
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FRANCESCO BURRAGATO, ODINO GRUBESSI

Shattuckite e piancheite di Reneville (Congo)

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 55 (1973), n.6, p. 726–735.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1973_8_55_6_726_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. — *Shattuckite e plancheite di Reneville (Congo).*
Nota di FRANCESCO BURRAGATO e ODINO GRUBESSI, presentata (*)
dal Corrisp. C. LAURO.

SUMMARY. — The microscopic, roentgenographic, thermal and microprobe analysis of some botroidal incrustation blue-indigo colour, in association with diopside from Reneville (Congo), carried out a rare paragenetic association plancheite-shattuckite.

Nel catalogare campioni di minerali provenienti dall'Africa e donati al Museo dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Roma, la nostra attenzione è stata sollecitata da incrostazioni di aspetto mammellonare, botroidale e sferulitico di colore azzurro chiaro, che rivestono alcune druse e geodi di diopside, raccolto a Reneville (Congo).

Al binoculare queste incrostazioni si risolvono in minute sferule di colore azzurro molto chiaro che, sezionate, risultano essere costituite da cristalli fibrosi raggiati non uniformi con variazioni di colore che vanno da un blu intenso al centro, all'azzurro chiaro nello strato intermedio ed al biancastro nello strato più esterno.

L'aspetto morfologico delle sferule non sembrerebbe differire dal campione RG 6266 (Tantara) del Museo Reale dell'Africa Centrale, preso in esame e descritto da M. C. Gastuche (1967-1968) e classificato come «Minerale III» del Katanga (famiglia delle plancheiti).

Sulla base di quanto riportato in letteratura, in un primo tempo si è supposto che le sferule fossero costituite da singole specie in via di alterazione dall'esterno verso l'interno. Un esame roentgenografico preliminare ha, però, suggerito che le sferule costituiscano una paragenesi, non ancora segnalata per la località, di plancheite e shattuckite.

I singolari rapporti di giacitura delle due specie hanno pertanto consigliato di sottoporre il materiale ad indagini più approfondite, ai fini di una conferma definitiva della loro contemporanea presenza, in strati sovrapposti, nella stessa sferula, e nel tentativo di ricostruirne le modalità genetiche. Indagini cui siamo stati indotti anche dalle possibilità di operare al S.E.M. ed alla microsonda.

Numerosi ricercatori, sin'ora, hanno affrontato la problematica shattuckite-plancheite aperta dai primi ritrovamenti, a causa delle difficoltà di identificazione mediante gli aspetti cromatici, morfologici ed ottici. J. C. Orcel, già nel 1922 ritenne possibile che diversi Autori (A. Lacroix, 1908; W. T. Schaller, 1915; F. Zambonini, 1918) avessero esaminato campioni in cui le due specie mineralogiche fossero intimamente associate. Solo ulti-

(*) Nella seduta del 26 novembre 1973.

mamente il problema, affrontato in modo esplicito ed organico da M. C. Gastuche (1967), con il conforto di un abbondante documentazione sperimentale, è stato risolto con una dimostrazione dell'esistenza dei due silicati di rame, shattuckite, plancheite, e della identità con questa ultima della bisbeite. Del resto, contemporaneamente, L. Dall'Anna e G. L. Garavelli (1967), in occasione della segnalazione di un ritrovamento a Capo Calamita (Isola d'Elba)

