

M. BOSCARDIN (*), F. MARCHETTI (**), P. ORLANDI (***), A. ZORDAN (****)

LA GEARKSUTITE DELLA VALLE DEI MERCANTI (TORREBELVICINO, VICENZA)

Riassunto - Viene descritto il ritrovamento di campioni di gearksutite, $\text{CaAlF}_4(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$ nella miniera abbandonata «La Veneziana» a Torrebelvicino (Vicenza). Il minerale, che è stato segnalato anche in altre località italiane, viene caratterizzato mediante diffrattometria a raggi-X e spettrometria infrarossa ed i risultati vengono confrontati con quelli della località tipo.

Parole chiave - Gearksutite, miniera «La Veneziana», M.te Trisa, Torrebelvicino (VI).

Abstract - *The gearksutite from the Valle dei Mercanti (Torrebelvicino, Vicenza)*. Samples of gearksutite, $\text{CaAlF}_4(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$, have been found in the abandoned mine «La Veneziana» near Torrebelvicino (Vicenza) Italy. The mineral, that was already been identified in other Italian sites, has been characterized by X-ray diffractometry and IR spectrophotometric measurements. The results are compared with those of Ivigtut gearksutite.

Key words - Gearksutite, «La Veneziana mine», M.te Trisa, Torrebelvicino (VI), Italy.

PREMESSA

La gearksutite è un fluoruro basico idrato di calcio e alluminio di formula $\text{CaAlF}_4(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$, identificata per la prima volta da Hagemann nel 1868 (Dana, 1868) nel deposito di criolite di Ivigtut in Groenlandia. Alcuni anni più tardi Flight (1883) credette di identificare una nuova specie nello stesso giacimento e la chiamò evigtokite. Cross e Hillebrand (1885), descrivendo il secondo ritrovamento di gearksutite in natura ed il primo nel continente americano (Colorado), discreditarono la evigtokite di Flight dimostrando la sua identità con la gearksutite. La gearksutite ha annoverato in passato altri due nomi, in seguito discreditati: gearksite e paragearksutite; il primo introdotto da Grigoriev e Dolomanova (1951), il secondo da Smolyaninov e Isakov (1946). I due nomi decadde quando ci si accorse dell'identità di questi minerali con la gearksutite (Grigoriev e Dolomanova, 1959).

Non si tratta di un minerale molto raro; essa è stata infatti segnalata negli U.S.A in più località, quali: Wagon Wheel Gap (Larsen e Wells, 1916), e St. Peter's Dome, El Paso County, Colorado (Cross e Hillebrand, 1885), in Virginia, a circa metà strada tra Hot Springs e Warm Springs (Henderson, 1929) e Grand Reef mine, Graham Co., Arizona (Jones, 1980). È stata inoltre rinvenuta in

Tasmania, nella Cleveland Mine, Luina, (Birch e Pring, 1990) e a Gingin in Western Australia (Palache, 1951).

Altri ritrovamenti sono stati segnalati nel continente asiatico, in varie località dell'ex Unione Sovietica. Tra queste ricordiamo i giacimenti di fluorite di Kalangui (Soloviev e Levando, 1958) e di Dzhida (Korzhinskii *et al.*, 1960) nella Transbaikalia, il giacimento di fluorite di Voznesensk nel distretto di Primorsk (Zabinova *et al.*, 1986), il giacimento di siderite di Karasuk nei pressi di Tuva (Grigor'eva *et al.*, 1965) associata anche a tikhonenkovite (Khomyakov *et al.*, 1964) e Miask negli Urali. In Europa la gearksutite è stata pure rinvenuta in Norvegia nella regione di Oslo (Raade e Haug, 1980).

In Italia è stata segnalata gearksutite all'isola di Vulcano (Bernauer, 1941; Pichler, 1981), a Pereta (GR) (Brizzi e Meli, 1995) e nelle scorie metallurgiche etrusche di Madonna di Fucinaia (Campiglia M.ma, LI) (Perchiazzi *com. pers.*).

Nonostante questa diffusa presenza in varie parti del globo e la sua locale abbondanza in taluni giacimenti, la gearksutite è un minerale pochissimo conosciuto.

