Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, 99 (1992) pagg. 43-77, fig. 22, tabb. 6

### M. FRANZINI (\*), N. PERCHIAZZI (\*\*)

# I MINERALI DELLE SCORIE FERRIFERE ETRUSCHE DI BARATTI (LIVORNO)

**Riassunto** — Vengono presentati dati chimici, cristallografici e morfologici per 42 distinte specie mineralogiche, principalmente cloruri, solfati e carbonati di piombo e/o rame, identificate nelle scorie ferrifere etrusche di Baratti. Alcune caratteristiche e ricorrenti sequenze paragenetiche sono spiegate in funzione della variazione di parametri chimici quali pH e attività del cloro nella soluzione di cristallizzazione. Dallo studio in diffrattometria di polveri, ottico ed in fluorescenza-X delle scorie metallurgiche, si deducono temperature di lavoro e provenienza del minerale trattato nei processi metallurgici.

Abstract — The minerals of the Etruscan iron slags of Baratti beach. 42 distinct mineralogical species, typically copper lead chlorides, sulphates, carbonates, were discovered in the Etruscan iron slags of Baratti beach, Piombino, Tuscany, Italy. The results of morphological, chemical and X-ray studies are presented for the various minerals. Some typical crystallization sequences involving, among other, lead (laurionite, paralaurionite...) and copper lead (diaboleite, cumengeite...) oxychlorides, are explained with the variation in the crystallization solution of chemical parameters such as pH and chlorine activity. On the basis of diffractometric, optical and X-ray fluorescence studies of the Etruscan iron slags, significant indications are drawn on the firing conditions and the provenience of the treated mineral.

Key words - Baratti, Etruscan iron slags, alteration minerals.

#### INTRODUZIONE

Il centro metallurgico di Populonia ebbe grande importanza nel contesto della civiltà etrusca, legata alla produzione ed al commercio dei metalli. Secondo MINTO (1954), Populonia nacque come porto

.

<sup>(\*)</sup> Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa, Via S. Maria 53, 56126 Pisa. C.N.R. Centro di Studio per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino.

<sup>(\*\*)</sup> Museo di Storia Naturale dell'Università di Pisa, Via Roma 103, 56011 Calci, Pisa.

per il commercio di rame e stagno estratti nel Campigliese, trasformandosi gradualmente in centro per la lavorazione dei minerali ferrosi estratti dalle ricche mineralizzazioni di Rio Marina quando, presumibilmente nel IV sec. a.C., il materiale combustibile cominciò a scarseggiare nell'isola d'Elba.

I resti delle lavorazioni metallurgiche occupano a tutt'oggi una vasta area collinare, all'incirca 0.2 Kmq, che si affaccia sul golfo di Baratti, dai poggi di Populonia al promontorio di Torre Nuova. Le scorie metallurgiche si rinvengono abbondanti anche lungo la spiaggia di Baratti.

L'azione dell'acqua di mare su scorie metallurgiche può dare origine ad una serie di interessanti minerali di alterazione, come accade ad esempio a Laurion, nell'Attica, dove all'interno delle scorie sono state rinvenute (REWITZER e HOCHLEITNER, 1989) 80 distinte specie mineralogiche; questa considerazione ci ha spinto ad esaminare le scorie presenti lungo la spiaggia di Baratti, che si sono rivelate in effetti ricche di rari ed interessanti minerali secondari di piombo e rame.

#### TECNICHE DI STUDIO

Punto di partenza dello studio è stata l'osservazione dei minerali al microscopio binoculare, per ottenere informazioni su dimensioni, abito, colore, lucentezza ed altre caratteristiche, nonché su associazioni e successioni di cristallizzazione.

Tutte le specie mineralogiche segnalate sono state identificate mediante diffrattogrammi di polvere; nei casi in cui lo spettro di polvere ottenuto presentava differenze significative rispetto alla letteratura o non era sufficiente a discriminare specie simili, lo studio è stato approfondito con tecniche adeguate, quali quelle di cristallo singolo, generalmente col metodo di Weissenberg, e analisi chimica qualitativa condotta in SEM/EDAX. Quest'ultimo apparato è stato inoltre adoperato per documentare le specie presenti in cristalli di piccole dimensioni. Uno studio morfologico, condotto mediante un goniometro ottico a due cerchi, è stato effettuato sui minerali presenti in cristalli di dimensioni sufficienti (intorno al mezzo millimetro) e con facce piane e riflettenti. I parametri di cella riportati per molte specie mineralogiche sono stati ottenuti dal raffinamento a minimi quadrati dei dati dello spettro di polvere. Infine sono state

Minerale	Formula	Frequenza
Anglesite	PbSO <sub>4</sub>	18
Aragonite	CaCO <sub>3</sub>	2
Argento	Ag	1
Atacamite	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	27
Azzurrite	Cu <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	20
Barite	BaSO <sub>4</sub>	1
Barstowite	Pb <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> (CO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O	15
Brochantite	Cu <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> )(OH) <sub>6</sub>	19
Calcite	CaCO <sub>3</sub>	4
Cerussite	PbCO <sub>3</sub>	13
Connellite	Cu <sub>19</sub> (SO <sub>4</sub> )Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>32</sub> ·3H <sub>2</sub> O	22
Cotunnite	PbCl <sub>2</sub>	4
Covellite	CuS	3
Cumengeite	Pb21Cu20Cl42(OH)40	13
Cuprite	Cu <sub>2</sub> O	15
Delafossite	CuFeO <sub>2</sub>	2
Diaboleite	Pb <sub>2</sub> CuCl <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub>	20
Ettringite	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> · 26H <sub>2</sub> O	1
Fiedlerite-2M	Pb <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (OH)F·H <sub>2</sub> O	11
Fiedlerite-1A	Pb <sub>3</sub> Cl <sub>4</sub> (OH)F · H <sub>2</sub> O	»
Fosgenite	Pb <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub>	32
Galena	PbS	1
Gerhardtite	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> (NO) <sub>3</sub>	1
Gesso	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	19
Goethite	FeO(OH)	_
Hydrocerussite	Pb <sub>3</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	8
Jarosite	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4)2</sub> (OH) <sub>6</sub>	7
Laurionite	PbCl(OH)	29
Leadhillite	Pb4(SO4)(CO3)2(OH)2	1
Litargirio	PbO	4
Malachite	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	20
Matlockite	PbClF	14
Nantokite	CuCl	4
Paralaurionite	PbCl(OH)	14
Paratacanite	Cu <sub>2</sub> Cl(OH) <sub>3</sub>	9
Penfieldite	Pb <sub>2</sub> (OH)Cl <sub>3</sub>	19
Piombo	Pb	11
Plumbojarosite	PbFe <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>12</sub>	8
Pseudoboleite	Pb <sub>5</sub> Cu <sub>4</sub> Cl <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O	1
Rame	Cu	4
Spangolite	$Cu_6Al(SO_4)(OH)_{12}Cl \cdot 3H_2O$	15
Woodwardite	$Cu_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$	6

TAB. 1 - Specie mineralogiche, e relative frequenze di ritrovamento, rinvenute nelle scorie ferrifere di Baratti.

effettuate analisi chimiche in microsonda elettronica di alcuni caratteristici idrossicloruri di piombo.

### I MINERALI PRESENTI

Sono stati esaminati 250 campioni di scorie, nei quali già mediante un'osservazione macroscopica è possibile individuare, nelle frequenti bollosità delle scorie, zone o puntini variamente e intensamente colorati che, osservati al microscopio binoculare, risultano essere masse cristalline, o più raramente cristalli ben formati, le cui dimensioni raggiungono solo in casi eccezionali i 2-3 mm.