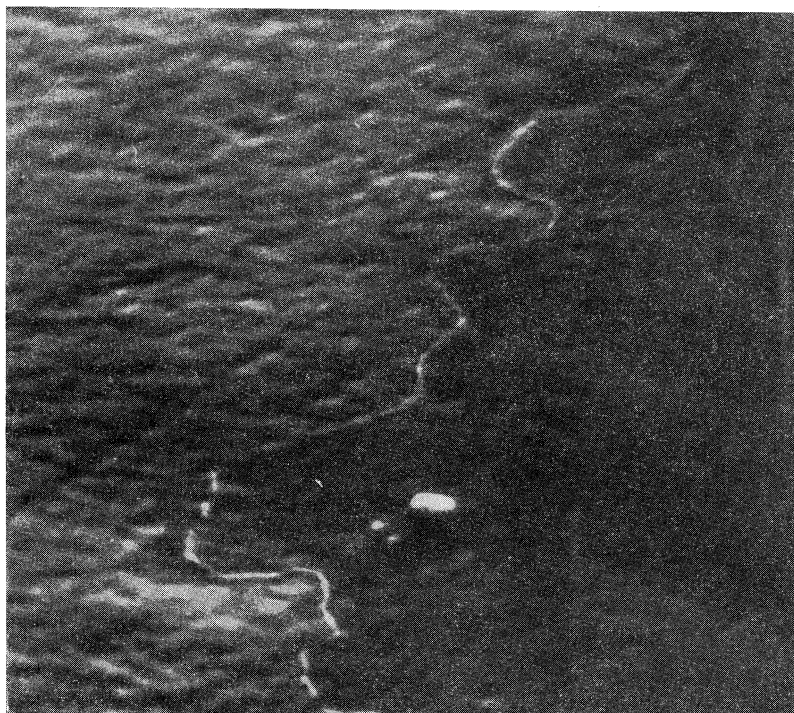


Fig. 1. - Area di discontinuità e limite tra il nucleo blu intenso ed lo strato azzurro chiaro. Foto al S.E.M. 1.200 $\times$.

di un materiale riconosciuto ed identificato come plancheite erano arrivati alle stesse conclusioni. Questi Autori infatti, pur sottolineando l'incertezza esistente sulla composizione chimica delle due specie ed i connessi problemi strutturali, sulla base dei loro caratteri fisici (ed in particolare di quelli ottici) e diffrattometrici, esplicitamente affermano non esserci dubbi: shattuckite e plancheite costituiscono due specie distinte, mentre bisbeite e plancheite sono fra loro identiche.

Le osservazioni al S.E.M., corredato da un analizzatore Ortec, su più sferule sezionate, hanno messo in evidenza che esistono delle aree ristrette di discontinuità tra la zona blu intenso e le zone azzurro chiaro (fig. 1). Ciò permette di ritenere che nelle sferule, costituite da fibre la cui soluzione di continuità corrisponde a variazioni di colore, siano presenti almeno due tipi di minerali fibrosi, disposti in strati sovrapposti e formati in tempi successivi in ambienti genetici non molto differenziati.

TABELLA I.

ANALISI CHIMICHE			FORMULE TEORICHE E CORRISPONDENTI % IN OSSIDI		
% in ossidi	Strato intermedio azzurro Renèveille (Congo) Guidi, 1972	Planchette Renèveille (Congo) Guillemain-Pierrot, 1961	Planchette 5SiO ₂ ·6CuO·2H ₂ O Lacroix, 1908	Planchette Cu ₃ [(Si ₄ O ₁₁) ₂ ·(HO ₂) ₂ ·H ₂ O Evans-Mrose, 1966	Planchette Cu ₇ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂ Gastuche, 1968
SiO ₂	35.20	35.90	36.93	41.04	45.54
CuO	57.87	57.00	58.65	54.33	52.74
ZnO	1.74	—	—	—	—
FeO	—	2.00	—	—	—
CaO	—	—	—	—	—
MgO	—	0.70	—	—	—
MnO	n.d.	0.10	—	—	—
H ₂ O	(*) 5.00	3.95	4.42	4.63	1.72
Totale	99.81	99.65	100.00	100.00	100.00
CuO/SiO ₂	1.68	1.58	1.58	1.30	1.16
		Nucleo blu Renèveille (Congo) Guidi, 1972	Shattuckite Ajo (U.S.A.) Vlisidis-Shaller, 1966	Shattuckite Cu ₃ [(SiO ₃) ₂ ·(OH) ₂ Evans-Mrose, 1966	
SiO ₂	35.73	35.73	36.06	36.63	
CuO	59.66	59.66	59.39	60.62	
ZnO	1.73	—	—	—	
R ₂ O ₃	—	—	0.19	—	
MgO	—	—	0.01	—	
CaO	—	—	0.02	—	
SO ₃	—	—	0.03	—	
H ₂ O	(*) 2.75	2.62	2.75	2.75	
Totale	99.87	98.32	100.00	100.00	
CuO/SiO ₂	1.64	1.64	1.65	1.65	
(*) Perdita alla calcinazione					

Le analisi alla microsonda hanno confermato i dati preliminari in quanto i nuclei centrali blu intenso hanno, in più sferule una composizione chimica a cui corrisponde la formula $\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$ in perfetto accordo con quella proposta da H. T. Evans ed M. E. Mrose (1966) per la shattuckite. Le parti intermedie, azzurro chiaro, hanno composizioni percentuali cui corrisponde all'incirca la formula proposta da A. Lacroix (1908) per la plancheite ($5 \text{ Cu } 5 \text{ Si} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$) (Tabella I, fig. 2a-2b).

