

C. SABELLI (*), A. SANTUCCI

NUOVI RITROVAMENTI DI SCORODITE IN TOSCANA

Riassunto — Vengono segnalati due nuovi ritrovamenti di scorodite, $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Toscana, alla Sassa (Pisa), la cui mineralizzazione a blenda e galena è nota da più di un secolo, e nel deposito antimonifero delle Cetine (Siena) fra i prodotti di alterazione dell'antimonite. Vengono riportati gli spettri di polvere ed i parametri reticolari da questi ottenuti: $a = 10.323$ (1), $b = 8.946$ (1), $c = 10.037$ (1) Å per la Sassa; $a = 10.317$ (2), $b = 8.942$ (2), $c = 10.038$ (2) Å per le Cetine.

Abstract — *New occurrences of scorodite in Tuscany.* Two new occurrences of scorodite, $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, in Tuscany are reported: near the village of Sassa (Pisa), in the sphalerite and galena mineralization known for over a century, and in the oxidation zone of the Cetine mine (Siena), among the alteration products of stibnite. From the powder patterns executed for both the localities, the following cell parameters were obtained: $a = 10.323$ (1), $b = 8.946$ (1), $c = 10.037$ (1) Å (Sassa), and $a = 10.317$ (2), $b = 8.942$ (2), $c = 10.038$ (2) Å (Cetine).

Key words — Scorodite, X-ray pattern, Tuscany, Italy.

INTRODUZIONE

Nell'ambito del programma di ricerca sui minerali di alterazione delle mineralizzazioni toscane svolto da questo Centro, viene riportato lo studio della scorodite, arseniato di ferro, $\text{Fe}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rinvenuto nelle località della Sassa (Val di Cecina, Pisa) e delle Cetine di Cotorniano (Rosia, Siena).

Sassa - La mineralizzazione a blenda e galena di questa località è nota da molto tempo. D'ACHIARDI (1872) riporta poche righe sui

(*) CNR - Centro per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti, c/o Dipartimento di Scienze della Terra, Via La Pira 4, 50121 Firenze.

cristalli di blenda gialla limpidissima rinvenuti nella massa calcarea; successivamente LORTI (1910) accenna alla presenza di tracce di galena nella località. Non sono stati trovati però né studi specifici sulla mineralizzazione né indicazioni sulle ricerche minerarie effettuate nella zona. Da notizie raccolte sul posto si desume comunque che esistano diversi saggi e gallerie di coltivazione situati nei dintorni dell'abitato della Sassa.

Cetine - In questa località è presente una mineralizzazione a antimonite, coltivata a più riprese e con alterna fortuna fino alla seconda guerra mondiale. Le Cetine sono ben più conosciute della Sassa e vengono a tutt'oggi frequentemente visitate, soprattutto da cercatori di minerali e collezionisti, anche se le condizioni della miniera, ricca di gallerie, pozzi e tramogge, stanno divenendo sempre più insicure. La notorietà delle Cetine è dovuta all'ossicloruro di antimonio onoratoite, unico rinvenimento al mondo, che è attualmente pressoché introvabile. Negli ultimi anni, in occasione di parecchie escursioni, sono state raccolte e studiate numerose specie mineralogiche, anche molto rare. SABELLI e BRIZZI (1984) elencano ben 38 minerali, fra vecchi e nuovi, per la località. In seguito ne sono stati identificati altri, ed oggi l'elenco si è esteso fino a circa 50 specie. Fra i minerali di alterazione della stibina, oltre all'onoratoite, oggetto di una nota concernente la struttura cristallina (MENCHETTI *et al.*, 1984), si possono ricordare il solfato di Sb klebelsbergite, il solfato di Sb e Ca peretaite, ed un nuovo solfato di Sb, la cui completa caratterizzazione è ancora in corso e per il quale verrà proposto il nome di coquandite. Ben più nutrita è la schiera dei minerali non di antimonio, soprattutto solfati idrati di Al, Fe e Na, formati nelle zone più ricche in argilloscisti della miniera. Fra questi si possono ricordare le rare uklonskovite (SABELLI, 1985) contenente anche Mg, jurbanite e rostite (SABELLI, 1984 e 1985), e poi ancora sideronatrite, fibroferrite, ferrinatrite e tamarugite.