	Contenenti Pb	Contenenti Cu	Contenenti Pb e Cu	Altri
Cloruri (161)	Laurionite Penfieldite Paralaurionite Matlockite Fiedlerite-2 <i>M</i> Fiedlerite-1 <i>A</i>	Atacamite Paratacamite Nantokite	Diaboleite Cumengeite Pseudoboleite	
Solfati (116)	Anglesite Plumbojarosite	Connellite Brochantite Spangolite Woodvardite		Gesso Jarosite Ettringite Barite
Carbonati (115)	Fosgenite Cerussite Hydrocerussite Barstowite Leadhillite	Malachite Azzurrite		Calcite Aragonite
Ossidi (21)	Litargirio	Cuprite Delafossite		Goethite
Elementi nativi (17)	Piombo	Rame		Argento
Solfuri (4)	Galena	Covellite		
Nitrati (1)				Gerhardtite

TAB. 2 - Inquadramento chimico dei minerali delle scorie ferrifere di Baratti.

Ogni bolla presente in ciascun frammento di scoria può contenere singole specie mineralogiche o, assai più raramente, associazioni di minerali diversi da quelle contenute in una bolla adiacente. Ogni cavità

46



Fig. 1 - Abiti cristallini della anglesite di Baratti.

in cui sia avvenuta cristallizzazione sembra quindi testimonianza di un evento particolare ed indipendente.

In Tab. 1 le specie mineralogiche identificate, complessivamente 42, sono riportate con la relativa formula chimica e la frequenza di ritrovamento osservata, mentre in Tab. 2 è presentato un inquadramento chimico delle specie presenti. Campioni rappresentativi di tutte le specie identificate sono stati depositati presso il Museo di Storia Naturale dell'Università di Pisa ed un'ampia documentazione fotografica a colori dei vari minerali è riportata da FRANZINI *et al.* (1992). I minerali identificati sono di seguito descritti in ordine alfabetico.

ANGLESITE. Si presenta in cristalli con abito abbastanza variabile

(Fig. 1) e colore da giallo ambrato a perfettamente incoloro. Comunemente in cristalli tabulari appiattiti su  $\{100\}$  ed allungati su [001]. Forme osservate c  $\{001\}$ , b  $\{010\}$ , a  $\{100\}$ , m  $\{210\}$ , o  $\{011\}$ , d  $\{101\}$ , y  $\{111\}$ , z  $\{211\}$ . L'anglesite è stata rinvenuta associata in due casi a diaboleite, ed in un caso a cuprite; in due casi è stata rinvenuta plumbojarosite cristallizzata su anglesite.

*ARAGONITE*. Forma cristalli prismatici a contorno esagonale con lucentezza vitrea, di colore bianco opaco o perfettamente trasparenti ed incolori. Non è associata ad altri minerali.

ARGENTO NATIVO. È stato rinvenuto in un unico campione come piccole lamine frammiste a laurionite. Il parametro di cella ottenuto per il minerale, cubico Fm3m, è a = 4.084 (1) Å.

ATACAMITE. Il più comune fra i minerali di rame delle scorie. Forma frequentemente cristalli lamellari, allungati su [001] e con terminazione a «punta». Altrettanto comunemente forma dei cristalli prismatici, tozzi, terminanti a «scalpello» (Fig. 2), con forte sviluppo



Fig. 2 - Abito cristallino della atacamite di Baratti.

delle {hk0}, quali *m* {110}, *s* {120} e *b* {010}. Le terminazioni a «scalpello» sono costituite da *e* {011} ben sviluppate. Il minerale è rombico, con parametri di cella a = 6.021(1), b = 9.091(2), c = 6.864(1)



Fig. 3 - Foto SEM di cerussite. La scala è riportata in figura.



Fig. 4 - Foto SEM di cristalli bipiramidali di cumengeite. La scala è riportata in figura.



Fig. 5 - Foto SEM di cristalli prismatici di diaboleite. La scala è riportata in figura.



Fig. 6 - Foto SEM di ettringite, in cristalli aciculari. La scala è riportata in figura.

Å. I cristalli hanno lucentezza vitrea e colore da verde smeraldo a verde bottiglia. L'atacamite è sempre accompagnata da goethite in patine o concrezioni rosse; è stata rinvenuta associata a cuprite (5 casi), paratacamite (4 casi), malachite (3 casi), azzurrite (2 casi), gesso (1 caso) e woodwardite (1 caso).

AZZURRITE. Comunemente in aggregati a rosetta di cristalli lamellari o in masse cristalline, con lucentezza vitrea e colore da blu intenso a celeste pallido. Quasi invariabilmente associata a malachite; altri minerali associati sono spangolite (4 casi), atacamite (2 casi), brochantite (1 caso) e paratacamite (1 caso). Non rara la formazione di «cordoncini» costituiti da predominante malachite frammista ad azzurrite.

*BARITE*. Osservata in un unico campione in piccoli cristalli tabulari bianchi, appiattiti su {001}, a contorno esagonale.

BARSTOWITE. Questo minerale, descritto per la prima volta incompiutamente da Mel'NIKOVA (1972) come «Unnamed (Pb, Cl, OH)», è stato completamente caratterizzato e denominato barstowite da STAN-LEY *et al.* (1991). Si presenta a Baratti in ciuffi di cristalli aciculari, allungati su [001], bianchi a lucentezza adamantina. Il minerale è monoclino con a=4.219(1), b=9.19(1), c=16.65(4) Å,  $\beta=90.94^{\circ}$  (8). È associato tipicamente a hydrocerussite, inoltre a diaboleite (4 casi), paralaurionite (2 casi), ed in un caso rispettivamente a cerussite, piombo nativo, pseudoboleite.

*BROCHANTITE*. Forma generalmente ciuffi di cristalli aciculari allungati su [001]; si presenta spesso anche in aggregati globulari microcristallini. La lucentezza è vitrea ed il colore è verde mela. Su brochantite cristallizza tipicamente la connellite; in due casi la brochantite è stata rinvenuta associata a cuprite o spangolite ed in un caso ad azzurrite o gesso.

*CALCITE*. In cristalli a lucentezza vitrea, incolori o di color bianco sporco. Non è associata ad altri minerali.

*CERUSSITE*. In cristalli incolori o di colore bianco-grigio ricchi di facce (Fig. 3). Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha mostrato la presenza del solo Pb come elemento con Z>10, in accordo con la chimica del minerale. Generalmente non associata ad altri minerali; in tre casi è stata trovata associata a fosgenite, in un caso a barstowite.

*CONNELLITE*. Forma aggregati radiali di cristalli aciculari allungati su [001]; raramente anche in forma di piccoli cristalli prismatici. La lucentezza è vitrea ed il colore variabile tra l'azzurro intenso e il verde; in alcuni campioni il colore passa gradualmente, nello stesso cristallo, dall'azzurro al verde al giallo. Le parti di tali cristalli colorate in verde e giallo sono amorfe. Cristallizza tipicamente su brochantite (8 casi), più raramente su woodwardite (2 casi); associata anche a spangolite (4 casi). Inoltre rame nativo (2 casi) e gesso (2 casi) sono stati rinvenuti cristallizzati su connellite.

*COTUNNITE*. Forma cristalli prismatici con facce stondate, con lucentezza adamantina, incolori o di colore bianco opaco. In un caso è stata rinvenuta associata a penfieldite, ed in un altro caso a matlockite; negli altri due ritrovamenti non è associata ad altri minerali.