Fig. 2 a. — Area della sferula interessata alla scansione lineare eseguita alla microsonda. Foto a luce riflessa 300×.

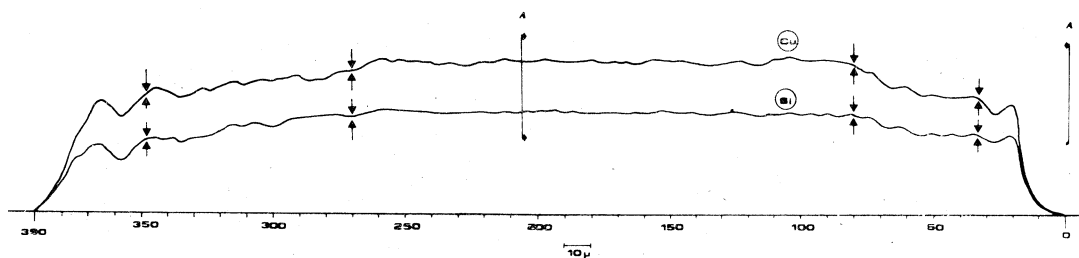
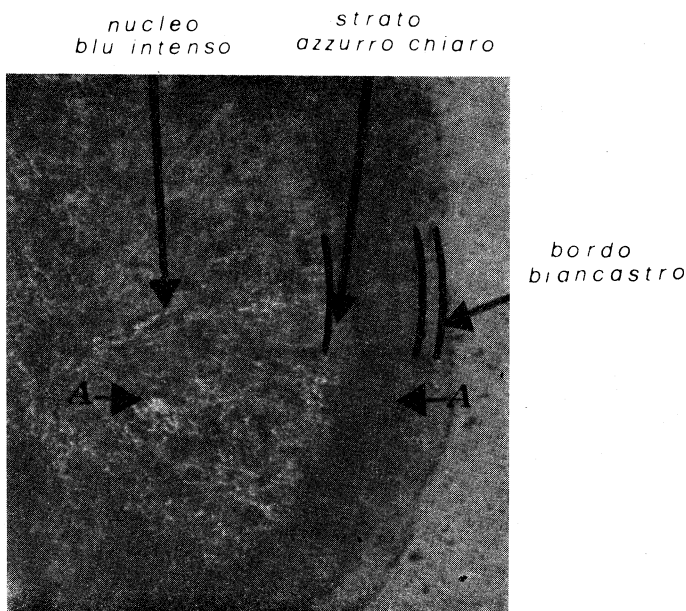


Fig. 2 b. — Andamento delle intensità relative alla $\text{Cu } K\alpha_1$, $\text{Si } K\alpha_1$. Scansione lineare alla microsonda su sezione trasversale di una sferula.

Indagini, tese a determinare la composizione chimica del materiale costituente il bordo più esterno biancastro hanno rivelato tenori in Si (44.96 %), e una perdita alla calcinazione (7 %), più alti di quelli degli strati intermedio e più interno. Nettamente più bassi sono i tenori in Cu (42.16 %), mentre il contenuto in Zn è pari al 2.14 %.

I risultati analitici che si ottengono per quanto non sempre significativi ai fini di una classificazione, si basano su determinazioni ripetute con tecniche di lappatura ed apparecchiature diverse (Cambridge, Cameca, Jeol) che hanno, per altro, condotto a dati del tutto confrontabili.

Una selezione del materiale operata in funzione della variazione di colore ha consentito ulteriori indagini fisiche ed ottiche sulle frazioni così isolate.

Le frazioni sono state ottenute nel seguente modo:

A) bordo esterno biancastro: non ha presentato particolari difficoltà risultando sufficiente una separazione al binoculare.

