
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

DOMENICO FARAONE, CESARE SABELLI, PIER
FRANCESCO ZANASSI

Su due solfati basici idrati: serpierite e devillite

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 43 (1967), n.5, p. 369–382.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_43_5_369_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Mineralogia. — *Su due solfati basici idrati: serpierite e devillite* (*).

Nota di DOMENICO FARAONE, CESARE SABELLI e PIER FRANCESCO ZANAZZI, presentata (**) dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — A mineralogical study of two basic hydrated sulphates, serpierite and devillite, was carried out. Both minerals are monoclinic with similar lattice parameters; serpierite, $\text{Ca}(\text{Cu}, \text{Zn})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, belongs to $C2/c$ and devillite, $\text{CaCu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, to $P2_1/c$ space group. Their X-ray diffraction patterns are given, as well as morphological, chemical and optical properties.

In spite of the difference in space groups and in some other properties, probably due to the presence of Zn in serpierite, the two minerals exhibit interesting analogies which can be referred to well marked structural similarities.

Nell'ambito delle ricerche sui solfati in corso presso le sezioni di Firenze e di Perugia del Centro Nazionale di Cristallografia, è stato intrapreso lo studio strutturale di due solfati basici idrati: serpierite e devillite; alcuni dati sperimentali ottenuti sono in contrasto con quanto riportato dalla letteratura. Si è dimostrato pertanto necessario un riesame delle caratteristiche dei due minerali.

Serpierite.

I dati bibliografici sulla serpierite sono piuttosto scarsi. Il minerale fu rinvenuto per la prima volta nel 1881 da Bertrand [1] in un campione di smithsonite proveniente da Laurion (Grecia) e descritto come solfato basico di rame e zinco insolubile in acqua. Nello stesso anno Des Cloizeaux [2] eseguì lo studio morfologico ed ottico sui cristalli fornitigli da Bertrand. Egli classificò il minerale come appartenente al sistema rombico e propose per esso il nome di serpierite. Nel 1894 Frenzel [3] ne eseguì l'analisi chimica riscontrando la presenza anche del calcio. La formula proposta da questo Autore in realtà non è in accordo con i dati analitici riportati nel lavoro, per un evidente errore nel calcolo dei rapporti molecolari; la formula corretta risulta invece: $2,5(\text{CuO}, \text{ZnO}, \text{CaO})\text{SO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. L'errore fu rilevato anche da Russel (1927) [4], che riconobbe la serpierite tra i minerali della miniera di rame di Ross Island a Killerney, Irlanda. Il Dana [5] riporta notizia di un ulteriore ritrovamento nel Kazakhstan, URSS.

Devillite.

Più ampie le notizie sulla devillite, il cui primo ritrovamento risale al 1864 ed è dovuto al Pisani [6] che la descrisse come un solfato basico di rame e calcio. Nello stesso anno fu trovato da Maskelyne [7] un minerale con eguale

(*) Lavoro eseguito presso le Sezioni di Firenze e di Perugia del Centro Nazionale di Cristallografia del C.N.R., Istituti di Mineralogia delle Università di Firenze e di Perugia.

(**) Nella seduta del 14 novembre 1967.

costituzione chimica, al quale fu dato il nome di lyellite. Dana [8] affermò, in base alle caratteristiche pressoché identiche dei due minerali, che si trattava della stessa specie. Nel 1879 fu trovato a Herregrund (Ungheria) da Březina [9] un solfato basico di rame e calcio per il quale fu proposto il nome di herregrundite. Contemporaneamente Szabò [10], studiando dei campioni provenienti dalla stessa località, notò la nuova specie che denominò urvölgyite. Ambedue questi Autori, oltre all'analisi chimica, riportano dati morfologici ed ottici sul minerale assegnandolo al sistema monoclinico. Più tardi Larsen [11] misurò, su materiale proveniente da Herregrund, gli indici di rifrazione della sostanza. Nel 1940 Meixner [12] confrontando le caratteristiche chimiche, ottiche e morfologiche riportate dai vari autori, dimostrò la identità fra devillite, herregrundite e urvölgyite e propose che al minerale, con formula $\text{CaCu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, fosse attribuito per ragioni di priorità il nome di devillite. Dal Dana si hanno notizie di ulteriori ritrovamenti del minerale, in Tirolo, nel Kazakhstan, in Pennsylvania. Nel 1961 Pierrot e Sainfeld [13] lo ritrovarono in Corsica e ne descrissero le caratteristiche ottiche riportandone lo spettro di polveri ed una analisi chimica. Ultimamente, nel 1965, Wappler [14], basandosi sulle costanti della cella elementare da lui determinate, ricalcolò i rapporti parametrici.

