risultati relativi al confronto dei valori medi relativi alla «copiapite 1» naturale, ossidata con H_2O_2 , ed ossidata e ricristallizzata.

TABELLA XXVIII - *Confronto dei valori medi delle proprietà fisiche per vari tipi di copiapite.*

grandezza considerata	coppia confrontata		valori medi	valore di t	gradi di libertà
densità	copiapite 1 nat.		2,132	12,95	8
	copiapite ossid.		2,145		
α	id.	id.	1,516	4,75	8
			1,521		
β	id.	id.	1,533	9,42	8
			1,550		
γ	id.	id.	1,576	4,03	8
			1,585		
densità	copiapite 1 nat.		2,132	11,10	8
	copiapite ricrist.		2,119		
α	id.	id.	1,516	2,07	8
			1,521		
β	id.	id.	1,533	3,42	8
			1,541		
γ	id.	id.	1,576	5,18	8
			1,589		

(continuaz. tab. XXVIII)

grandezza considerata	coppia confrontata		valori medi	valore di t	gradi di libertà
densità	copiapite ossid.		2,145	22,88	8
	copiapite ricrist.		2,119		
α	id.	id.	1,526	1,79	8
			1,521		
β	id.	id.	1,550	4,08	8
			1,541		
γ	id.	id.	1,585	1,38	8
			1,589		

Il confronto fra i valori trovati per la funzione t e la relativa probabilità che una estrazione a caso fornisca eguali valori numerici di t , è reso agevole dalla seguente tabella, i cui dati sono ripresi dal trattato di Herdan (34).

TABELLA XXIX - *Distribuzione di probabilità della funzione t in problemi con 8, 11 e 12 gradi di libertà.*

liv. probabilità					
	0,5	0,1	0,05	0,025	0,01
gradi di libertà					
8	0,706	1,86	2,31	2,75	3,86
11	0,698	1,80	2,20	2,59	3,11
12	0,696	1,78	2,18	2,56	3,06

Si può dunque concludere che, mentre la « copiapite 1 » naturale ha proprietà fisiche significativamente diverse tanto dal prodotto ottenuto per ossidazione quanto da quello ottenuto facendo ricristallizzare la copiapite preventivamente ossidata, niente può dirsi per quanto concerne una eventuale differenza significativa fra le proprietà ottiche di questi ultimi due prodotti. Il calcolo mostra infatti che affermando l'esistenza di una diversità intrinseca (nel senso che non sia dovuta ad errori sperimentali) si hanno all'incirca 30 probabilità di errore su 100 per l'indice γ , e 12 probabilità su 100 per l'indice α . È al contrario irrisoria la pro-

babilità di errare affermando che la diversità fra i valori medi relativi alle densità delle due sostanze ora considerate non è causata da errori sperimentali. Si noti che la trattazione statistica non può però dire quale sia il significato fisico della differenza osservata, ma solo che quest'ultima è significativa; il significato fisico traspare del resto evidente, almeno per ciò che concerne i valori della densità, da quanto è stato detto in precedenza sulla probabile struttura reticolare dei due tipi di copiapite.

E' infine interessante accertarsi se vi è differenza significativa tra i valori medi delle proprietà fisiche relative alle varietà di copiapite preparate artificialmente nel corso della presente ricerca e quelli relativi all'insieme dei dati noti intorno a questa sostanza. Il confronto attraverso la prova di Student, è stato condotto sfruttando i valori delle proprietà ottiche delle copiapiti contenenti ioni trivalenti in posizione X riportati da Berry (24).

La seguente tabella XXX riporta i risultati di questi calcoli, che possono essere poi confrontati con i rispettivi livelli di probabilità per la funzione t contenuti nel prospetto di tab. XXIX.