LA SCORODITE

In Italia la scorodite è un minerale abbastanza raro; per quanto riguarda la Toscana sono segnalati soltanto due ritrovamenti: a Capo Bianco (Isola d'Elba) da HOEFER (1889) ed a Monte Valerio (Campeglia Marittima) da BERTOLANI (1948). La scorodite dell'Elba è stata rinvenuta unitamente alla farmacosiderite; è questa una associazio-

ne classica, quasi sempre riscontrata nei ritrovamenti di tutto il mondo. A Monte Valerio invece i minerali più strettamente associati sono cassiterite ed anglesite.

Nelle località della Sassa e soprattutto delle Cetine la scorodite è un minerale in un certo senso inaspettato; è molto verosimile infatti che questa specie sia un prodotto di alterazione dell'arsenopirite, anche se non è stata notata traccia evidente di quest'ultimo minerale nei campioni raccolti. Comunque in entrambe le località la quantità di scorodite osservata è veramente esigua e confinata in settori molto limitati delle mineralizzazioni.

Sassa - È stata esplorata una galleria con due diramazioni e sono stati campionati solo i primi 80 metri delle stesse, essendo impossibile proseguire nei livelli inferiori a causa di cospicui allagamenti. La matrice rocciosa è costituita prevalentemente da dolomite, mentre la calcite è molto scarsa. Galena e blenda, strettamente associate, sono diffuse nella massa dolomitica, spesso ricoperta da croste di melanterite e gesso. Pirite e marcasite, con tracce di pirrotina, appaiono abbastanza frequentemente. Sono anche presenti anglesite e jarosite, sotto forma di grumi terrosi grigiastri la prima e spalmature giallo sporco la seconda. Interessante è la presenza di aragonite in fitti ciuffi di limpidi cristallini aciculari, disposti a rosetta od a covone. La scorodite è in masserelle verde-oliva pallido, che si rinvencono in una matrice quarzosa friabile, probabile frazione residuale di una limitata mineralizzazione a pirite ed arsenopirite. Essa è frammista ad abbondante jarosite giallastra e melanterite in croste azzurrine. L'aspetto della scorodite al microscopio binoculare è terroso anche con forti ingrandimenti. In fig. 1 è riportata una fotografia ottenuta al microscopio elettronico di un gruppo di cristalli.

Cetine - In questa miniera la scorodite è stata osservata su alcuni campioni prelevati in una zona molto limitata della mineralizzazione. La roccia interessata è un calcare cavernoso fortemente silicizzato, a tratti calcedonioso, di colore grigio scuro e pressoché compatto. Nelle rare piccole geodi e fessurazioni, ricche di cristallini di quarzo limpidissimi e di solfo, possono essere talvolta osservati ciuffi di cristalli aciculari di klebelsbergite, e più raramente pacchetti di lamelle di peretaite e noduli di tripuhyite di colore marrone scuro. In un unico campione è stata rinvenuta in associazione la farmacosiderite, arseniato cubico di ferro e potassio. La scorodite, mista a jarosite, si presenta in plaghette o spalmature terrose