STUDIO MORFOLOGICO, OTTICO E CHIMICO.

Il campione di serpierite da noi esaminato proviene dalla miniera di Laurion (Grecia) ed è catalogato nel Museo dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze col numero 8957/335. Esso consiste di aggregati lamellari di cristallini ben formati di un bel colore azzurro leggermente verdastro, striati nella direzione di maggior allungamento. Questi cristalli tappezzano piccole cavità della roccia e sono impiantati su croste biancastre di smithsonite insieme a gesso.

Le ricerche roentgenografiche rivelano che la serpierite è monoclina e non rombica come affermato da Des Cloizeaux; da qui la necessità di un riesame mineralogico più approfondito di questo minerale.

L'indagine morfologica conferma che la serpierite è monoclina pseudorombica con rapporti $a : b : c = 3,5513 : 1 : 3,4940$ e $\beta = 113^\circ 45'$.

Essa ha abito tabulare secondo $\{100\}$ ed allungamento secondo b (fig. 1). È caratterizzata da una notevole povertà di forme tranne che per la zona $[010]$, ove al pinacoide basale $\{100\}$ si associano diverse forme pinacoidali di tipo $\{h0l\}$ con facce vicinali; queste ultime con sviluppo ridottissimo e al limite delle possibilità delle misure goniometriche. Le forme osservate sono:

$$\begin{aligned}
 & a\{100\}, \quad b\{010\}, \quad c\{001\} \\
 & p\{111\}, \quad y\{11\bar{1}\} \\
 & m\{110\}, \quad n\{011\} \\
 & x\{101\}, \quad \{307\}, \quad \{403\}, \quad \{405\}, \quad \text{e la vicinale } \{12011\}.
 \end{aligned}$$

I valori misurati fra coppie di facce sono:

$(100) \wedge (001)$	$113^{\circ} 45'$
(307)	$84^{\circ} 46'$
(405)	$66^{\circ} 15'$
(101)	$61^{\circ} 11'$
(12011)	$53^{\circ} 45'$
(403)	$45^{\circ} 39'$
$(100) \wedge (110)$	$46^{\circ} 53'$
$(010) \wedge (110)$	$43^{\circ} 7'$
$(011) \wedge (01\bar{1})$	$81^{\circ} 18'$
$(111) \wedge (11\bar{1})$	$72^{\circ} -$

Sfaldatura secondo $\{100\}$ distinta.

Per la morfologia della devillite si rimanda al citato lavoro di Wappler.

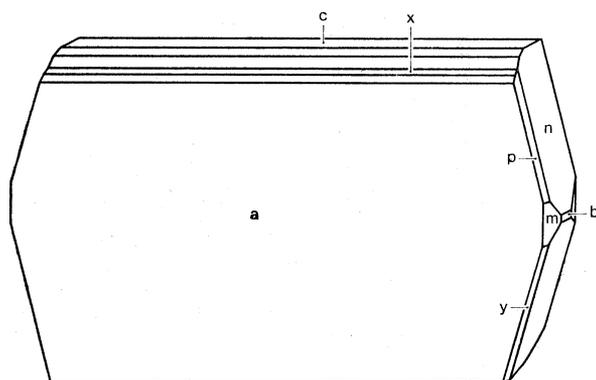


Fig. 1 - Rappresentazione clinografica di un cristallo di serpierite.

Le piccole dimensioni dei cristalli di serpierite - larghezza 0,2 mm, lunghezza 0,5 mm e spessore 0,05 mm come massime dimensioni - hanno permesso misure di indici di rifrazione solo con liquidi ad indici noti, confermando quelli riportati in letteratura. Le caratteristiche ottiche dei due minerali sono le seguenti:

	Orientazione	N_D	Pleocroismo
Serpierite	$X \wedge a \simeq 24^{\circ}$	1,583	verde pallido
	Y	1,641	azzurro verdastro
	$Z \simeq c$	1,648	verde bleu chiaro
Devillite (Larsen (*)) . .	$X \wedge a \simeq 13^{\circ}$	1,585	verde chiarissimo
	Y $\simeq c$	1,649	verde
	$Z = b$	1,660	verde turchese

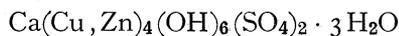
(*) L'orientazione è stata modificata in base ai nostri dati cristallografici.

Birifrazione negativa (—) per ambedue. Per la serpierite $2V_{\alpha}$ (calc.) = 37° , per la devillite $2V_{\alpha}$ = 39° .