TABELLA XXX - *Confronto dei valori medi degli indici di rifrazione trovati per le copiatiti artificiali studiate con i valori medi noti per le copiapiti.*

Grandezza considerata	coppia confrontata		valori medi	valori di t	gradi di libertà
indice α	copiapite ossidata media copiapiti		1,526 1,523	0,647	11
indice β	id.	id.	1,550 1,540	2,410	12
indice γ	id.	id.	1,585 1,587	0,601	11
indice α	copiapite ricrist. media copiapiti		1,521 1,523	0,250	11
indice β	id.	id.	1,541 1,540	0,143	12
indice γ	id.	id.	1,589 1,587	0,352	11

Si deve dunque concludere da questi dati che le coppie confrontate non differiscono significativamente nei confronti delle loro proprietà ottiche.

Conclusioni.

La presente nota ha avuto per oggetto lo studio chimico di alcuni solfati di alterazione da me rinvenuti nella zona di ossidazione del giacimento ferriero di Terranera, e che costituiscono verosimilmente prodotti dell'alterazione della pirite presente, e del successivo attacco delle rocce circostanti.

Tra queste sostanze sono state individuate e descritte, per la prima volta nei confronti dei giacimenti elbani, pickeringite manganesifera, pisanite e botriogeno. Il rinvenimento di pickeringite con rapporto $Mn/Mg = 0,63$ ha permesso di accertare l'esistenza in natura di soluzioni solide fra pickeringite ed apjohnite assai più manganesifere di quelle sinora riscontrate. Il fatto è di un certo interesse in quanto porta un nuovo argomento a favore della completa sostituibilità fra Mg ed Mn nei solfati di questo tipo.

La pisanite è stata studiata particolarmente in quanto la composizione riscontrata corrisponde stechiometricamente a quella del sale doppio $CuSO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 14H_2O$. Le proprietà fisiche del minerale ed il suo spettro di polvere corrispondono invece perfettamente a quelle di una soluzione solida fra melanterite e boothite, onde è da escludere che la sostanza analizzata differisca strutturalmente dai vari termini della serie isomorfa dei « vetrioli di ferro ». Ciò invece dovrebbe verificarsi affinché fosse lecito parlare dell'esistenza di un sale doppio. Tali conclusioni sono in contrasto con quelle di Bandy (18), a meno che questo autore, parlando genericamente di pisanite, non intenda riferirsi in particolare alla cosiddetta salvadorite, ipotetico sale doppio da lui descritto per il giacimento cileno di Quetena.

Il botriogeno rinvenuto a Terranera rappresenta la prima segnalazione per l'Italia di questo minerale. Esso è stato studiato per via chimica, e la sua composizione (come anche le sue proprietà fisiche) si sono dimostrate in buon accordo con quelle segnalate per questa specie. Data la paragenesi riscontrata in natura è probabile che tale sostanza si formi per alterazione della copiapite, minerale preformatosi anch'esso neogenicamente.

Data la mancanza di tali dati nella letteratura, vengono for-

niti i valori dei parametri reticolari relativi agli spettri di polvere di questi minerali.

In relazione alla presenza nel giacimento di copiapite in particolari condizioni di giacitura, tali da far considerare parte del materiale studiato come esattamente rappresentativo del corpo di fondo separatosi dalle soluzioni naturali, è stato intrapreso da un punto di vista più generale lo studio di questa sostanza.

È risultato che questo minerale contiene 21 molecole di acqua di cristallizzazione anzichè 20 come proposto da Berry (24), almeno al momento in cui il sale si deposita dalle proprie acque madri. Esso perde però con tutta facilità le prime cinque molecole di acqua, trasformandosi nel composto con 16 molecole: ed effettivamente le numerose analisi riportate nella letteratura indicano un numero di molecole d'acqua irregolarmente oscillante, nella grandissima maggioranza dei casi, fra 21 e 16. Altre singolarità nella curva termoponderale, non tutte facilmente interpretabili, danno indizi per sospettare che non tutta l'acqua di cristallizzazione sia della stessa natura, e concordano con la presenza di due ossidrilioni nella struttura del minerale.