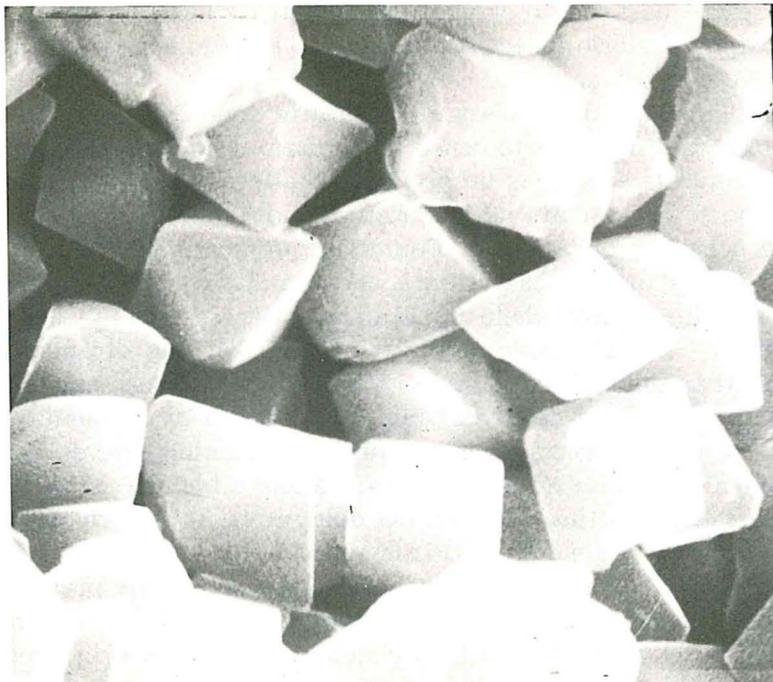


Fig. 1 - Foto al SEM della scorodite della Sassa (x 8000). I contorni dei cristalli appaiono spesso mal definiti.



Fig. 2 - Aspetto macroscopico di una plaga di cristalli di scorodite delle Cetine. I grumi cristallini più scuri sono costituiti da jarosite. Il campo fotografico misura circa 4 mm.

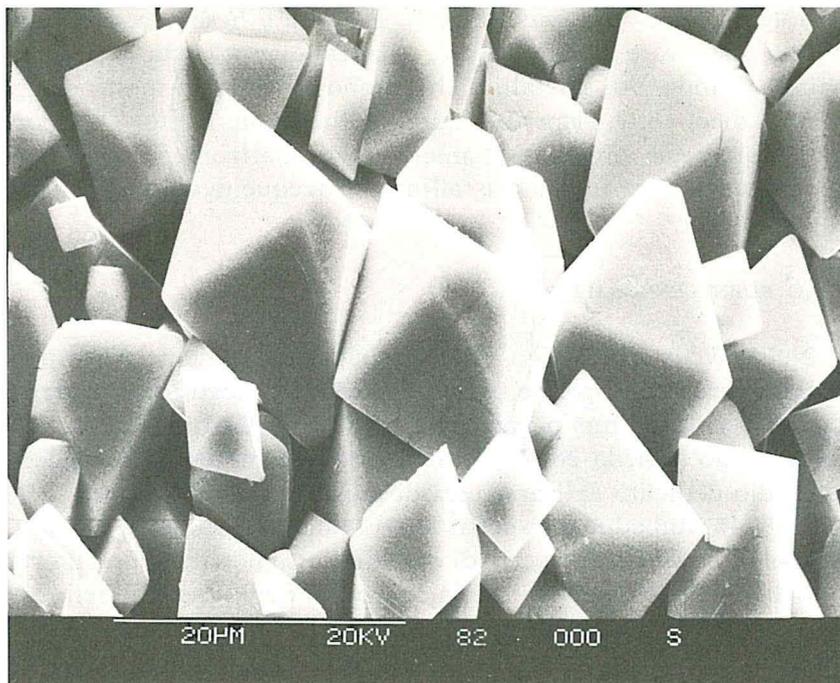


Fig. 3 - Foto al SEM della scorodite delle Cetine (x 2000). I singoli cristalli sono netti e ben definiti.

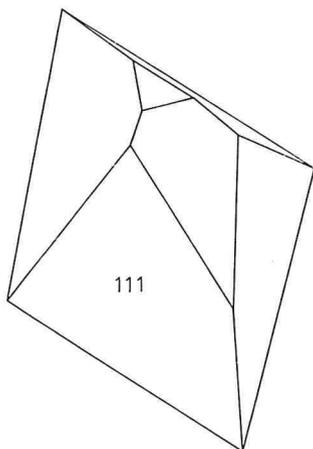


Fig. 4 - Disegno del cristallo centrale della fig. 3 con indicazione delle forme presenti; la forma predominante è una bipiramide (probabilmente {111}) accompagnata da due facce di prisma.

di colore verde molto tenue (Fig. 2). Talvolta è in concrezioni nodulari che, osservate al binoculare, mostrano una certa brillantezza dovuta agli individui cristallini che hanno dimensioni molto maggiori, fino a dieci volte, rispetto a quelli della Sassa. In fig. 3 è riportata una fotografia ottenuta al microscopio elettronico, ed in fig. 4 sono evidenziate le forme cristalline più frequentemente osservate.