B) Strato intermedio azzurro (plancheite) e nucleo blu intenso (shattuckite):

- a) separazione preliminare al binoculare;
- b) trattamento al separatore magnetico;
- c) trattamento con ultrasuoni delle due frazioni ottenute;
- d) ulteriore trattamento delle due frazioni al separatore magnetico;
- e) controllo definitivo al binoculare.

Peso specifico.

Il peso specifico determinato con il metodo del picnometro ha dato i seguenti valori:

Minerale blu intenso	$4,0556 \pm 0,0002 \text{ gr/cm}^3$
Minerale azzurro chiaro	$3,8119 \pm 0,0002 \text{ gr/cm}^3$
Minerale biancastro	$3,4517 \pm 0,0002 \text{ gr/cm}^3$

Caratteristiche ottiche.

Minerale	Pleocroismo	Indice di rifr.	Segno ottico
Blu intenso	$x = \text{blu chiaro}$ $y = \text{blu pallido}$ $z = \text{blu intenso}$	$= 1,752 \pm 0,001$ $= 1,782 \pm 0,001$ $= 1,814 \pm 0,001$	+
Azzurro chiaro	$x = \text{azzurro chiaro}$ $y = \text{azzurro molto chiaro}$ $z = \text{azzurro verde}$	$= 1,649 \pm 0,001$ $= 1,671 \pm 0,001$ $= 1,724 \pm 0,001$	+
Biancastro	$x = \text{incolore}$ $y = \text{azzurro molto chiaro}$ $z = \text{azzurro}$	$= 1,615 \pm 0,001$ $= 1,660 \pm 0,001$ $= 1,714 \pm 0,001$	