Alcuni autori ipotizzano per la gearksutite una classe di simmetria monoclina, tuttavia, non essendo mai stati rinvenuti cristalli singoli di dimensioni sufficienti per uno studio cristallografico a raggi-X, non è stato mai possibile confermare questa illazione né misurare i parametri della sua cella elementare.

La gearksutite rinvenuta in tutte le varie località si presenta in croste, masserelle o aggregati globulari bianchi di aspetto terroso e questa sua caratteristica è alla base del suo nome mineralogico. Solo recentemente, con l'aiuto del microscopio elettronico a scansione, è stato possibile osservare i minuti cristalli che costituiscono gli aggregati globulari. Questi cristalli, di aspetto tabulare-micaceo, hanno di solito dimensioni di $10 \times 10 \times 0.1 \mu\text{m}$.

GEARKSUTITE DELLA VALLE DEI MERCANTI

L'area compresa tra Schio e Recoaro Terme, nel Vicentino, è ben nota per la presenza di significative mineralizzazioni a solfuri misti (calcopirite, sfalerite e galena) che furono ampiamente coltivate sin dai tempi della «Serenissima» Repubblica di Venezia (Fabiani, 1930). Nelle numerose antiche gallerie e discariche

(*) Via D. Formica, 16 - 36100 Vicenza.

(**) Dip. Chimica e Chimica Industriale, Università di Pisa - Via Risorgimento, 35 - 56100 Pisa.

(***) Dip. Scienze della Terra, Università di Pisa - Via S. Maria, 53 - 56100 Pisa

(****) Via G. Pascoli, 22 - 36010 Cogollo del Cengio - Vicenza.

minerarie della zona sono state rinvenute interessanti e rare specie mineralogiche tra le quali ricorrono la dundasite, la ktenasite, la langite, la namuwite, la posnjakite e la ramsbeckite (Bertoldi *et al.*, 1984; Preite, 1986; Orlandi e Perchiazzi, 1989; Bertoldi e Boscardin, 1989). Il primo ritrovamento della gearsutite descritta in questa nota risale a circa venti anni fa, ma la scarsità dei campioni e la loro intima associazione ad altri minerali della matrice hanno reso difficile la caratterizzazione di questa specie.

GIACITURA E INQUADRAMENTO GEOLOGICO

La gearsutite è stata rinvenuta all'interno della galleria mineraria abbandonata denominata «La Veneziana» sul Monte Castrazano, già noto in passato come Monte Trisa, nella Valle dei Mercanti, comune di Torbelvicino (Vicenza). La mineralizzazione del Monte Castrazano è costituita principalmente da filoni di solfuri misti e barite compresi nelle vulcaniti triassiche più o meno deuterizzate (Giacomelli e Omenetto, 1969; Frizzo, 1980). Qui i minerali secondari più comuni (anglesite e cerussite) sono frequenti e ben cristallizzati e spesso accompagnati da specie più rare.

La gearsutite rappresenta l'ultima fase deposta; essa infatti risulta sempre di formazione posteriore, sia rispetto ai solfuri (galena, sfalerite, pirite e calcopirite) che ai minerali secondari, ossidi idrati di ferro compresi. Nei campioni esaminati il minerale risulta occasionalmente associato anche a linarite, brochantite, cuprite, langite, posnjakite, ramsbeckite, barite e quarzo.

CARATTERISTICHE CHIMICO-FISICHE

La gearsutite si presenta in forma di piccoli agglomerati globulari bianco-opaco friabilissimi e sfaldabili, del dia-

metro massimo di circa 0,5 mm, isolati, o più frequentemente raggruppati in diversi individui. I globuli presentano struttura interna raggiata derivante dall'aggregazione di minutissimi cristalli lamellari le cui terminazioni sono visibili a forti ingrandimenti sulla loro superficie (Fig.1). Il minerale è solubile a freddo, senza effervescenza, in acido cloridrico diluito 1:1.

Otticamente la gearsutite della Valle dei Mercanti è biassica negativa con indice di rifrazione medio inferiore a 1,46.