Dopo un'analisi qualitativa per fluorescenza sotto vuoto ai raggi X, che ha confermato la costituzione già nota della serpierite, sull'esigua quantità di sostanza a disposizione (35 mg), calcio e radicale solforico sono stati dosati per via gravimetrica. Zinco e rame sono stati determinati per via polarografica - il primo per confronto con soluzioni standard, il secondo con il metodo delle aggiunte - operando in supporto di soda 0,5 M con apparecchio tipo Amati a registrazione e con il metodo ad anodo interno in cella di Heyrovsky. La percentuale di zinco è stata confermata per titolazione complessometrica con EDTA. L'acqua è stata calcolata come quantità necessaria per completare la saturazione degli ossidi. I risultati percentuali sono i seguenti:

CaO	10,85
CuO	31,42
ZnO	16,79
SO ₃	24,46
H ₂ O	16,85
	100,37

Trascurando gli inevitabili errori sperimentali, dovuti tra l'altro per come si è già detto alla esigua quantità di sostanza, la formula della serpierite risulta essere:



Il rapporto rame/zinco è 1,9.

STUDIO ROENTGENOGRAFICO.

Per lo studio roentgenografico della serpierite e della devillite sono stati eseguiti fotogrammi di polveri e di cristallo singolo.

I debyegrammi dei due minerali sono riportati in fig. 2. Essi sono stati ottenuti utilizzando radiazione CuK_{α} filtrata con nichel, con una camera di Debye-Straumanis del diametro di mm 114,59. Per la serpierite è stato usato il materiale proveniente dal campione già descritto. Per la devillite sono stati usati i cristalli di un campione proveniente da Herrengrund e classificato come Herrengrundite N° 9314/370 nel Museo dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze.

Per la determinazione delle costanti reticolari della serpierite sono state effettuate riprese Weissenberg per rotazione intorno agli assi b e c . Sui fotogrammi dei due livelli basali sono stati misurati i valori approssimati dei para-

metri reticolari, dai quali risulta che il minerale è monoclino. Dall'esame dei fotogrammi hkl , si nota la assenza sistematica dei riflessi con $h + k = 2n + 1$; sullo strato h o l sono presenti solo i riflessi con $l = 2n$. Sono quindi possibili per la serpierite i due gruppi spaziali $C2/c$ o Cc , per quanto il primo sia più probabile considerando i dati morfologici. Dall'esame dei fotogrammi Weissenberg si può inoltre riscontrare che tutti gli effetti di diffrazione con indici $h + l = 2n + 1$ sono diffusi nella direzione di a^* : ciò sembra imputabile a geminazione polisintetica e sarà meglio esaminato nello studio strutturale

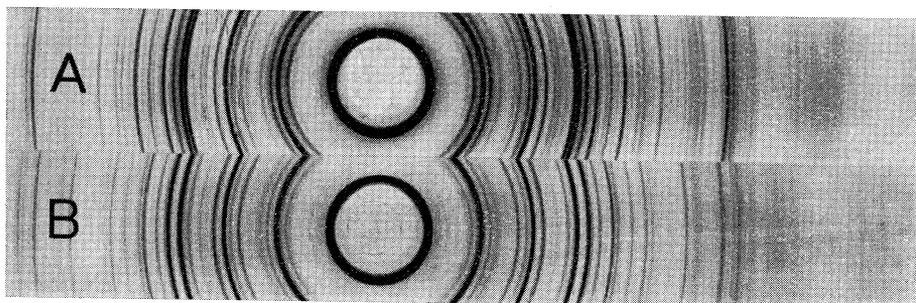


Fig. 2 - Debyeogrammi di serpierite (A) e di devillite (B).

in corso. Le costanti reticolari sono state raffinate con il metodo dei minimi quadrati utilizzando i valori degli angoli 2ϑ di 95 riflessi hkl e hko , tutti con ϑ maggiore di 40° . A questi angoli misurati sui fotogrammi Weissenberg basali, è stata apportata una opportuna correzione per gli eventuali errori di montaggio e deformazione delle lastre, registrando come standard lateralmente sulle pellicole stesse gli effetti di diffrazione dello spettro di polvere dell'argento. I calcoli sono stati effettuati con l'elaboratore IBM 7090 del Centro Nazionale Universitario di Calcolo Elettronico di Pisa, utilizzando un programma scritto da Alden (1964) [15]. I valori ottenuti sono:

$$a = 22,186 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad b = 6,250 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad c = 21,853 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

$$\beta = 113^\circ 22' \pm 1'$$

I rapporti parametrici che si ottengono con queste costanti sono: $a : b : c = 3,5498 : 1 : 3,4965$ e concordano con i valori calcolati dai dati morfologici. La densità calcolata in base ai valori dei parametri, considerando otto unità $\text{Ca}(\text{Cu}_{0,66}\text{Zn}_{0,34})_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ presenti nella cella elementare, è $3,08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. La densità misurata col metodo dei liquidi pesanti immergendo alcuni cristalli di serpierite in una miscela di ioduro di metilene e tetracloruro di carbonio, è risultata $3,07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Nella Tabella I sono riportati i d_{hkl} misurati sul debyeogramma e indicizzati fin dove possibile senza eccessiva ambiguità, tenendo conto delle intensità sui fotogrammi Weissenberg.