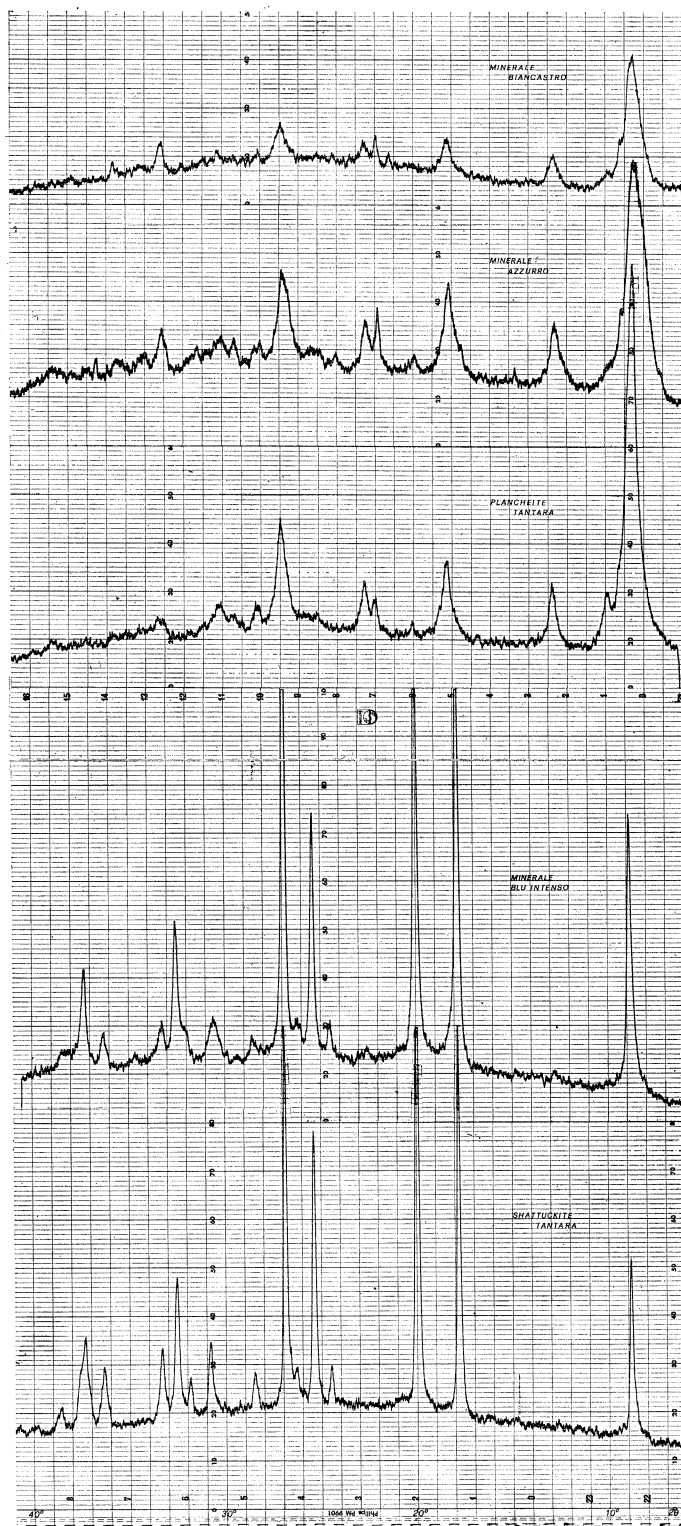


Fig. 3. - Diffratogrammi del materiale selezionato e di confronto. Condizioni operative: Philips 30 kv, 20 Ma; vel. gon. $1/2^\circ$ min.; $\text{Cu K}\alpha_1$, Fil. Ni.

La natura submicroscopica ed allungata delle fibre cristalline non ha consentito una determinazione attendibile dell'angolo degli assi ottici. D'altra parte il loro valore calcolato sembrerebbe non adeguatamente discriminante.

Le indagini diffrattometriche, operate ad un Philips con registrazione grafica, hanno rivelato notevoli differenze concernenti gli aspetti relativi al nucleo blu intenso ed allo strato intermedio azzurro. Inoltre il confronto fra gli spettri di polvere, di quest'ultimo rispetto a quello dello strato esterno biancastro, riesce caratterizzato da una diminuzione dell'intensità di alcuni riflessi e da un progressivo allargamento degli stessi fig. 3.

A completamento sono state poi operate indagini anche con metodi di registrazione fotografica, utilizzando una camera Guinier-De Wolff a film quadruplo, che evidenzia ancora di più, ad un esame di insieme, i caratteri e le differenze tra gli spettri relativi delle diverse sostanze.

Da queste esperienze risulta:

a) Il minerale blu intenso, nucleo delle sferule, corrisponde alla shattuckite di Tantara e di Ajo ⁽¹⁾.

b) Il minerale azzurro chiaro, parte intermedia delle sferule, mostra una sostanziale identità con la plancheite di Tantara e di Reneville.

c) Il bordo esterno biancastro è assimilabile ad un termine del « gruppo » delle plancheite, tuttavia diversamente caratterizzato, probabilmente perché affetto da un processo di alterazione (H. C. Gastuche, 1967).

Le analisi termodifferenziali, pur eseguite con un'apparecchiatura ad alta sensibilità tipo B.D.L., non mostrano differenze significative tra i termogrammi ottenuti per il nucleo, lo strato intermedio ed il bordo esterno.

Le analisi termoponderali, invece, denunciano per il minerale blu (shattuckite) una perdita in peso pari al 2,75 %; per il minerale azzurro chiaro (plancheite) perdite variabili tra il 5-6 % e per il minerale biancastro del bordo una perdita pari al 7 %. Il massimo della disidratazione corrisponde all'apice delle curve termodifferenziali.

Un ulteriore esame termico è stato eseguito anche con un calorimetro Perkin-Elmer. Sono chiaramente evidenti le differenze tra le curve calorimetriche ottenute per la shattuckite e per la plancheite (fig. 4a-4b).

(1) Alcuni Autori hanno rilevato nello spettro della shattuckite di Ajo (Arizona), un riflesso forte ($d_{hke} = 12.48 \text{ \AA}$), non presente nelle shattuckiti africane. Indagini, tese a spiegare tale differenza, hanno concluso che nel materiale di Ajo, la shattuckite riesce intimamente associata, in dimensioni microscopiche, ad ajoite e quindi il riflesso su menzionato, talvolta osservato e ritenuto peculiare, corrisponde invece a quello con intensità « 100 » della ajoite.