STUDIO ROENTGENOGRAFICO

Nel Powder Diffraction File sono riportati due spettri di polvere della scorodite. Il primo (scheda 18-654) fu eseguito su materiale indiano raccolto in una pegmatite di Bhilwara (DASGUPTA *et al.*, 1966) ed il secondo (scheda 26-778) fu ottenuto con materiale sintetico in uno studio dedicato agli arseniati di metalli trivalenti (RONIS e D'YVOIRE, 1974). Ambedue gli spettri sono indicizzati nel gruppo spaziale rombico *Pcab*. Le due serie di dati diffrattometrici sono riportate in tabella 1, insieme ai dati della scorodite della Sassa e delle Cetine. La struttura cristallina della scorodite è stata raffinata nel gruppo spaziale standard *Pbca*, fino ad un indice $R = 0.074$, utilizzando cristalli rinvenuti in Giappone (KITAHAMA *et al.*, 1974). Un ulteriore raffinamento (HAWTHORNE, 1976), con un R finale = 0.057, ha permesso di localizzare gli atomi di idrogeno nella struttura ed ha escluso la presenza dello ione H_3O^+ postulato da alcuni autori.

Per le riprese diffrattometriche del materiale raccolto alla Sassa ed alle Cetine è stato utilizzato un diffrattometro Philips, con radiazione $CoK\alpha$, velocità $1/4 \ 2 \ \theta$ al minuto fino a $2 \ \theta = 70^\circ$ e con NaF come standard interno. L'indicizzazione è stata eseguita tenendo conto delle intensità degli effetti di diffrazione, calcolate a partire dalle coordinate della struttura. Ciò ha permesso una più sicura attribuzione degli indici, con conseguente eliminazione dei riflessi aventi intensità molto deboli (nei casi di due o più effetti aventi intensità abbastanza simili compaiono attribuzioni multiple per una stessa riga). L'accordo fra i dati della Sassa e delle Cetine da un lato e quelli ripresi dalla letteratura dall'altro è discreto, salvo alcune discrepanze soprattutto nella intensità delle righe. I dati della Sassa e delle Cetine sono invece molto concordanti fra loro, con un maggior numero di righe e migliore definizione dei picchi per il materiale della Sassa. Applicando il metodo dei minimi quadrati ai 64 riflessi di sicura attribuzione del diffrattogramma della Sassa ed

Tab. 1 - Spettri di polvere della scorodite (*d* in Å).