COVELLITE. Si rinviene in piccolissime lamelle a contorno esagonale, di colore nero con riflessi bluastri, sempre associate a grandi cristalli di gesso. La covellite è esagonale, con parametri di cella a = 3.789(5), c = 16.35(2) Å.

CUMENGEITE. Forma microcristalli o piccolissimi cristalli bipiramidali (Fig. 4), con lucentezza vitrea e colore azzurro intenso. Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha mostrato la presenza dei soli Pb, Cu, Cl come elementi con Z>10, in accordo con quanto noto sul minerale. È stata osservata la cristallizzazione di cumengeite su laurionite (3 casi), fosgenite (2 casi), penfieldite (1 caso).

CUPRITE. In cristalli con abito estremamente variabile, da equante con  $\{100\}$ ,  $\{111\}$ ,  $\{110\}$ , a prismatico con  $\{100\}$  dominante. Il colore è rosso vivo. Associata in cinque casi ad atacamite, in due casi a gesso, brochantite ed in un solo caso ad anglesite o woodwardite.

*DELAFOSSITE*. Forma piccoli cristalli piramidali riuniti in aggregati globulari, con lucentezza submetallica e colore nero tendente al marrone. È stata rinvenuta cristallizzata su goethite mammellonare.

DIABOLEITE. Forma cristalli prismatici (Fig. 5), allungati su [001], trasparenti e di colore azzurro-blu. Il minerale è tetragonale, con parametri di cella a = 5.862(1), c = 5.498(1) Å. Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha mostrato la presenza dei soli Pb, Cu, Cl come elementi con Z>10, in accordo con la chimica del minerale. È stata rinvenuta associata a barstowite (4 casi) e anglesi-

te (2 casi); inoltre cristallizza su hydrocerussite (3 casi), paralaurionite (2 casi), laurionite (2 casi), fosgenite (1 caso).

*ETTRINGITE*. L'ettringite è stata ritrovata in un solo campione, in cristalli aciculari (Fig. 6) a lucentezza sericea, non associata ad altri minerali. Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha permesso di rilevare la presenza dei soli Ca, Al, S quali elementi con Z>10, in accordo con la chimica del minerale.

FIEDLERITE-2M e FIEDLERITE-1A. La fiedlerite è stata scoperta da vom RATH (1887) nelle scorie metallurgiche del Laurion, Grecia e identificata per la seconda volta in natura in questa località. La sua composizione chimica fu determinata da DE SCHULTEN (1905) come Pb<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Il minerale è descritto in DANA (1951) come monoclino, con gruppo spaziale  $P2_1/a$  e parametri di cella a = 16.62, b= 8.02, c = 7.2 Å,  $\beta = 102.12^{\circ}$ . Le differenze rilevate nel confronto fra lo spettro di polvere ottenuto ed i dati riportati in letteratura, e alcune peculiarità riscontrate negli spettri di cristallo singolo, quali «streaks» e estinzioni non di gruppo spaziale, indicavano che lo studio del minerale andava approfondito. La fiedlerite è stata pertanto oggetto di recenti studi cristallografici e chimici (MERLINO et al., 1991) che hanno permesso di accertare l'esistenza di due distinti politipi, denominati, seguendo le indicazioni di NICKEL e MANDARINO (1987), fiedlerite-2M e fiedlerite-1A; i due politipi coesistono all'interno dei singoli cristalli di «fiedlerite» di Laurion e di Baratti. Il gruppo spaziale ed i parametri di cella per i politipi monoclino e triclino sono rispettivamente:  $P2_1/a \mod a = 16.681$  (4), b = 8.043 (3), c = 7.281(2) Å,  $\beta = 102.56^{\circ}$  (4) e P1 con a = 8.574 (3), b = 8.045 (4), c =

	Matlockite	Laurionite	Laurionite Penfieldite		
	n = 2	n = 4	n = 3	n = 5	
Pb	79.27	83.15	78.41	76.17	
Cl	13.52	13.79	19.31	17.30	
F	7.24	0.07	0.09	2.10	
0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
н	n.d.	n.d.	n.d.	0.35	
tot.	100.03	97.01	97.81	95.92	

TAB. 3 - Dati chimici ottenuti in microsonda elettronica per alcuni idrossicloruri di piombo di Baratti. Viene indicato con n il numero delle misure analitiche mediate. Il contenuto in idrogeno del campione di fiedlerite, proveniente da Laurion, Grecia, è stato misurato su un campione di 2 milligrammi con un analizzatore microelementare Carlo Erba.



Fig. 7 - Abito cristallino della fiedlerite di Baratti (Fig. 7a) e di Laurion (Fig. 7b).

7.276 (2) Å  $\alpha = 89.96^{\circ}$  (4),  $\beta = 102.05^{\circ}$  (4),  $\gamma = 103.45^{\circ}$ . Le strutture cristalline dei due politipi sono state risolte e raffinate sino ad un fattore di accordo R = 0.061 per la fiedlerite-2*M* e R = 0.092 per la fiedlerite-1*A*. Nel suddetto lavoro sono descritte le relazioni OD dei due politipi e, sulla base dei dati strutturali e di nuovi dati chimici ottenuti in microsonda elettronica (Tab. 3), viene dimostrato

come la corretta formula chimica dei due politipi sia  $Pb_3Cl_4(OH)F.H_2O$ . La definizione dei due nuovi politipi e la revisione della formula chimica del minerale è stata approvata dalla competente commissione I.M.A..

La «fiedlerite» di Baratti si presenta normalmente in cristalli vitrei, trasparenti, molto appiattiti su [100] e allungati su [010], con facce stondate. Assai raramente forma (Fig. 7a) cristalli prismatici allungati su [010] con [h0l] ben sviluppate e riflettenti, terminati dalla [122]. Sono state osservate le seguenti forme, indicizzate nel sistema monoclino: c [001], a [100], d [301], e [601], n [310], p [111], t [122]. Nei due campioni provenienti da Laurion da noi studiati la fiedlerite si presenta (Fig. 7b) in cristalli ad abito più semplice, con a [100], d [301], p [111], t [122], ben sviluppate ed e [601] sottile ed allungata. Nelle scorie di Baratti normalmente non è associata ad altri minerali; in soli tre casi è stata rinvenuta con penfieldite. Nei due campioni di Laurion studiati è associata a fosgenite.

FOSGENITE. Il più comune fra i minerali di piombo delle scorie. Il minerale è tetragonale, con parametri di cella a = 8.152(2), c = 8.876(3) Å. Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha mostrato la presenza dei sooli Pb, Cl come elementi con Z>10. Forma comunemente cristalli prismatici allungati su [001], ricchi di facce (Figg. 8, 9). Frequenti anche cristalli ad abito quasi «cubico» (Fig. 9). Forme osservate: c [001], a [010], m [110], u [120], x [111], s [121]. La lucentezza dei cristalli è adamantina ed il colore varia dal bianco al giallo limone. È stata rinvenuta associata a laurionite (4 casi), cerussite (3 casi) e paralaurionite (1 caso). Cristallizza inoltre su penfieldite (2 casi) e laurionite (1 caso); su fosgenite sono state rinvenute cristallizzate cumengeite (2 casi) e diaboleite (1 caso).

GALENA. Rinvenuta in un unico campione in piccoli (0.3 mm) cristalli cubottaedrici.