Quando la copiapite si deposita da soluzioni sufficientemente ricche di metalli bivalenti del gruppo isomorfo del magnesio, cristallizza come magnesiocopiapite o ferrocopiapite, in cui la posizione X del reticolo è occupata esclusivamente da ioni bivalenti, uno per ogni cella elementare. In seguito a processi ossidativi, od anche quando la sostanza cristallizza da soluzioni contenenti insufficienti quantità di ioni bivalenti, la posizione X può essere occupata anche da ioni trivalenti. In natura, tale cambiamento chimico avviene probabilmente senza che abbia a distruggersi il reticolo cristallino e porta al costituirsi di ferricopiapiti in cui la posizione X è interamente occupata da ioni metallici, bivalenti o trivalenti. Il necessario compenso di valenza (dovuto all'eccesso di cariche positive comportato dalla sostituzione) viene ottenuto attraverso la presenza di ossidrilioni in eccesso rispetto ai due per cella elementare contenuti nelle magnesio- e nelle ferrocopiapiti.

Tale configurazione del reticolo cristallino è però metastabile: non appena esso viene distrutto e riformato (ad. es. per ricristallizzazione), vengono espulsi ioni metallici (nel caso studiato, quasi esclusivamente ioni bivalenti) dalla posizione X, fintantochè l'equivalente totale di ossigeno per gli ioni contenuti in posizione X

non raggiunge il valore di 1, e non si torna ad avere ossidrili in numero di 2 per ogni cella elementare. Questo appare l'assetto di minima energia, almeno per le copiapiti con ioni trivalenti in posizione X, e probabilmente esso viene raggiunto spontaneamente e gradualmente nel corso dei processi ossidativi naturali (meno perentori di quelli artificiali usati nella recente ricerca) che trasformano le ferro- e le magnesiocopiapiti in ferricopiapiti.

Sono tuttavia possibili anche gli assestamenti reticolari intermedi fra queste disposizioni di massima regolarità: ciò è confermato dalla distribuzione gaussiana per il parametro «O per X» riscontrata nelle analisi note di questo solfato.

E' stata infine discussa la significatività delle differenze fra i valori medi ottenuti sperimentalmente per alcune proprietà fisiche delle copiapiti artificiali preparate nel corso della ricerca e della copiatite naturale da cui queste ultime derivano. Ho riscontrato che tali differenze, particolarmente quelle sui valori delle densità, possono considerarsi senz'altro significative; le proprietà fisiche (in particolare, quelle ottiche) delle copiapiti artificialmente trattate non differiscono però significativamente dai valori medi delle corrispondenti proprietà, relativi alla popolazione costituita da tutte le copiapiti con metalli trivalenti in posizione X fino ad ora studiate.

*Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università.
Centro di Studio per la Geochimica e la Mineralogia del C.N.R. - 1954.*

BIBLIOGRAFIA

- (1) GÖRGEY R., *Neue Mineralvorkommen aus Elba*. Tscherm. Min. Petr. Mitt. 26, (1907).
- (2) TREVISAN L. in: *Memoria sul ferro in Italia, a cura delle Soc. Geol. Ital. e Soc. Min. Ital.* Roma, (1952).
- (3) RÖSTER G., *Note mineralogiche su l'isola d'Elba*. Boll. Com. Geol. Ital. 7, (1876).
- (4) GROTH P., *Tableau systématique des minéraux*. Ginevra, (1904).
- (5) D'ACHIARDI G., *Pickeringite (picroallumogene) dell'Isola d'Elba*. Proc. Verb. Soc. Tosc. Sci. Nat. 19, (1910).
- (6) MANASSE E., *Sopra alcuni minerali della Toscana*. Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 27, (1911).
- (7) MILLOSEVICH F., *Alotrichite di Rio (Isola d'Elba)*. Rend. Acc. Lincei, ser. V - 24, (1915).
- (8) WINCHELL A., *Elements of optical mineralogy*. New York, (1951).
- (9) PALACHE C. - BERMAN H. - FRONDEL C., *Dana's System of mineralogy*. New York, (1951).
- (10) APJOHN H., *Phil. Mag.* 12, (1838) (citato da «Dana's System»).