Sassa			Cetine			Bhilwara			Sintetico			Sassa			Cetine			Bhilwara					
<i>d</i>	I/I ₀	<i>d</i>	I/I ₀	h	k	l	<i>d</i>	I/I ₀	<i>d</i>	I/I ₀	h	k	l	<i>d</i>	I/I ₀	<i>d</i>	I/I ₀	h	k	l	<i>d</i>	I/I ₀	
5.604	100	5.601	94	1	1	1	5.654	80	5.615	70				2.183	3	2.180	5	0	4	1			
5.154	9	5.156	8	2	0	0	5.210	5	5.166	20				2.177	3			4	2	1			
5.019	34	5.017	23	0	0	2	5.050	40	5.024	30				2.142	3	2.138	4	1	2	4			
4.516	13	4.510	7	1	0	2			4.518	70				2.137	2			1	4	1			
4.469	93	4.465	100	2	1	0	4.495	100	4.479	50				2.115	5	2.113	3	3	2	3			
				2	1	0			4.475	70				2.053	5	2.053	4	2	4	0			
4.083	28	4.081	25	0	2	1												2	3	3			
4.030	2	4.030	4	1	1	2	4.110	40						2.042	2	2.041	2	0	4	2			
3.798	23	3.797	23	1	2	1			4.034	40				2.011	3			4	2	2			
3.378	7	3.377	7	2	2	0	3.821	40	3.804	40				2.005	6	2.003	7	1	4	2			
				2	2	0			3.384	30				1.993	3			2	4	1			
3.341	10	3.342	9	0	2	2	3.353	5	3.341	30				1.951	4	1.950	4	4	3	0			
3.177	81	3.176	60	1	2	2	3.195	80	3.181	100				1.909	2			5	0	2			
3.057	56	3.057	39	3	1	1	3.074	60	3.062	80				1.843	3	1.841	3	5	2	1			
3.000	37	2.997	22	1	1	3	3.013	60	3.001	50				1.833	5	1.832	4	2	1	5			
2.756	7	2.754	9	1	3	1	2.769	5	2.759	20				1.800	5	1.800	4	2	3	4			
2.706	6	2.704	5	3	1	2			2.707	20				1.755	6			4	0	4			
				0	2	3	2.695	40						1.721	2			3	4	2			
2.680	21	2.678	13	2	1	3			2.681	30				1.689	2			5	2	2			
2.594	20	2.592	12	1	2	3			2.596	10				1.671	1			4	2	1			
2.579	27	2.579	17	2	3	0								1.667	2			4	1	0			
2.511	8	2.510	4	0	0	4	2.601	60	2.583	40				1.664	3	1.663	4	1	5	2			
2.501	13	2.499	13	2	3	1	2.511	40	2.512	10				1.650	2			3	1	4			
2.441	3			1	0	4			2.504	40				1.646	2			3	5	2	3		
2.378	2			2	2	3			2.441	10				1.635	3	1.635	3	6	2	0			
2.316	7	2.316	11	3	1	3	2.324	20	2.318	10				1.606	2	1.605	3	6	2	0			
2.295	2			4	0	2								1.602	2			4	4	2			
2.259	3			2	0	4								1.586	5	1.584	3	2	3	5			
2.236	5	2.236	4	0	4	0	2.266	5										3	6	1	2		
2.199	3	2.197	2	3	3	1	2.245	5										4	2	0			

* Il riflesso 3 3 0 è estinto. ** Il *d*=1.871 non è indicizzabile

ai 52 di quello delle Cetine, si ottengono le costanti reticolari riportate in tabella 2. La tabella mostra anche i parametri tratti dalle schede del PDF citate sopra; per motivi di omogeneità il b ed il c sono stati invertiti. I valori calcolati per le densità sono confrontabili fra loro ed in accordo anche con i valori sperimentali reperibili in letteratura (variabili fra 3.27 e 3.30 g cm^{-3}).

Tab. 2 - Costanti reticolari (Å) e densità (g cm^{-3}) calcolate in base ai dati diffrattometrici.

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>D_x</u>
Sassa	10.323 (1)	8.946 (1)	10.037 (1)	3.308
Cetine	10.317 (2)	8.942 (2)	10.038 (2)	3.311
Bhilwara	10.36 (1)	8.98 (1)	10.05 (1)	3.279
Sintetico	10.331 (3)	8.960 (3)	10.046 (3)	3.298

ANALISI CHIMICA

Data la scarsità di materiale disponibile e la presenza di jarosite pulverulenta intimamente frammista alla scorodite di ambedue le località, non è stato possibile eseguire una analisi quantitativa mediante metodi chimici tradizionali. È stata tentata un'analisi alla microsonda elettronica su di un campione proveniente dalle Cetine, i cui individui cristallini sono più grandi di quelli della Sassa, potendo superare anche 50 μm di massima dimensione. Purtroppo i tentativi fatti hanno sempre rivelato la presenza di solfo, dovuto alla jarosite inquinante; inoltre il campione si spappola sotto il pennello elettronico. I risultati ottenuti, che hanno quindi soltanto un valore qualitativo, oltre a confermare il rapporto atomico fra ferro e arsenico molto vicino all'unità, mostrano tracce di fosforo, che sostituisce circa il 2% di arsenico, mentre è assente l'alluminio, che potrebbe sostituire il ferro. Si può affermare quindi che il minerale delle Cetine è effettivamente scorodite, $\text{Fe}(\text{AsO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e non qualcuno degli altri termini della serie, come variscite con alluminio e fosforo, strengite con ferro e fosforo, o mansfieldite con alluminio e arsenico. Si può escludere anche la fosfoscrodite, la quale richiederebbe una quantità di fosforo di circa un ordine di grandezza superiore a quella riscontrata.