*GERHARDTITE*. È stata rinvenuta in un solo campione, in cristalli tabulari, appiattiti su {001}, su cui presenta una perfetta sfaldatura, di colore azzurro-verde. Spettri di cristallo singolo Weissenberg hanno evidenziato la presenza subordinata del polimorfo monoclino nei cristalli esaminati. La gerhardtite è rombica, gruppo spaziale P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, con costanti di cella a = 5.584(1), b = 6.075(3), c = 13.83(1) Å.

GESSO. Forma per lo più cristalli tabulari appiattiti su {010} e allungati su [001], trasparenti, con lucentezza quasi vitrea. È stato rinvenuto cristallizzato su covellite (3 casi), plumbojarosite (3 casi), jarosite (2 casi), brochantite (1 caso), atacamite (1 caso). In due campioni è cristallizzato contemporaneamente a cuprite.

*GOETHITE*. È estremamente frequente nelle scorie, associata a quasi tutti i minerali presenti, come patine o concrezioni di colore da giallo-marrone a rosso intenso.

HYDROCERUSSITE. In forma di sottilissime lamine a contorno esagonale con lucentezza madreperlacea e colore bianco con caratteri-



Fig. 8 - Foto SEM di cristallo prismatico di fosgenite. La scala è riportata in figura.



Fig. 9 - Abiti cristallini della fosgenite di Baratti.

stiche iridescenze. Tipicamente associata a barstowite, in due casi è stata rinvenuta con litargirio; in tre casi si ha cristallizzazione di diaboleite su hydrocerussite. Il minerale è trigonale, con parametri di cella a = 5.238(1), c = 23.66(6) Å.

*JAROSITE*. Forma normalmente aggregati costituiti da piccolissimi cristalli tabulari color miele, a contorno esagonale, che ricordano tipicamente lo zucchero di canna. In due casi si osserva la sequenza di cristallizzazione jarosite-gesso.

LAURIONITE. Si tratta di uno dei due politipi naturali noti del composto PbCl(OH), descritta per la prima volta da Koechlin (1887) nelle scorie di Laurion, Grecia. Le relazioni politipiche fra i due minerali laurionite e paralaurionite sono state recentemente messe in evidenza, sulla base della teoria OD, da MERLINO *et al.* (1991). La laurionite si presenta in cristalli incolori e trasparenti, appiattiti su [100] e piuttosto allungati su [010], con [h0l] ben sviluppate terminate tipicamente da [812] e [211] (Fig. 10, 11, 12). Forme osservate: *a* [100], d [110], *k* [101], *n* [201], *o* [111], *q* [211], *p* [812]. I parametri di cella, ottenuti mediante raffinamento a minimi quadrati dello spettro di polvere sono risultati: *a* = 9.659(2), *b* = 3.995(1), *c* = 7.060(1) Å. Presenta delle caratteristiche striature a V su [100] e, diversamente dalla paralaurionite, è molto fragile.

I dati chimici del minerale, riportati in Tab. 3, mostrano come esso non contenga praticamente fluoro e come il rapporto Pb/Cl =1, in accordo con quanto noto sul minerale. È stata rinvenuta associata a fosgenite (4 casi) e ad argento nativo (1 caso). Cumengeite (3 casi), piombo nativo (2 casi), diaboleite (2 casi) e fosgenite (1 caso) sono stati rinvenuti cristallizzati su laurionite.

*LEADHILLITE*. Forma cristalli tabulari appiattiti su [001], su cui presenta una sfaldatura perfetta; il colore è bianco sporco e la lucentezza madreperlacea. In un campione è alterata in cerussite. I parametri della cella monoclina sono risultati a = 9.094(3), b = 20.79(1), c = 11.599(4) Å,  $\beta = 90.38^{\circ}$  (3).

*LITARGIRIO*. Forma patine micacee rossastre su pallini in fusione di Pb presenti nelle scorie. Il litargirio è tetragonale, con parametri di cella a = 3.969(1), c = 5.023(1) Å. In due casi è associato a hydrocerussite.

MALACHITE. Normalmente in masse microcristalline globulari od in incrostazioni. Più raramente in cristalli aciculari; frammista ad







Fig. 10 - Abiti cristallini della laurionite di Baratti.

I MINERALI DELLE SCORIE FERRIFERE ETRUSCHE DI BARATTI



Fig. 11 - Foto SEM di laurionite. La scala è riportata in figura.

azzurrite può dare dei «cordoncini» di colore verde chiaro. È tipicamente associata ad azzurrite. È stata rinvenuta anche associata ad atacamite (3 casi) o spangolite (3 casi).

*MATLOCKITE*. In cristalli lamellari, incolori e perfettamente trasparenti, appiattiti su {001}, e spesso riuniti in «rosette». È tetragonale, con parametri di cella a = 4.107(1), c = 7.227(3) Å. Dai dati chimici riportati in Tab. 3 è possibile ricalcolare la formula PbClF. Generalmente non è associata ad altri minerali. È stata ritrovata associata a cotunnite (1 caso) o penfieldite (1 caso).

NANTOKITE. Forma cristalli tetraedrici (Fig. 13), di colore verde mela, che in aria in poche ore si alterano in atacamite. Il parametro raffinato della cella cubica è risultato a = 5.414(1) Å.

PARALAURIONITE. È l'altro politipo naturale del PbCl(OH), scoperto da SMITH (1899) nelle scorie di Laurion, Grecia. Come già detto al riguardo della laurionite, le relazioni OD fra i due politipi sono state evidenziate e discusse da MERLINO *et al.* (1991). In tale lavoro, partendo dalla struttura della laurionite, risolta da VENETOPOULOS e RENTZEPERIS (1975), viene proposto, sulla base di considerazioni OD,



Fig. 12 - Foto SEM di laurionite. La scala è riportata in figura.



Fig. 13 - Foto SEM di cristallo tetraedrico di nantokite. La scala è riportata in figura.

un modello strutturale teorico per la paralaurionite, confermato sperimentalmente dal raffinamento strutturale condotto fino ad un fattore di accordo R = 0.062. La paralaurionite cristallizza nel sistema monoclino, gruppo spaziale C2/*m* con parametri di cella *a* = 10.865(4), *b* = 4.006(2), *c* = 7.233(4) Å,  $\beta$  = 117.24°(4). Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha mostrato la presenza dei soli Pb e Cl come elementi con Z>10, in accordo con la chimica del minerale.

Si presenta in cristalli trasparenti incolori, tabulari appiattiti su  $\{100\}$ , che talvolta presentano curvature elicoidali e striature, quasi linee di frattura, longitudinali. La paralaurionite si piega elasticamente se soggetta a sollecitazioni meccaniche, a differenza della laurionite che è invece fragile. Tutti i cristalli studiati mediante tecniche di cristallo singolo ai raggi-X sono risultati geminati su (100); in Fig. 14 è rappresentato un esempio di tale geminazione. Le forme osservate sono: c  $\{001\}$ , a  $\{100\}$ , m  $\{110\}$ , h  $\{\overline{2}01\}$ , k  $\{\overline{4}01\}$ , p  $\{111\}$ . È stata rinvenuta con barstowite (2 casi) e piombo nativo (2 casi); diaboleite (2 casi) e fosgenite (1 caso) sono stati rinvenuti cristallizzati su paralaurionite.

*PARATACAMITE*. In un solo campione forma cristalli distinti, di colore verde scuro; generalmente si rinviene in microcristalli di colore verde chiaro. In quattro casi è associata ad atacamite, in uno ad azzurrite.