- (11) BROWN J., *Am. Chem. Jour.* 127, (1925) (citato da « Dana's System »).
- (12) UHLIG J., *Zur Kenntniss von Alunogen und Halotrichit*. Cbl. Min. (1912).
- (13) MEIXNER H. - PILLEWIZER W., *Ueber Minerale die als « Keramohalit » bezeichnet werden*. Zbl. Min. (1937).
- (14) SCHAIRER J. - LAWSON C., *On pickeringite from Portland, Connecticut*. *Am. Jour. Sci.* 11, (1926).
- (15) ANDREATTA C., *Pickeringite di Canezza (Trentino)*. *Studi Trent. Sci. Nat.* 11, (1930).
- (16) MANASSE E., *Ricerche petrografiche sul M. Arco (Elba)*. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.* 28, (1912).
- (17) HERZ W., *Ueber Salvadorit, einen neuen Kupfereisenvitriol*. *Zeitsch. Krist.* 26, (1896).
- (18) BANDY M., *Mineralogy of three sulphate deposits of northern Chile*. *Am. Min.* 23, (1938).
- (19) KEATING L. F. - BERRY L. G., *Pisanite from Flin Flon, Manitoba*. *Am. Min.* 38, (1953).
- (20) COMUCCI P., *Contributo allo studio dell'isomorfismo dei cristalli misti di solfato di ferro e di solfato di rame*. Vol. commem. E. Manasse - Firenze, (1924).
- (21) UNGEMACH H. M., *Sur certains minéraux sulfatés du Chili*. *Bull. Soc. Fr. Min.* 58, (1935).
- (22) SCHARIZER R., *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Constitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate: § 14 - Zur Ihleit- und Janositfrage*. *Zeitsch. Krist.* 46, (1909).
- (23) MANASSE E., *Identità fra la cosiddetta ihleite elbana e la copiapite*. *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sci. Nat.* 27, (1911).
- (24) BERRY L. G., *Composition and optics of copiapite*. *Univ. Toronto Stud., Geol. Ser.* 51, (1947).
- (25) LINCK G., *Beitrag zur Kenntniss der Sulfate von Tierra Amarilla bei Copiapò in Chile*. *Zeitsch. Krist.* 15, (1889).
- (26) SCHARIZER R., *Beiträge zur Kenntnis der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Ferrisulfate - § 22: Die Bedeutung der Entwässerungskurven*. *Zeitsch. Krist.* 65, (1927).
- (27) COCCO G., *Analisi termica differenziale di alcuni solfati*. *Per. Min.* 21, (1952).
- (28) MELVILLE W. H. - LINDGREN W., *Contributions to the mineralogy of the Pacific Coast*. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 61, (1890).
- (29) WALKER T. L., *Copiapite from Liard Post*. *Univ. Toronto Stud., Geol. Ser.* 14, (1922).
- (30) PALACHE C. - PEACOCK M. A. - BERRY L. G., *Crystallography of copiapite*. *Univ. Toronto Stud., Geol. Ser.* 50, (1946).
- (31) RECOURA A., *Sur un sulfate ferrique basique*. *C. R. Acad. Sci.* 140, (1905).
- (32) WIRTH F. - BAKKE B., *Untersuchung ueber Ferrisulfate*. *Zeitsch. Anorg. Chem.* 87, (1914).
- (33) POSNJAK E. - MERWIN H., *The system $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$* . *Jour. Am. Chem. Soc.* 44, (1922).
- (34) HERDAN F., *Small particles statistics*. New York, (1950).