TABELLA I.

I	d_{obs}	d_{calc}	$h k l$	I	d_{obs}
<i>ff</i>	10,22	10,183	2 0 0	<i>d</i>	2,019
<i>dd</i>	6,05	6,047	2 0 2	<i>dd</i>	1,955
<i>d</i>	5,61	5,552	1 1 1	<i>m</i>	1,902
<i>f</i>	5,09	5,092	4 0 0	<i>dd</i>	1,847
<i>m</i>	4,744	4,770	3 1 $\bar{1}$	<i>dd</i>	1,809
		4,738	1 1 $\bar{3}$	<i>d</i>	1,767
<i>dd</i>	4,578	4,600	4 0 $\bar{4}$	<i>d</i>	1,734
<i>d</i>	4,368	4,377	3 1 $\bar{3}$	<i>md</i>	1,695
<i>d</i>	3,902	3,924	2 0 4	<i>dd</i>	1,669
<i>md</i>	3,534	3,537	6 0 $\bar{4}$	<i>dd</i>	1,626
		3,529	3 1 $\bar{5}$	<i>d</i>	1,586
		3,526	1 1 $\bar{5}$	<i>mf</i>	1,567
<i>f</i>	3,386	3,394	6 0 0	<i>m</i>	1,542
<i>m</i>	3,169	3,193	5 1 1	<i>dd</i>	1,509
		3,171	5 1 $\bar{5}$	<i>d</i>	1,493
		3,165	1 1 5	<i>d</i>	1,473
<i>d</i>	3,007	3,024	4 0 4	<i>dd</i>	1,418
<i>d</i>	2,832	2,831	0 2 3	<i>dd</i>	1,405
<i>mf</i>	2,708	2,717	4 0 $\bar{8}$	<i>dd</i>	1,389
		2,709	2 2 $\bar{4}$	<i>d</i>	1,351
		2,696	2 0 $\bar{8}$	<i>d</i>	1,331
<i>mf</i>	2,650	2,652	0 2 4	<i>d</i>	1,310
<i>m</i>	2,554	2,508	0 0 8	<i>d</i>	1,293
<i>mf</i>	2,440			<i>dd</i>	1,281
<i>dd</i>	2,341			<i>d</i>	1,254
<i>md</i>	2,294			<i>d</i>	1,237
<i>dd</i>	2,232			<i>dd</i>	1,220
<i>mf</i>	2,172			<i>dd</i>	1,202
<i>dd</i>	2,114			<i>d</i>	1,189
<i>d</i>	2,063			<i>d</i>	1,171

Anche per la devillite sono state rideterminate le costanti della cella elementare con lo stesso metodo usato per la serpierite. I parametri raffinati col metodo dei minimi quadrati a partire da 75 valori di 2θ misurati per riflessi $h\ 0\ l$ e $h\ k\ 0$ sono:

$$a = 20,870 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad b = 6,135 \pm 0,002 \text{ \AA} \quad c = 22,191 \pm 0,003 \text{ \AA}$$

$$\beta = 102^\circ 44' \pm 1'$$

Le costanti da noi trovate sono in buon accordo con quelle riportate da Wappler: $a = 22,38$ $b = 6,09$ $c = 20,88$ \AA e $\beta = 102^\circ 30'$, se si opera lo scambio di a con c come sar\`a successivamente giustificato. Con i parametri trovati e per otto unit\`a $\text{CaCu}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ per cella elementare, la densit\`a calcolata \`e $3,06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; quella riportata dal Dana \`e $3,13 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Per quanto riguarda il gruppo spaziale il Wappler non si pronuncia, in quanto egli riscontra nella devillite la presenza di disordine con estinzioni molto incerte. In effetti i cristalli di devillite sono costantemente geminati ed \`e perci\`o difficile l'indicizza-