La composizione chimica della gearsutite, indipendentemente dalle diverse località di provenienza, è abbastanza definita e costante, sebbene i suoi aggregati microcristallini e pulverulenti siano spesso intimamente associati ad altre specie mineralogiche di difficile separazione. Henderson (1929) riporta diverse analisi dalle quali risultano per le gearsutite di Ivigtut, Colorado e Virginia contenuti costanti di fluoro e acqua:

	Groenlandia	Colorado	Virginia
F (peso %)	41,81	42,07	42,20
H ₂ O	15,03	15,46	15,52

I dati chimici relativi alla gearsutite del M.te Trisa sono di tipo solamente qualitativo. Una analisi EDS effettuata in microscopia elettronica a scansione ha rivelato la presenza di Ca, Al, O e F in rapporti molto vicini a quelli previsti dalla formula. L'estrema friabilità del materiale non ha consentito di eseguire un buon preparato per una analisi chimica quantitativa in microsonda.

Il diffrattogramma di polveri a raggi-X della gearsutite della Valle dei Mercanti, eseguito con camera Gandolfi di 114,6 mm di diametro e radiazione Cu-K_α, è risultato simile a quello delle gearsutite di altre località; in Tabella 1 sono state messe a confronto le distanze interplanari della gearsutite del M.te Trisa, di quella di Vulcano e di quella della località tipo, Ivigtut. Il diffratto-

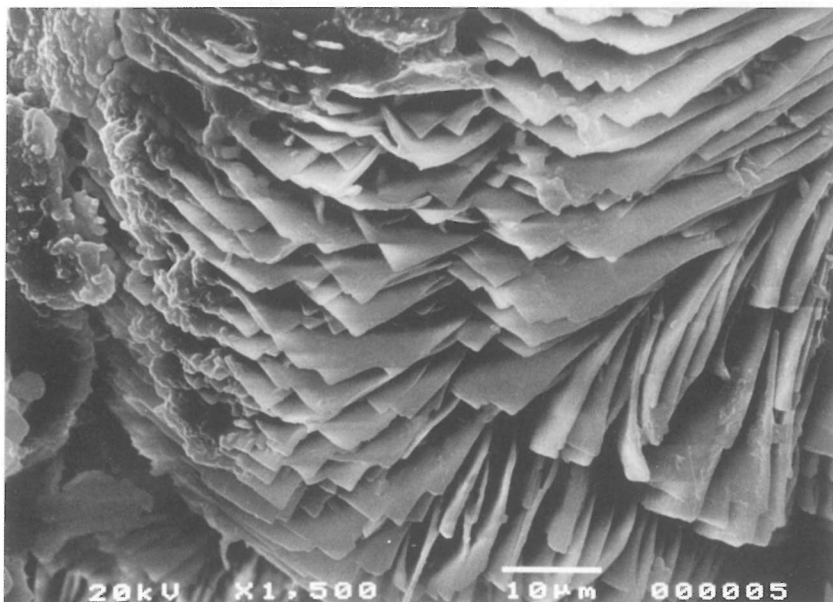


Fig. 1 - Gearsutite della valle dei Mercanti (VI); cristalli lamellari di circa 20 µm di lato. Particolare di aggregato globulare di circa 1/2 mm di diametro. Foto SEM.

gramma della gearsutite di Vulcano, che in precedenza non era mai stata caratterizzata con questa tecnica, è stato raccolto nelle stesse condizioni strumentali di quello vicentino. In altri diffrattogrammi registrati su campioni della stessa provenienza, oltre alle righe riportate in tabella sono state osservate anche le righe più intense del gesso.

Tab. 1 - Diffrattogrammi di raggi-X di tre campioni di gearsutite.