*PENFIELDITE*. Forma prismi esagonali (Fig. 15) allungati su [001], talvolta fino a due mm di lunghezza. Frequentemente presenta striature longitudinali sulle facce di prisma. I cristalli sono trasparenti, incolori o di colore bianco opaco, con lucentezza adamantina. Dai dati chimici, riportati in Tab. 3 è possibile vedere che il fluoro è praticamente assente e che il rapporto Pb/Cl è 2.08/3, in accordo con la formula data per il minerale. È stata rinvenuta associata a fiedlerite (3 casi), fosgenite (2 casi), cotunnite (1 caso), cumengeite (1 caso) e matlockite (1 caso).

*PIOMBO NATIVO*. Forma tipicamente dendriti arborescenti o masserelle globulari, ed assai raramente cristalli ben formati (Fig. 16). La lucentezza è metallica ed il colore grigio. In due casi è stato rinvenuto cristallizzato su laurionite; associato in due casi a paralaurionite ed in un caso a barstowite. Il parametro raffinato della cella cubica è risultato: a = 4.946(1) Å.

PLUMBOJAROSITE. In cristalli ad abito romboedrico (Fig. 17) od

FRANZINI M. - PERCHIAZZI N.



Fig. 14 - Geminato di paralaurionite.



Fig. 15 - Cristallo prismatico esagonale di penfieldite. Foto SEM con scala riportata in figura.



Fig. 16 - Foto SEM di piombo nativo in cristalli; la scala è riportata in figura.



Fig. 17 - Cristalli ad abito romboedrico di plumbojarosite; foto SEM con scala riportata in figura.

in prismi esagonali allungati su [001] e terminati dal pinacoide basale. Il colore varia da marrone scuro a nero. Una analisi chimica qualitativa effettuata in SEM/EDAX ha mostrato la presenza dei soli Pb, Fe, S come elementi con Z>10, in accordo con la chimica del minerale. È stata rinvenuta cristallizzata su anglesite (2 casi); in tre casi il gesso cristallizza su plumbojarosite.

*PSEUDOBOLEITE*. È stata identificata in un unico campione come piccolissimi cristalli (intorno a 0.1 mm) di color blu-petrolio, con abito quasi «cubico» (Fig. 18). Identificata per mezzo di diffrattogramma di polvere, è stata poi oggetto di analisi SEM/EDAX, che hanno rivelato nei dieci cristalli esaminati in varie zone del campione, la presenza dei soli Pb, Cu, Cl e l'assenza di Ag, presente invece nella boleite. La pseudoboleite è associata a barstowite ed ad un minerale contenente bismuto ancora non identificato. La pseudoboleite in questa giacitura non cristallizza su boleite, come riportato invece per tutte le località di ritrovamento del minerale finora note.

ABDUL-SAMAD et al. (1981) hanno studiato la stabilità chimica di boleite e pseudoboleite in funzione dell'attività di cloro, rame, argento e del pH, ed i rapporti di tale specie con altri minerali secondari di piombo quali cotunnite, paralaurionite, mendipite e chloroxiphite. In Fig. 2 di tale lavoro è mostrato come termodinamicamente il campo di stabilità della pseudoboleite sia assai vasto, mentre quello della boleite sia estremamente ristretto e localizzato nel campo di stabilità dell'AgCl, per le attività scelte di rame ed argento. Come evidenziato dai suddetti autori, sulla base di sole considerazioni termodinamiche, risulta quindi impossibile giustificare l'esistenza della boleite. L'esistenza della boleite e la cristallizzazione di pseudoboleite su boleite viene spiegata da ABDUL-SAMAD et al. (1981) con l'esistenza di un campo di metastabilità della boleite che rende possibile la sua cristallizzazione e quindi la cristallizzazione della pseudoboleite, che sarebbe controllata cineticamente dalla presenza della boleite.

La cristallizzazione di sola pseudoboleite è spiegabile facendo riferimento alla Fig. 1 del suddetto studio, ipotizzando un pH dell'ambiente di cristallizzazione assai acido (tra 3 e 4), che non consentirebbe la cristallizzazione di cumengeite e diaboleite, una attività del rame compresa tra  $10^{-6}$  e  $10^{-8}$ , ed una assenza di argento, in accordo con la totale mancanza nelle scorie di minerali contenenti argento, se si eccettua un unico ritrovamento (su 250 campioni studiati) di argento nativo. RAME NATIVO. Presente tipicamente in masse dendritiche; in un campione forma cristalli ottaedrici. In forma dendritica è stato rinvenuto cristallizzato su connellite (2 casi) o woodwardite (2 casi). SPANGOLITE. Si presenta (Fig. 19) in piramidi trigonali, o in pira-



Fig. 18 - Foto SEM di pseudoboleite, in cristalli equanti, associata a cristalli allungati di barstowite.

midi «pseudoesagonali», costituite dalla compresenza delle piramidi trigonali diretta [1011] e inversa [0111]; i cristalli sono sempre terminati dal pinacoide basale. I parametri di cella, sono risultati a= 8.261(1), c = 14.365(4) Å. I cristalli hanno lucentezza vitrea ed il colore è variabile, tra il celeste e il verde smeraldo. È stata rinvenuta associata a connellite (4 casi), azzurrite (4 casi), malachite (3 casi) e brochantite (2 casi). In alcuni casi è stata osservata cristallizzazione contemporanea di connellite e spangolite.

WOODWARDITE. In aggregati globulari opalini di colore celeste. È stata rinvenuta associata a connellite (2 casi), ad atacamite (1 caso), a rame nativo (2 casi) e a cuprite (1 caso).

#### CONSIDERAZIONI GENETICHE

Per una più agevole comprensione dei meccanismi di formazione dei minerali di alterazione delle scorie, è conveniente fare riferimento alla Tab. 2, in cui è presentato un inquadramento di tipo chimico delle specie presenti. Per ogni classe è riportato fra parentesi il numero dei ritrovamenti nei campioni studiati. Si può notare come la classe di gran lunga più rappresentata sia quella dei cloruri, seguiti da solfati e carbonati, mentre le rimanenti classi sono assai meno abbondanti. Inoltre, la grandissima maggioranza delle specie mineralogiche contiene come cationi esclusivamente piombo e/o rame, e i minerali che non contengono tali cationi sono assai rari, con le ovvie eccezioni di goethite e gesso.

Risulta perciò chiaro che l'origine dei minerali è legata all'azione dell'acqua di mare, in cui cloro, solfato ed anidride carbonica sono abbondanti, sulle sferule di fusione di piombo e di rame presenti nelle scorie.

Ulteriori ed essenziali informazioni sui meccanismi di formazione dei minerali si possono ottenere dallo studio delle associazioni mineralogiche e dalle sequenze di cristallizzazione presenti nelle geodi. Come già detto, nella maggioranza delle geodi si ha però cristallizzazione di una sola specie mineralogica, ed assai raramente si osservano sequenze di cristallizzazione.

I meccanismi di formazione di alcuni interessanti minerali secondari di rame e piombo, rinvenuti anche nelle scorie di Baratti, sono stati oggetto di studio da parte di diversi autori. HUMPREYS *et al.* (1980), hanno studiato la stabilità ed i meccanismi di formazione di diaboleite e cumengeite, e degli idrossicloruri di piombo cotunnite e paralaurionite, in funzione del pH e dell'attività dell'anione cloro. ABDUL-SAMAD *et al.* (1981), riprendendo il suddetto studio presentano dati su stabilità e modalità di formazione di boleite e pseudoboleite. ABDUL-SAMAD *et al.* (1982), riportano campi di stabilità e modalità di formazione di diversi minerali secondari di piombo e rame, interpretando, sulla base dei risultati ottenuti, alcune sequenze paragenetiche riscontrate nelle zone di alterazione delle miniere Mammoth, S. Anthony e Tiger, in Arizona.