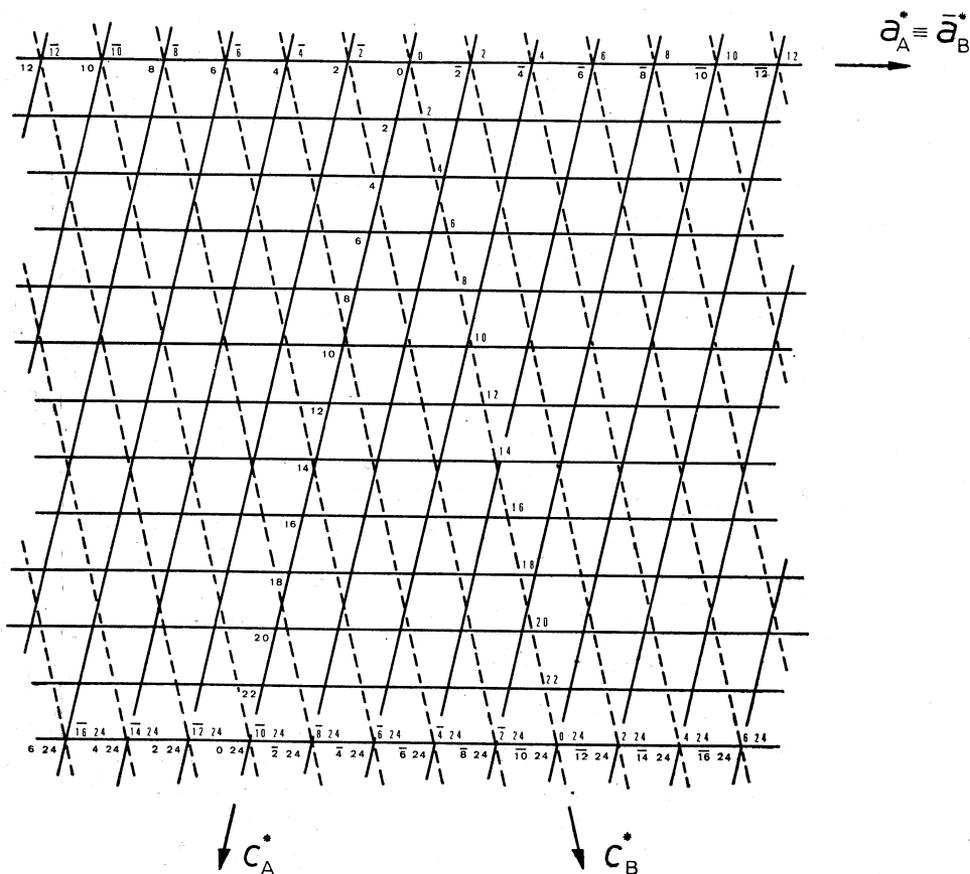


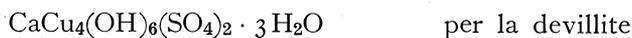
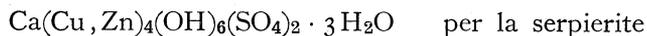
Fig. 3 - Rappresentazione schematica dei piani $h\ 0\ l$ del reticolo reciproco dei due individui A e B del geminato della devillite.

zione degli effetti di diffrazione. La geminazione presente nel minerale sembra essere di due tipi. Il primo tipo, osservato peraltro anche in alcuni cristalli di serpierite, è abbastanza facilmente individuabile in quanto sui fotogrammi si notano macchie che possono essere attribuite a due individui distinti, aventi gli assi a^* del reticolo reciproco coincidenti in direzione ma con verso opposto, l'asse b^* coincidente con l'asse $-b^*$, mentre gli assi c^* dei due individui fanno con la direzione di a^* angoli uguali a β^* e a $180^\circ - \beta^*$ rispettivamente. In fig. 3 sono schematizzati i piani $h\ 0\ l$ dei reticoli reciproci dei due individui del geminato. Dall'esame della figura appare chiaro come i due individui diano macchie sovrapposte solo per indici di tipo $h\ 0\ 0$ e $h\ 0\ 24$ mentre per altri valori di l le macchie sono più o meno distanziate. Secondo la notazione di Friedel [16] si può dire che la devillite presenta in questo caso una geminazione per pseudomeriedria reticolare con piano di geminazione (100). Contemporaneamente alla presenza di macchie doppie, si può notare che alcuni effetti di diffrazione, e precisamente quelli con indici $k + l$ dispari, appaiono diffusi come per la serpierite, ma in misura anche maggiore. Nonostante la confusione generata sulle lastre dalla presenza dei due tipi di geminazione, è stato possibile indicizzare separatamente i riflessi relativi ai due individui del geminato illustrato in fig. 3. Poiché risultano sistematicamente assenti nello strato $h\ 0\ l$ le macchie con indici $l = 2n + 1$ e sullo strato $h\ k\ 0$ quelle del filare $0\ k\ 0$ quando $k = 2n + 1$, il gruppo spaziale è il $P2_1/c$. Oltre alle estinzioni caratteristiche di questo gruppo spaziale si notano però altre assenze, in particolare mancano i riflessi con indice h dispari quando $k + l = 2n$. È presumibile che queste estinzioni supplementari siano imputabili alla particolare disposizione degli atomi nella struttura del minerale.