Valle dei Mercanti		Vulcano		Ivigtut	
<i>dd</i>	6,8				
<i>mf</i>	6,57	<i>d</i>	6,77	10	6,7
		<i>dd</i>	6,25		
<i>md</i>	5,24	<i>d</i>	5,24	20	5,24
<i>md</i>	4,93				
<i>mf</i>	4,59	<i>ff</i>	4,58	100	4,55
<i>dd</i>	3,806	<i>d</i>	3,81	10	3,78
<i>d</i>	3,561	<i>m</i>	3,55	30	3,53
<i>mf</i>	3,398	<i>m</i>	3,395		
				70	3,34
<i>mf</i>	3,323	<i>m</i>	3,319		
<i>mf</i>	3,182	<i>f</i>	3,178	80	3,15
<i>dd</i>	3,12				
<i>dd</i>	3,06				
<i>d</i>	2,709	<i>dd</i>	2,717	10	2,72
<i>d</i>	2,657	<i>d</i>	2,649	10	2,64
		<i>dd</i>	2,564		
<i>d</i>	2,502			5	2,46
<i>dd</i>	2,384			5	2,36
<i>m</i>	2,302	<i>mf</i>	2,294	80	2,28
<i>md</i>	2,26	<i>d</i>	2,26		
				10	2,24
<i>d</i>	2,228	<i>d</i>	2,223		
<i>md</i>	2,162	<i>mf</i>	2,163	60	2,15
<i>mf</i>	2,117	<i>md</i>	2,115	?	2,11
<i>m</i>	2,078	<i>mf</i>	2,08	40	2,07
		<i>dd</i>	2,008	5	2,01
<i>dd</i>	1,993	<i>dd</i>	1,976	5	1,971
<i>m</i>	1,939	<i>mf</i>	1,932	80	1,928
<i>m</i>	1,909	<i>m</i>	1,906	30	1,905
<i>dd</i>	1,854				
<i>m</i>	1,821	<i>md</i>	1,824	30	1,823
<i>m</i>	1,746	<i>m</i>	1,745	60	1,744

I tre diffrattogrammi sono in buon accordo tra loro. Riteniamo che le piccole differenze osservabili, come taluni sdoppiamenti ed alcune righe deboli in più nei due diffrattogrammi dei campioni italiani siano da imputarsi alla maggiore accuratezza nella raccolta dei nostri dati diffrattometrici piuttosto che a differenti caratteristiche strutturali tra i campioni. Esistono in letteratura numerosi altri diffrattogrammi, soprattutto di gearsutiti dell'ex Unione Sovietica molto più poveri di righe e probabilmente meno affidabili di quello riportato per la gearsutite di Ivigtut. Quello riportato in Tabella 1 è il migliore di una serie di diffrattogrammi eseguiti su diversi piccoli frammenti di gearsutite del vicentino, molti dei quali presentavano una bassa intensità di diffrazione e picchi piuttosto allargati, verosimilmente a causa di un basso grado di cristallinità, caratteristica quest'ultima piuttosto ricorrente nel minerale in esame.

SPETTRO INFRAROSSO

Gli spettri IR più dettagliati della gearsutite riportati in

letteratura sono quelli di Povarennykh e Lebedeva (1970) e di Suhner (1986) relativi a campioni provenienti da Ivigtut. Quelli riportati da Grigorieva *et al.* (1965) e da Zabinova (1986), per la gearsutite di Tuva e di Voznesensk rispettivamente, risultano poco chiari: il primo è quasi illeggibile, mentre il secondo appare poco risolto e manca dello sdoppiamento delle bande a circa 960-900 e 760-700 cm^{-1} .

Oltre a quello della gearsutite oggetto di questo lavoro sono stati registrati per confronto anche gli spettri IR di campioni dell'Isola di Vulcano e di Chaucellar mine, Boulder Co. Colorado. Gli spettri di entrambi questi ultimi appaiono molto simili a quello della gearsutite di Ivigtut. La differenza più rilevante è costituita per il campione di Vulcano da due bande aggiuntive a 1088 e a 1035 cm^{-1} dovute alla presenza di piccole quantità di gesso, come talora si osserva nei diffrattogrammi di polvere.

Nella Figura 2 vengono messi a confronto gli spettri di assorbimento IR dei due campioni di gearsutite italiana: quella di Vulcano, **B** e quella della Valle dei Mercanti, **A**. Lo spettro della prima può essere considerato, a parte la differenza su citata, l'equivalente di quello di Ivigtut. Come si può notare dalla figura, lo spettro del campione proveniente dalla galleria «La Veneziana», pur presentando un aspetto globalmente non dissimile da quello di **B**, mostra anche alcune significative differenze.