L'analisi alla microsonda del materiale della Sassa non è stata nemmeno tentata essendo i cristalli molto più piccoli.

RINGRAZIAMENTI

Ci è gradito ringraziare la Dott. I. Ciselli ed il Dott. G. Brizzi per la fattiva collaborazione nel lavoro di campionamento; il Dott. G. Brizzi per la foto al binoculare; il Dott. M. Innocenti de Il Nuovo Pignone SpA in Firenze per le foto al SEM con lo Steroscan 250 Cambridge Instrument, e la Dott. G. Vezzalini dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena per le analisi alla microsonda elettronica.

BIBLIOGRAFIA

- BERTOLANI M. (1948) - Sulla presenza della scorodite e dell'anglesite a Monte Valerio (Campiglia Marittima). *Atti Acc. Naz. Lincei, Rend. Classe Sci. fis., mat. e nat.*, serie VIII, 4, 451-456.
- D'ACHIARDI A. (1872) - Mineralogia della Toscana. Vol. II, p. 281. Nistri Ed. Pisa.
- DASGUPTA D.R., DATTA A.K., SENGUPTA N.R. (1966) - Occurrence of scorodite in a pegmatite in Bhilwara District, Rajasthan, India. *Min. Mag.*, 35, 776-777, 1 t.
- HAWTHORNE F.C. (1976) - The hydrogen positions in scorodite. *Acta Cryst.*, B 32, 2891-2892, 3 tt.
- HOEFER H. (1889) - Mineralogische beobachtungen. 1. Mineralvorkommen am Capo Bianco, Elba. *Tscher. Min. Petr. Mitt.*, 10, 153-157.
- KITAHAMA K., KIRIYAMA R., BABA Y. (1975) - Refinement of the crystal structure of scorodite. *Acta Cryst.*, B 31, 322-324, 3 tt, 1 f.
- LOTTI B. (1910) - Geologia della Toscana. *Mem. Descr. Carta Geol. d'It.*, 13, 454 pp., Roma.
- MENCHETTI S., SABELLI C., TROSTI-FERRONI R. (1984) - The structures of onoratoite, $Sb_8O_{11}Cl_2$ and $Sb_8O_{11}Cl_2 \cdot 6H_2O$. *Acta Cryst.*, C 40, 1506-1510, 2 tt, 3 ff.
- RONIS M., D'YVOIRE F. (1974) - Sur les arsénates de métaux trivalents. *Bull. Soc. Chim. France*, 20, 78-82, 8 tt, 1 f.
- SABELLI C. (1984) - I minerali delle Cetine di Cotorniano (SI): i solfati dimorfi jurbanite e rostite. *Per. Min.*, 53, 51-63, 2 tt., 4 ff.
- SABELLI C. (1985) - Uklonskovite, $NaMg(SO_4) \cdot F \cdot 2H_2O$: new mineralogical data and structure refinement. *Bull. Minéral.*, 108, 133-138, 3 tt, 3 ff.
- SABELLI C. (1985) - Refinement of the crystal structure of jurbanite, $Al(SO_4)(OH) \cdot 5H_2O$. *Z. Krist.* (in stampa).
- SABELLI C., BRIZZI G. (1984) - Alteration minerals of the Cetine marine, Tuscany, Italy. *Min. Record*, 15, 27-36, 1 t, 25 ff.

(ms. pres. il 30 ottobre 1985; ult. bozze il 15 gennaio 1986)