Come per la serpierite, anche per la devillite è stato eseguito il debyeogramma; in Tabella II sono riportati tutti i d_{hkl} osservati, indicizzati fin dove possibile senza troppe sovrapposizioni. Nella stessa tabella sono elencati per confronto i valori trovati da Pierrot e Sainfeld, da Sabina e Traill [17] e da Wappler.

CONCLUSIONI.

Le formule chimiche dei due minerali:



sono equivalenti, salvo che nella prima una parte del rame è sostituita dallo zinco.

Il rapporto Cu/Zn da noi considerato è 1,9; valori più alti (2,3-2,6) sono stati trovati nel 1894 da Frenzel. Considerando le proprietà cristallografiche dei due elementi è probabile che non tutto lo zinco sia vicariante del rame, ma che in parte occupi posizioni definite nella struttura. La formula della serpierite in tal caso potrebbe essere scritta più correttamente:

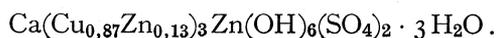


TABELLA II.

Pierrot e Sainfeld		Sabina e Traill		Wappler		Campione n° 9314/370			
I	d_{obs}	I	d_{obs}	I	d_{obs}	I	d_{obs}	d_{calc}	$h k l$
<i>ff</i>	10,15					<i>ff</i>	10,17	10,178	2 0 0
<i>m</i>	5,89					<i>d</i>	5,89	5,902	0 1 1
<i>m</i>	5,66								
<i>m</i>	5,34								
						<i>d</i>	5,25	5,286 5,254 5,245	2 0 $\bar{4}$ 2 1 0 2 1 $\bar{1}$
<i>ff</i>	5,06	10	5,08	<i>f</i>	5,065	<i>f</i>	5,075	5,089	4 0 0
<i>m</i>	4,96								
<i>m</i>	4,83								
<i>d</i>	4,68	2	4,68	<i>d</i>	4,668	<i>m</i>	4,668	4,674	0 1 3
<i>m</i>	4,58								
<i>m</i>	4,47								
<i>m</i>	4,38	2	4,40	<i>d</i>	4,373	<i>d</i>	4,397	4,393	2 0 4
<i>md</i>	4,26	1	4,12	<i>md</i>	4,020	<i>dd</i>	4,250	4,258	4 0 2
						<i>dd</i>	4,022	4,034	2 1 3
<i>d</i>	3,87					<i>dd</i>	3,921	3,901	4 1 $\bar{2}$
		3	3,75	<i>d</i>	3,736	<i>m</i>	3,734	3,744 3,717	4 1 1 4 1 $\bar{3}$
<i>d</i>	3,52	1	3,53	<i>md</i>	3,532	<i>md</i>	3,539	3,545 3,537	2 1 $\bar{5}$ 0 1 5
<i>f</i>	3,38	9	3,39	<i>f</i>	3,399	<i>f</i>	3,389	3,393	6 0 0
		3	3,17	<i>dd</i>	3,184	<i>m</i>	3,178	3,186 3,186 3,168	4 1 $\bar{5}$ 2 0 6 2 1 5
						<i>dd</i>	3,059	3,051	6 0 2
				<i>md</i>	3,026	<i>dd</i>	3,015	3,021 3,018	6 1 $\bar{1}$ 1 2 $\bar{1}$
				<i>m</i>	2,976				
						<i>dd</i>	2,871	2,868	6 1 1

Segue: TABELLA II.