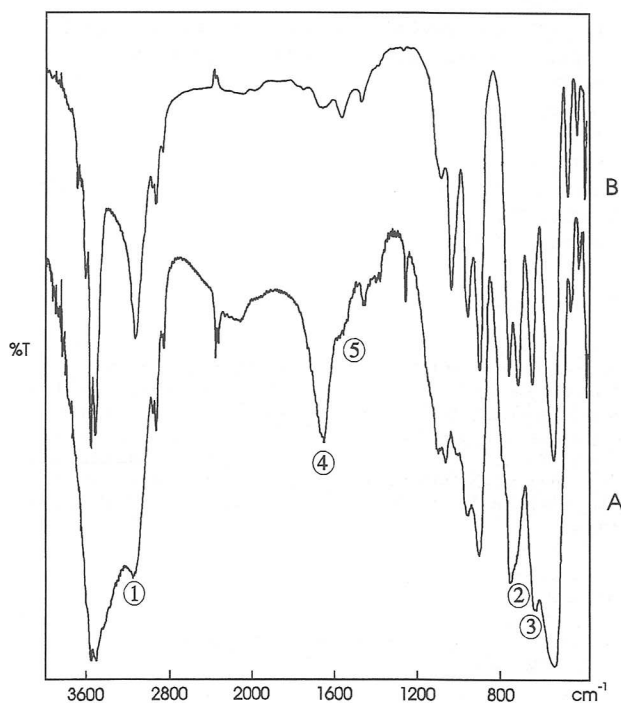


Fig. 2 - Spettri di assorbimento IR della gearsutite della valle dei Mercanti, **A** e dell'isola di Vulcano, **B** in pastiglia di KBr. I numeri cerchiati indicano le bande riferite nel testo.

Nel tracciato di **A** la banda, che nel campione di Ivigtut compare a 3116 e 3117 cm^{-1} , risulta nettamente meno evidenziata e spostata verso frequenze maggiori. (3133-

3152), (1). La banda a circa 700 cm⁻¹, che nel campione di Vulcano, come in quello di Iviglut, è nettamente sdoppiata, presenta nel campione A solo un flesso (2). Questa assenza di sdoppiamento è stata osservata in due dei tre campioni analizzati.

L'intensa banda tra 635 e 650 cm⁻¹ circa, riportata in letteratura per la gearksutite e da noi osservata nei campioni del Colorado e di Vulcano, appare invece solo accennata nel minerale della Valle dei Mercanti (3). Quest'ultimo, d'altra parte, esibisce un'evidente banda a 1652-1655 cm⁻¹ (4), banda che compare anche, ma assai più ridotta e a frequenze un po' più basse (circa 1635cm⁻¹) nella gearksutite delle altre due località. Inoltre, sia in questi ultimi spettri che in quello della gearksutite della Groenlandia, riportato da Povarennykh e Lebedeva (1970) è presente anche una distinta banda a circa 1560-1580 cm⁻¹ che si osserva solo come un flesso (5) nei campioni del vicentino.

Sulla base dei dati della letteratura, le differenze spettrali riscontrate, la particolare larghezza delle bande del campione A, e forse anche la variabilità osservata sui campioni della stessa provenienza, potrebbero dipendere da una diversa distribuzione dell'acqua nel minerale e/o dalla presenza di fasi inquinanti. Le caratteristiche fisiche di questo minerale, spesso di aspetto terroso e quasi pulverulento nascondono facilmente anche all'occhio più esperto l'eventuale presenza di altri materiali intimamente associati.

Gli spettri IR riportati sono stati registrati con spettrofotometro Perkin Elmer 1720 FTIR. I campioni sono stati compressi in pastiglie di KBr: 0,6 mg di campione A + 110 mg di KBr e 1,1 mg di campione B + 200 mg di KBr.

I campioni di gearksutite della Valle dei Mercanti sono stati depositati presso il Museo Civico «G. Zannato» di Montecchio Maggiore e presso il Museo di Storia Naturale e del Territorio dell'Università di Pisa.

RINGRAZIAMENTI

Ringraziamo gli amici Giorgio Bertoldi (Piovene Rocchette, Vicenza) per aver messo a disposizione alcuni campioni per lo studio; il dott. Vincenzo De Michele del Museo Civico di Storia Naturale di Milano, Kurt Folie (Merano) e Markus Sabor (Vienna) per l'aiuto nella raccolta di parte del materiale bibliografico; il dott. Andrea Castellin e il prof. Paolo Rodeghiero (Dipartimento di Scienze farmaceutiche dell'Università di Padova) per l'esecuzione di alcuni spettri IR e la Sig. Margherita De Pellegrin per la traduzione di alcuni articoli in lingua russa.