Tenendo conto di quanto detto, tenteremo di interpretare alcune caratteristiche e ricorrenti associazioni e sequenze di cristallizzazione, riportate in Tab. 4, riguardanti minerali secondari di Pb e di Pb e Cu, dandone ragione in funzione di alcuni semplici meccanismi, quali la progressiva variazione delle concentrazioni di elementi



Fig. 19 - Cristalli ad abito piramidale di spangolite; foto SEM con scala riportata in figura.

TAB. 4 - Sequenze di cristallizzazione osservate tra coppie di minerali: l'ordine di deposizione va, per ciascuna coppia, da sinistra a destra; fra parentesi è riportato il numero di volte in cui la sequenza è stata osservata.

(a)	(b)
Cotunnite - Matlockite (1)	Paralaurionite - Fosgenite (1)
Cotunnite - Penfieldite (1)	Penfieldite - Fosgenite (2)
Penfieldite - Fiedlerite (1)	
Penfieldite e fiedlerite cristallizzate	
contemporaneamente (2)	
(c)	(d)
Fosgenite - Diaboleite (1)	Fosgenite - Cumengeite (2)
Hydrocerussite - Diaboleite (3)	Laurionite - Cumengeite (3)
Laurionite - Diaboleite (2)	Penfieldite - Cumengeite (1)

nella soluzione di cristallizzazione. In Tab. 4 le sequenze osservate sono riunite in quattro gruppi, contrassegnati da lettere, riguardanti rispettivamente: (a) idrossicloruri di piombo, (b) idrossicloruri di piombo e fosgenite, (c) minerali di piombo e diaboleite, (d) minerali di piombo e cumengeite.

### Gruppo (a): Idrossicloruri di piombo

Nelle poche sequenze di cristallizzazione osservate riguardanti idrossicloruri di piombo, si può notare come le sequenze di cristallizzazione procedono invariabilmente da fasi più ricche in cloro a fasi meno ricche in cloro. La cristallizzazione contemporanea di penfieldite e fiedlerite risulta inoltre comprensibile, dato che i due minerali hanno contenuti in cloro assai vicini, 19,31% per la penfieldite e 17,30% per la fiedlerite.

Come mostrato in Fig. 20, la cotunnite può cristallizzare solo da



Fig. 20 - Campi di stabilità per alcuni idrossicloruri di piombo e di piombo e rame (tratta da HUMPHREYS *et al.*, 1980) in funzione di  $a_{Cl^-}$  e del pH a 298 K°. La linea a tratto più marcato che delimita le specie contenenti rame si riferisce ad una  $a_{Cu}^{2+}$  pari a  $10^{-6}$  mol. dm<sup>-3</sup>.

soluzioni caratterizzate da forte acidità (pH compreso circa tra 3 e 5.5) ed alta attività del cloro. La cotunnite di Baratti si presenta in cristalli prismatici con facce molto arrotondate; questo può essere spiegato con la instabilità del minerale rispetto all'ambiente chimico circostante in cui il pH sia in aumento. È da notare inoltre come una attività anche minima  $(10^{-8})$  di Cu<sup>2+</sup> renda possibile la formazione di diaboleite e cumengeite.

Queste successioni indicano quindi cristallizzazione in ambiente chiuso, da soluzioni acquose acide con alte concentrazioni di cloro e piombo e praticamente senza altri cationi od anioni, quali solfato o carbonato.

## Gruppo (b): idrossicloruri di piombo e fosgenite

La sequenza di cristallizzazione paralaurionite-fosgenite può essere spiegata facendo riferimento al lavoro di Abdul-Samad *et al.* (1982). In Fig. 21 sono riportati i campi di stabilità di alcuni minera-



Fig. 21 - Campi di stabilità per alcuni minerali secondari di piombo (tratta da Abdul-Samad *et al.*, 1982) in funzione del pH e dell' $a_{SO_4^{2-}}$ , calcolati per  $a_{H_2CO_3}=10^{-6.38}$  e  $a_{Cl}==10^{-2}$ .

li fra cui fosgenite e paralaurionite, in funzione dell'attività dello ione solfato e del pH, con l'attività dell' $H_2CO_3$  e del cloro fissate rispettivamente a  $10^{-6.38}$  e  $10^{-2}$ . Questo valore dell'attività dell' $H_2CO_3$  è il valore limite di stabilità della paralaurionite rispetto alla fosgenite; paralaurionite e fosgenite si formano infatti a basse attività dello ione solfato per attività di  $H_2CO_3$  rispettivamente minori o maggiori di detto valore limite.

Possiamo interpretare la formazione di fosgenite su paralaurionite (ed anche su penfieldite), come dovuta ad un apporto, anche molto modesto, di  $CO_2$  atmosferica nella soluzione di cristallizzazione, ancora una volta acida (pH compreso circa tra 4 e 5.8), e contenente praticamente solo cloro come anione e piombo come catione.

# Gruppo (c): minerali di piombo e diaboleite

Per spiegare la cristallizzazione di diaboleite su paralaurionite e laurionite, possiamo ancora fare riferimento alla Fig. 20.

È possibile vedere come la paralaurionite sia stabile in un intervallo di pH approssimativamente compreso tra 3 e 5, con alte attività del cloro, mentre la diaboleite in un intervallo di pH circa tra 5 e 8, sempre con alta attività del cloro. È quindi ipotizzabile che la cristallizzazione di diaboleite su paralaurionite sia avvenuta per un aumento del pH nella soluzione di cristallizzazione.

La presenza di paralaurionite e non di fosgenite ci segnala, ricordando quanto detto in precedenza, che la attività dell' $H_2CO_3$  deve essere minore di  $10^{-6.38}$ . La cristallizzazione deve quindi essere avvenuta in ambiente chiuso, con una alta attività del cloro e del piombo, una attività del rame intorno a  $10^{-7}$  e praticamente senza ione solfato e anidride carbonica.

Le considerazioni appena fatte valgono anche per la sequenza laurionite-diaboleite, ricordando le relazioni di politipismo fra laurionite e paralaurionite.

Possiamo interpretare la sequenza fosgenite-diaboleite come analoga alla precedente, ma con attività dell'H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nell'ambiente di cristallizzazione superiore al valore limite di  $10^{-6.38}$ . È anche possibile fissare un tetto per l'attività dell'H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in questa sequenza di cristallizzazione; infatti ABDUL-SAMAD *et al.* (1982) (vedi Fig. 22) hanno dimostrato che, quando l'attività dell'H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> è pari a  $10^{-4.84}$ , il campo di stabilità della diaboleite scompare cedendo il posto alla formazione di hydrocerussite. Questa sequenza, rispetto alla precedente, segnala quindi una maggiore concentrazione di anidride carbonica nella soluzione di cristallizzazione, con le altre variabili chimiche che si mantengono costanti rispetto alla sequenza precedente.

Sulla base di quanto detto, la sequenza di cristallizzazione hydrocerussite-diaboleite può essere spiegata ammettendo che all'inizio della cristallizzazione fosse presente una concentrazione anco-



Fig. 22 - Come Fig. 21, ma con a<sub>H2C03</sub>=10<sup>-4.84</sup>.

ra maggiore (> $10^{-4.84}$ ) di anidride carbonica. In tal modo si sarebbe avuta inizialmente formazione di hydrocerussite, sui cui la diaboleite sarebbe cristallizzata in seguito ad una diminuzione della concentrazione di anidride carbonica nella soluzione di cristallizzazione, soluzione con concentrazioni relativamente basse di solfato, e pH comunque mai inferiore a 5.5.