Pierrot e Sainfeld		Sabina e Traill		Wappler		Campione n° 9314/370			
I	d_{obs}	I	d_{obs}	I	d_{obs}	I	d_{obs}	d_{calc}	$h k l$
<i>m</i>	1,63			<i>m</i>	1,643	<i>dd</i>	1,638		
<i>m</i>	1,61			<i>m</i>	1,602	<i>dd</i>	1,605		
<i>dd</i>	1,57	3	1,579	<i>dd</i>	1,584	<i>m</i>	1,579		
		1	1,557	<i>md</i>	1,554	<i>dd</i>	1,554		
<i>m</i>	1,54	1	1,529	<i>md</i>	1,538	<i>d</i>	1,531		
<i>m</i>	1,52	2	1,516	<i>m</i>	1,520	<i>md</i>	1,514		
<i>m</i>	1,50	1	1,494	<i>md</i>	1,498	<i>dd</i>	1,494		
<i>m</i>	1,48	1	1,472	<i>m</i>	1,472	<i>d</i>	1,467		
<i>m</i>	1,46	1	1,452	<i>m</i>	1,460	<i>dd</i>	1,456		
				<i>m</i>	1,419	<i>d</i>	1,433		
				<i>m</i>	1,403	<i>dd</i>	1,395		
				<i>m</i>	1,385	<i>dd</i>	1,383		
				<i>m</i>	1,371	<i>d</i>	1,370		
				<i>m</i>	1,345	<i>d</i>	1,339		
				<i>m</i>	1,330	<i>d</i>	1,326		
						<i>dd</i>	1,309		
				<i>md</i>	1,295	<i>d</i>	1,290		
				<i>m</i>	1,278				
				<i>m</i>	1,241	<i>d</i>	1,240		
				<i>m</i>	1,226	<i>d</i>	1,223		
				<i>md</i>	1,201	<i>d</i>	1,199		
				<i>d</i>	1,180	<i>d</i>	1,176		
				<i>md</i>	1,138				

La presenza dello zinco in posizioni proprie potrebbe essere la causa delle differenze fisiche fra i due minerali che peraltro presentano analogie non trascurabili. I due debyegrammi (fig. 2) mostrano gli effetti di diffrazione più intensi sovrapponibili e una sequenza di intensità delle righe quasi uguale. I fotogrammi Weissenberg $h o l$ per i due minerali presentano un filare del reticolo reciproco perfettamente coincidente come periodo (vedi Tabella III)

e quasi uguale per andamento delle intensità. Poiché nella serpierite tale direzione, per le estinzioni del gruppo spaziale, è l'asse reciproco a^* , si è adottata la stessa notazione anche nella devillite; ciò ha comportato l'inversione di a con c rispetto all'orientazione proposta da Wappler. Inoltre sui fotogrammi Weissenberg per la serpierite e la devillite si nota che le macchie con indice $l = 8n$ per i livelli $h\ 0\ l$ e $h\ 4\ l$ e quelle con indice $l = 8n + 4$ per il livello $h\ 2\ l$ sono notevolmente più intense. Si può perciò mettere in evidenza nei due minerali la presenza di una pseudocella con la base A centrata ed avente la stessa orientazione della cella vera, ma con costanti $a' = 1/2 a$, $b' = 1/2 b$ e $c' = 1/4 c$.

TABELLA III.

SERPIERITE	DEVILLITE
$a = 22,186 \text{ \AA}$	$a = 20,870 \text{ \AA}$
$b = 6,250$	$b = 6,135$
$c = 21,853$	$c = 22,191$
$\beta = 113^\circ 22'$	$\beta = 102^\circ 44'$
$a^* = 0,04910 \text{ \AA}^{-1}$	$a^* = 0,04913 \text{ \AA}^{-1}$
$b^* = 0,16000$	$b^* = 0,16300$
$c^* = 0,04985$	$c^* = 0,04620$

Per quanto riguarda l'appartenenza dei due minerali a diversi gruppi spaziali, l'attribuzione della devillite al $P2_1/c$ anziché al $C2/c$ come per la serpierite, è dovuta soltanto alla presenza di poche macchie con indici $h + k = 2n + 1$, peraltro molto deboli.

In altri termini i due minerali hanno probabilmente una impalcatura reticolare a comune nella quale la presenza dello zinco in posizioni proprie per la serpierite o del rame nelle stesse posizioni per la devillite, determinerebbe le differenze riscontrate.

Le costanti reticolari molto vicine (Tabella III) e la presumibile analogia strutturale determinano nei due minerali un *habitus* simile: laminette allungate e striate secondo $[0\ 1\ 0]$, appiattite secondo $\{1\ 0\ 0\}$. L'estensione del primo pinacoide e la facile sfaldatura $\{1\ 0\ 0\}$ fanno presupporre che le due strutture presentino il massimo addensamento atomico in strati paralleli ad $\{1\ 0\ 0\}$. Da ciò deriva il carattere ottico negativo nei due minerali e il fatto che Y e Z giacciono nel piano degli assi b e c cristallografici. Nella devillite l'indice secondo b è il maggiore dei due, mentre nella serpierite è il minore