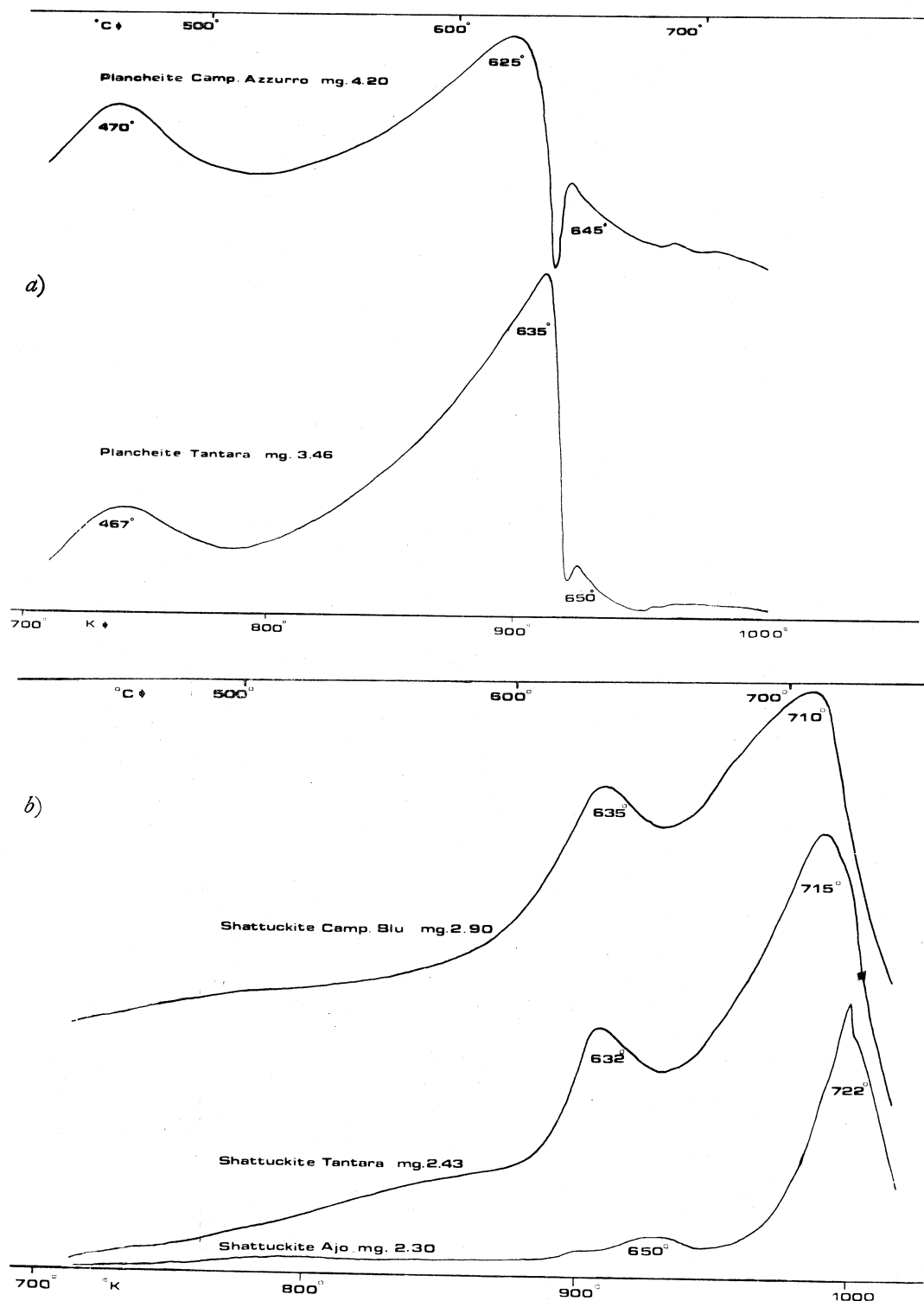


Fig. 4 a e b. - Curve calorimetriche eseguite con un calorimetro Perkin-Elmer mod. DSC 2.
Condizioni operative: range 5, scan speed 10°C/min. vel. carta 10 pol./min.

CONCLUSIONI

Le analisi roentgenografiche, i pesi specifici, gli indici di rifrazione e le analisi termiche dimostrano che le sferule di Reneville esaminate corrispondono ad una associazione intima di plancheite su shattuckite. Ciò spiega forse i motivi che hanno portato spesso i vari ricercatori a risultati discordanti, per quanto riguarda i valori degli indici di rifrazione, dei pesi specifici e per le analisi chimiche, persino su campioni provenienti da una stessa località ed anche lungo la stessa fibra. Giustifica anche la familiarità degli spettri di polvere che si ottiene qualora le due specie minerali non siano state perfettamente selezionate o non siano adeguatamente separabili. Ne conseguono logicamente le incertezze protrattesi per sì lungo tempo sulla natura delle due sostanze.