### Gruppo (d): minerali di piombo e cumengeite

La sequenza di cristallizzazione laurionite-cumengeite può essere spiegata sulla base del lavoro di HUMPREYS *et al.* (1980). In Fig. 20, già commentata al riguardo della sequenza laurionite-diaboleite, è riportata inoltre la variazione dei campi di stabilità di cumengeite e diaboleite, indicati in questo caso con linee tratteggiate per una attività dello ione  $Cu^{2+}=10^{-6}$ .

Si può notare come in queste condizioni il campo di stabilità della cumengeite si ampli notevolmente, e la sua cristallizzazione sia possibile, sempre per valori molto alti di attività del cloro, anche a pH estremamente acidi. Possiamo perciò interpretare la sequenza laurionite-cumengeite come analoga alla sequenza laurionitediaboleite, ma con una più alta attività del rame nella soluzione di cristallizzazione.

Analoghe considerazioni valgono per la sequenza penfielditecumengeite, supponendo che il campo di stabilità della penfieldite sia localizzato fra quello della cotunnite, più ricca in cloro, e della paralaurionite, meno ricca in cloro.

Le considerazioni fatte per la sequenza fosgenite-diaboleite valgono anche per la sequenza fosgenite-cumengeite, che segnala però una più alta attività dello ione cuprico nella soluzione di cristallizzazione.

# CONCLUSIONI

L'insieme dei minerali osservati, e delle sequenze di cristallizzazione appena commentate, indica che la cristallizzazione dei minerali di alterazione delle scorie avviene in ambiente chiuso ed inizia da soluzioni acide (pH circa 3), presumibilmente responsabili della lisciviazione, assai efficiente, del rame e del piombo, presenti come globuli metallici di fusione nelle scorie. A testimonianza dell'efficienza del processo di lisciviazione, tali metalli si rinvengono ricristallizzati allo stato nativo insieme ad altri minerali di alterazione. Dopo la formazione di minerali ricchi in cloro si ha una evoluzione delle soluzioni di cristallizzazione verso ambiente neutri con formazione di minerali progressivamente sempre più poveri in cloro; al cambiamento di pH è associata la cristallizzazione di cloruri di piombo e rame su minerali di piombo.

In ambiente acido si osserva la formazione di clorocarbonati, seguita talvolta dalla cristallizzazione di cloruri di ambiente neutro. Quest'ultimo fenomeno è interpretabile assumendo la penetrazione di acqua di mare, eventualmente mescolata ad acqua piovana, all'interno delle bolle delle scorie, seguita da una cristallizzazione in ambiente chiuso, con progressivo aumento del pH e diminuzione del tenore in cloro nella sequenza di cristallizzazione, da minerali di piombo ad alto tenore in cloro a minerali di piombo e rame a basso tenore in cloro.

#### LE SCORIE FERRIFERE

Sette campioni di scoria, scelti per rappresentare i diversi tipi distinguibili macroscopicamente, sono stati analizzati in fluorescenza X e in diffrattometria di polveri e studiati al microscopio in sezione sottile.

Data la concentrazione estremamente elevata in ferro delle scorie, i diffrattogrammi di polvere sono stati eseguiti utilizzando la radiazione FeK $\alpha$ , con LiF come standard interno e velocità del goniometro pari a  $1/2^{\circ}$  al minuto. In Tab. 5 sono riportate, per ogni

TAB. 5 - Composizione mineralogica delle scorie, volume di cella e contenuto in  $Ca_2SiO_4$  delle olivine presenti nei diversi campioni.

Scoria n.	Minerali presenti	Volume (A <sup>3</sup> )	% Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
1	fayalite, hedenbergite, wustite	312.5 (5)	4.0	
2	wustite, fayalite	307.9 (7)	0.3	
3	wustite, fayalite	307.5 (6)	0.0	
4	fayalite, hedenbergite	310.6 (7)	3.3	
5	fayalite, hedenbergite	310.7 (2)	3.4	
6	fayalite, hedenbergite	310.9 (8)	3.7	
7	fayalite, hedenbergite	311.8 (5)	4.7	

campione di scoria, la composizione mineralogica qualitativa ed il volume di cella dell'olivina presente. Da quest'ultimo dato possiamo vedere come l'olivina associata a wustite sia praticamente una fayalite pura, mentre le olivine associate ad hedenbergite presentino un volume di cella più grande.

Микнорарнуау & Lindsley (1983) hanno dimostrato che il volume di cella di una fayalite aumenta linearmente con il contenuto in calcio. Considerando il volume di cella delle olivine associate ad hedenbergite, possiamo vedere come la sua variazione sia piuttosto limitata ed assumere un valore medio rappresentativo pari a 311 A<sup>3</sup>, calcolando perciò per tale olivine un contenuto molare medio in Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> intorno al 4%.

Le analisi chimiche ottenute in fluorescenza X sono date in Tab.

6. Il Pb è stato trattato come elemento maggiore per l'alta percentuale riscontrata in due campioni. Dalle analisi chimiche si calcolano le composizioni normative, in percento in peso, date in Tab. 6. Per tutti i campioni gli alcali sono stati legati in molecole (K, Na)AlSiO<sub>4</sub>. Per i campioni 2 e 3, considerato che il tenore in calcio dell'olivina risulta praticamente nullo, il Ca è stato legato in molecole CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. Per gli altri campioni l'olivina è stata calcolata assumendo una composizione con

Scoria n.	1	2	3	4	5	6	7
Na <sub>2</sub> O	0.63	0.61	0.79	1.80	1.61	0.54	0.47
MgO	0.81	1.64	1.04	0.82	0.79	0.90	0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.02	4.99	6.07	2.63	2.60	1.96	1.60
SiO <sub>2</sub>	26.01	19.37	25.49	33.84	34.03	26.78	38.77
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.06	0.13	0.17	0.28	0.27	0.08	0.07
K <sub>2</sub> O	0.36	0.56	0.85	0.74	0.79	0.37	0.53
CaO	8.15	2.05	3.60	9.87	9.65	8.59	9.35
TiO <sub>2</sub>	0.08	0.23	0.23	0.15	0.14	0.08	0.07
MnO	2.00	0.37	0.09	1.35	1.34	1.91	1.79
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	59.86	70.03	61.67	42.96	42.61	58.74	46.46
Pb	0.020	0.026	0.003	5.56	6.17	0.053	0.181
tot.	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Cu(ppm)	3582	83	39	589	741	5291	1896
Composizioni n	ormative (%	6 in peso)					
olivina	30.8	48.5	65.5	45.0	48.5	30.8	36.7
hedenbergite	34.6	_	-	43.1	41.9	36.6	43.6
wustite	30.2	36.6	16.4	3.3	1.1	28.6	_
ferrosilite	_	-	_		_	15.6	
altri	4.4	14.9	18.1	8.6	8.5	4.0	4.1

TAB. 6 - Analisi chimica in fluorescenza-X delle scorie, e loro composizioni normative.

il 5% in atomi di Ca. Tutte le scorie hanno una composizione normativa esprimibile in termini di olivina, hedenbergite e wustite, ad eccezione della n. 7 nella quale un eccesso di silice porta a calcolare della ferrosilite.