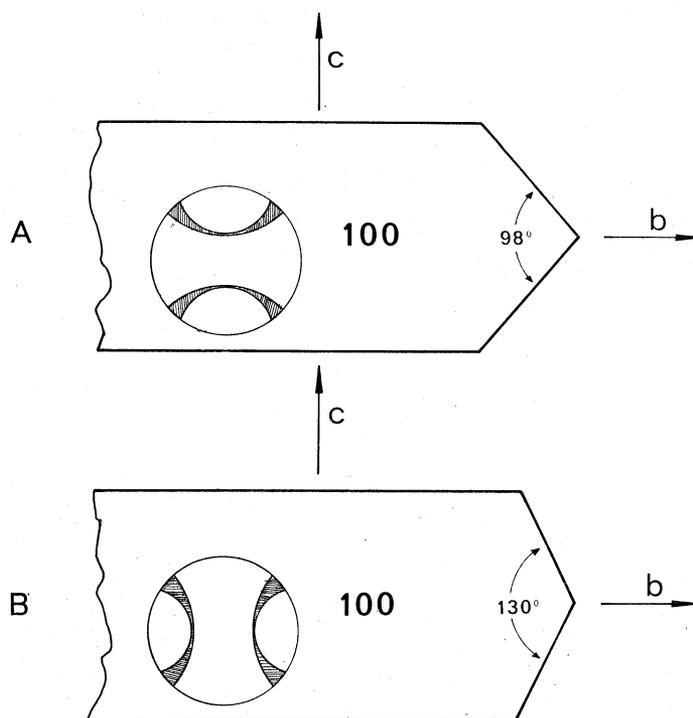


Fig. 4 - Rappresentazione schematica dell'orientamento del piano degli assi ottici nei due minerali: serpierite (A) e devillite (B).

e ciò comporta la rotazione di 90° , fisso restando X, dell'indicatrice ottica nei due minerali (vedi fig. 4).

La determinazione delle due strutture, in fase di studio già avanzato, potrà chiarire definitivamente le relazioni intercorrenti fra serpierite e devillite.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] E. BERTRAND, *Etude optique de différents minéraux*, «Bulletin de la Soc. Minér. de France», 4, 87 (1881).
- [2] M. DES CLOIZEAUX, *Etude de différents minéraux*, «Bulletin de la Soc. Minér. de France», 4, 89 (1881).
- [3] A. FRENZEL, *Mineralogisches*; 18: *Serpierit*, «Mineralogische und Petrogr. Mitteilungen», 14, 121 (1895).
- [4] A RUSSEL, *Notice of an occurrence of niccolite and ullmannite at the Settlingstones mine, Fourstones, Northumberland; and of serpierite at Ross Island mine, Killarney, Co. Kerry, Ireland*, «Mineralogical Magazine», 21, 383 (1927).
- [5] *Dana's system of Mineralogy*, pag. 592, 2 (1949).
- [6] F. PISANI, *Sur une nouvelle espèce minérale du Cornouailles, la devilline*, «Comptes rendus», 59, 813 (1864).
- [7] MASKELYNE, «Chem. News», 10, 263 (1864) in E. S. DANA, *The system of Mineralogy* (1892).
- [8] E. S. DANA, *The System of Mineralogy*, pag. 961 (1892).

- [9] A. BŘEZINA, *Herrengründit, ein neues basisches Kupfersulfat*, « Zeits. für Krist. und. Min », 3, 357 (1879).
- [10] J. SZABO, *Urvölgyt. Kupferkalkhydrosulphat, ein neues Mineral von Herrengrund*, « Tscherm. Mineral und Petrogr. Mitteilungen », 2, 311 (1879).
- [11] E. S. LARSEN, *The microscopic determination of the nonopaque minerals*, « Bull. 679 » (1921).
- [12] H. MEIXNER, *Die Identität von Herrengründit (= Urvölgyt) mit Devillin (= Lyellit)*, « Zentralblatt für Miner., Geol. und Palaontol. », A 1940, 244 (1940).
- [13] R. PIERROT e P. SAINFELD, *La devillite et la spangolite de Corse. Les minéraux associés*, « Bull. Soc. Franc. Minér. Crist. », 84, 90 (1961).
- [14] G. WAPPLER, *Zür Metrik von Devillin* $\text{CaCu}_4[(\text{OH})_3/\text{SO}_4]_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, « Zeits. für Krist. », 121, 467 (1965).
- [15] R. A. ALDEN, *Program for the least squares refinement of lattice parameters*, « Technical report », TR — 64 — 6, Univ. of Maryland (1964).
- [16] G. FRIEDEL, *Leçons de Cristallographie*, Paris 1926: Berger-Levrault.
- [17] P. SABINA e R. J. TRAILL, *Geological Survey of Canada*, 60-4, 31 (1960).