Non si ha dubbi, comunque, che nel materiale oggetto di questa nota si sia in presenza di due specie mineralogiche, shattuckite e plancheite, intimamente concresciute l'una su l'altra.

Quanto alle modalità genetiche, la loro intima associazione e la particolare giacitura, fanno supporre siano conseguenza di variazioni modeste dei parametri chimico fisici ambientali. Indagini preliminari, trattando la shattuckite in soluzioni acquose a pH acido ed a temperature variabili tra 25°C e 70°C hanno mostrato che il minerale tende a perdere rapidamente il rame, con conseguente aumento della incidenza della silice.

Un processo di alterazione avrebbe poi interessato le sferule dall'esterno verso l'interno come si deve dedurre dai diffrattogrammi, che sembrano denunciare una diminuzione del grado di cristallinità documentata dai caratteri assunti dai riflessi ottenuti per la sostanza costituente il bordo esterno biancastro rispetto allo strato intermedio francamente plancheitico.

Il prodotto di alterazione biancastro riscontrato all'esterno delle sferule di Reneville, potrebbe essere la «bisbeite africana» discredita da Y. Laurent a R. Pierrot (1962), e recentemente classificata da C. M. Gastuche (1967) come plancheite III o «minerale III».

Per l'elaborazione dei dati della microsonda è stato utilizzato il programma «Microf» del dott. M. Fulchignoni.

Si ringrazia il signor Holdsworth E. F. del Center for Meteorite Studies of A.S.U. Arizona U.S.A. per l'uso della microsonda Cameca.

Si ringrazia il dott. Bartoloccini della Perkin-Elmer, Roma, per averci messo a disposizione le apparecchiature.

BIBLIOGRAFIA

- DELL'ANNA L. e GARAVELLI C. L. (1967) - *Plancheite di Capo Calamita (Isola d'Elba)*, «Per. Min», 36, 125-146.
- EVANS H. T. e MROSE M. E. (1966) - *Shattuckite and plancheite a crystal chemical study*, «Science», 159, 506-507.
- GASTUCHE M. C. (1967) - *Sur le plancheite et shattuckite du Katanga*, «C. R. Acad. Sc. Paris», 265, 836-839.

- GASTUCHE M. C. (1967) – *Sur la presence de la plancheite et de shattuckite à Mindouli (Congo)*, « C. R. Acad. Sc. Paris », 264, 1369–1371.
- GASTUCHE M. C. (1967) – *Études des silicates de cuivre du Katanga*, « Ann. Mus. roy Afr. centr. Tervuren Belgique, ser. Sc. Geol. », 58, 60.
- GASTUCHE M. C. (1968) – *Le plancheites considerees comme une famille d'amphiboles cuivre-sque*, « C. R. Acad. Paris », 266, 1546–1548.
- GASTUCHE M. C. (1968) – *Sur la nomenclature de certains silicates de cuivre du Katanga. Le probleme plancheite—shattuckite—bisbeeite—katangite*, « Ann. Soc. Geol. Belgique », 91, 401–422.
- GUILLEMIN C. e PIERROT R. (1962) – *Nouvelles donnees sur la plancheite. Identité de la plancheite et de la « shattuckite »*, « Bull. Soc. fran. mineral. Cristal. », 84, 276–281.
- LACROIX (1908) – *Le mineraux accompagnant la diopside a Mindouli (Congo français)*, « Bull. Soc. franç. Mineral. », 31, 247–258.
- VLISIDIS A. C. e SCHALLER W. T. (1967) – *The formula of shattuckite*, « Amer. Min. », 52, 782–789.
- ZAMBONINI M. F. (1918) – *Sur l'identité de la shattuckite et de la plancheite*, « C.R. Acad., Sc. Paris », 166, 445–451.

Tutte le altre Note consultate e non riportate sono prese dalla Bibliografia di GASTUCHE M. C. (1967, 1968).