In sezione sottile si osservano tre minerali principali:

— fayalite in cristalli idiomorfi di forma variabile da quasi isometrica a prismatica allungata. La fayalite presenta spesso bordi di alterazione rossastri ad alta birifrazione identificabili genericamente come iddingsite. — hedenbergite in plaghe, con evidente pleocroismo dal giallo chiaro al verde, che riempe gli spazi fra i cristalli di fayalite. Talvolta è evidente una cristallizzazione rapida, con formazione di aggregati «piumosi» di cristalli.

 — wustite in cristalli cubici, spesso riuniti a formare aggregati dendritici.

In alcuni campioni inoltre è possibile osservare in luce riflessa la presenza di sferule di fusione di piombo e rame; è presente rara calcite di neoformazione nelle bolle.

Al microscopio si distinguono tre gruppi di scorie: 1, 6, 7 a olivina, hedenbergite e wustite, con scarsa bollosità, olivina in grandi cristalli prismatici tozzi, wustite ben cristallizzata — 2, 3 a olivina e wustite, fortemente bollose — 4, 5 ad olivina ed hedenbergite a grana fine con rara wustite.

# CONCLUSIONI

L'insieme dei dati mineralogici e chimici fornisce indicazioni sulla provenienza del minerale e sulle condizioni di lavoro dei forni fusori.

Le scorie contengono Pb e Cu in quantità molto variabili; la presenza di Pb e Cu è compatibile con la provenienza dall'Isola d'Elba del minerale trattato a Populonia.

Per quanto riguarda la presenza di rame, è nota la presenza di calcopirite nelle miniere di Rio Marina, e le analisi dell'ematite di Rio Marina danno tenori medi nel tout-venant compresi tra 50 ed 80 ppm. Per il Pb non esistono dati di riferimento, tuttavia in alcuni cantieri di Rio Marina, soprattutto Falcacci, è nota la presenza di galena e blenda. Nelle scorie non si riscontra presenza di Zn, peraltro elemento volatile che viene perduto alle alte temperature del forno. I costituenti maggiori delle scorie oltre il ferro, cioè silice e calcio potrebbero provenire dall'impasto argilloso che rivestiva l'interno delle pareti dei forni.

Per quanto concerne le temperature di conduzione dei forni è innanzitutto noto che queste devono essere sufficientemente alte da facilitare la reazione fra CO e FeO od Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sopra i 1000°C) e sufficientemente basse da impedire la fusione del ferro che nel sistema Fe-C ha un minimo a 1170°C per 4% in C. I forni a riduzione diretta dell'Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in funzione nel 1800 e tuttora in alcune regioni africane lavorano a temperature massime dell'ordine di 1150°C realizzando condizioni di pastosità delle scorie e del ferro.

Le associazioni mineralogiche osservate possono essere inquadra-

te nei sistemi CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> (Bowen *et al.*, 1933) e FeO-SiO<sub>2</sub> (Bowen & SCHAIRER, 1932), in relazione ai quali è possibile dedurre per le scorie temperature di lavorazione intorno ai 1150°C, od in rari casi leggermente superiori a tale valore.

#### RINGRAZIAMENTI

Si ringraziano la prof. G. Vezzalini per aver eseguito le analisi in microsonda elettronica degli ossicloruri di piombo ed il prof. S. Marlino per gli utili consigli e la lettura critica del manoscritto.

#### BIBLIOGRAFIA

- ABDUL-SAMAD F., HUMPHREYS D.A., THOMAS J.H., WILLIAMS P.A. (1981) Chemical studies on the stabilities of boleite and pseudoboleite. *Miner. Mag.*, 44, 101-4.
- ABDUL-SAMAD F., THOMAS J.H., WILLIAMS P.A., BIDEAUX R.A., SYMES R.F. (1982) Mode of formation of some rare copper (II) and lead (II) minerals from acqueous solution, with particular reference to deposits at Tiger, Arizona. *Transition Met. Chem.*, **7**, 32-7.
- Bowen N.L. and Schairer J.F. (1932) The system FeO-SiO<sub>2</sub>. Amer. J. Sci., ser. 5, 24, 177-213.
- BOWEN N.L., SCHAIRER J.F. and POSNJAK E. (1933) The system CaO-FeO-SiO<sub>2</sub>. Amer. J. Sci., ser. 5, **26**, 233-84.
- FRANZINI M., PERCHIAZZI N., BARTOLI M.L. and CHIAPPINO L. (1992) Baratti, una nuova località mineralogoica simile al Laurion. *Riv. Mineral. It.*, **23**, 1-14, 67-75.
- HUMPHREYS D.A., THOMAS J.H., WILLIAMS P.A. (1980) The chemical stability of mendipite, diaboleite, chloroxiphite and cumengeite and their relationships to other secondary lead(II) minerals. *Miner. Mag.*, **43**, 901-4.
- KOECHLIN R. (1887) Uber phosgenite und ein muthmasslich neues Mineral vom Laurion. Ann. naturhist. Hofmuseums Wien, ser. II, **2**, 185-90.
- MEL'NIKOVA V.L. (1972) A lead oxychloride from the zone of the oxidation of the barytepolymetallic deposit of Kairakty, central Kazakhstan. *Izvest. Akad. Nauk. Kazakh. SSR*, Ser. Geol., n. 6, 82-6.
- MERLINO S., PASERO M., PERCHIAZZI N. (1991) OD-structures among lead hydroxychlorides: fiedlerite-1A - fiedlerite-2M and laurionite-paralaurionite. MOSPOQ '91 International Conference on Polytypes, Modulated Structures and Quasicrystals, Balatonszeplak, 1991.
- MINTO A. 1954) L'antica industria mineraria in Etruria ed il porto di Populonia. *Studi Etruschi*, Firenze, XXIII, 292-319.
- MUKHOPADHYAY D.K., LINDSLEY D.H. (1983) Phase relations in the join kirschsteinite (CaFeSiO<sub>4</sub>)-fayalite (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). Amer. Miner., **68**, 1089-94.
- NICKEL E.H., MANDARINO J.A. (1987) Procedures involving the IMA commission on new minerals and mineral names and guidelines on mineral nomenclature. *Amer. Miner.*, **72**, 1031-49.
- PALACHE C., BERMAN H. and FRONDEL C. (1951) Dana's system of mineralogy. Vol. II. 7th ed. New York, John Wiley and Sons, 1124 pp.

- VOM RATH G. (1887) Einige mineralogische und geologische Mittheilungen. Sitzungsber. Niederrhein. Gesell. Nature Bonn, **102**, 149-51.
- REWITZER C., HOCHLEITNER R. (1989) I minerali delle antiche scorie di Laurion, Grecia. *Riv. Min. Ital.*, Milano, 1, 21-38; 2, 83-100.

DE SCHULTEN M.A. (1905) - Sur la fiedlerite. Compt. Rend., 140, 315-16.

- SMITH G.F.H. (1899) On some lead minerals from Laurium, namely, laurionite, phosgenite, fiedlerite, and (new species) paralaurionite. *Miner. Mag.*, **12**, 102-10.
- STANLEY G.C., JONES G.C., HART A.D. (1991) Barstowite, 3PbCl<sub>2</sub>·PbCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, a new mineral from Bounds Cliff, St. Endellion, Cornwall. *Miner. Mag.* 55, 121-25.
- VENETOPOULOS C. CH., RENTZEPERIS P.J. (1975) The crystal structure of laurionite, Pb(OH)Cl. Z. Krist., 141, 246-59.

(ms.pres. il 1 settembre 1992; ult. bozze il 22 giugno 1993)