BIBLIOGRAFIA

Bernauer, F., 1941. Eine Gearksutite-Lagerstätte auf der Insel Vulcano. Z. dtsh. geol. Ges., 93 (10): 65-80.

- Bertoldi, G. e Boscardin, M., 1989. La ramsbeckite della Valle dei Mercanti (Torrebelvicino Vicenza). Riv. min. ital., 12 (3): 184-186.
- Bertoldi, G. Boscardin, M. e Mattioli, V., 1984. Interessante Mineralien aus dem vicentino, Italien. Lapis, 9 (2): 18-20.
- Birch, W.D. e Pring, A., 1990. A calcian ralsstonite-like mineral from the Cleveland Mine, Tasmania, Australia. Mineral. Mag., 54: 599-602.
- Brizzi, G. e Meli, R., 1995. La miniera antimonifera di Pereta con un cenno a quella solfo-cinabrifera di Zolfiere, in comune di Scansano (GR). Riv. min. ital., 18 (3): 217-238.
- Cross e Hillebrand, 1885. U.S. Geol. Survey. Bull., 20: 59.
- Dana, J.D., 1868. A system of Mineralogy, 5th ed.: 130.
- Fabiani, R., 1930. Le risorse del sottosuolo della provincia di Vicenza. Peronato, Vicenza.
- Flight, 1883. J. Chem. Soc., 43: 140.
- Frizzo, P., 1980. Le mineralizzazioni nel permo-trias della zona di Schio-Recoaro (Alpi Vicentine). L'industria Min., 1980 (1): 9-17.
- Giacomelli, F. e Omenetto, P., 1969-1970. Osservazioni preliminari sulle mineralizzazioni della zona di Schio-Recoaro (Alpi Vicentine). Atti e Mem. Acc. Patav. Sc. Lett. Arti, 82 (parte 2): 129-149.
- Grigor'eva, T.N. Kovaleva, L.T. e Mitropol'skij, A.S., 1965. The Tuva gearksutite. Trudy Inst. Geol. I Geofiz. (Akad. nauk. SSSR Sibirisk), 32: 56-60.
- Grigoriev, I.F. e Dolomanova, E.I., 1951. Trans. min. Mus. Acad. Sci. USSR., 10: 185-186; riferito da Spencer, J., 1958. Mineral. Mag., 31: 951-977.
- Grigoriev, I.F. e Dolomanova, E.I., 1959. On gearksutite. Trans. miner. Mus. Acad. Sci. USSR, 10: 185-186.
- Jones, R.W., 1980. The Grand Reef mine, Graham County, Arizona. Mineral. Rec., 11 (4): 219-225.
- Henderson, E.P., 1929. Gearksutite from Virginia. Amer. Mineralogist, 14: 281-285.
- Khomyakov, A.P. Stepanov, V.I. Moleva, V.A. e Pudovkina, Z.V., 1964. A new mineral, tikhonenkovite SrAlF₄(OH)H₂O. Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 156: 104-106.
- Korzhinskii, A.F., Vasil'ev, E.K. e Lebedeva, V.S., 1960. Phase composition of annealed gearksutite from the Dzhida deposit. Zap. Vsesoj. Mineral. Obsc. (Akad. Nauk. SSSR), 89: 669-681.
- Larsen, E.S. e Wells, R.C., 1916. Some minerals from the fluorite-barite vein near Wagon Wheel Gap, Colorado. Proc. natl. Acad. Sci., 2: 360-365.
- Orlandi, P. e Perchiazzi, N., 1989. Ramsbeckite, (Cu,Zn)₁₅(OH)₂₂(SO₄)₄6H₂O, a first occurrence for Italy from «La Veneziana» mine, Valle dei Mercanti Vicenza. Eur. J. Mineral., 1: 147-149.
- Palache, C., 1951. Dana's system of Mineralogy, 7th ed., vol. 2: 119.
- Pichler, H., 1981. Italienische Vulkan-Gebiete III. Lipari, Vulcano, Stromboli, Tyrrhenisches Meer. In: Sammlung Geologischer Führer, Borntraeger, Berlin-Stüttgart.
- Povarennykh, A.S. e Lebedeva, A.D., 1970. Infrared absorption spectra and microhardness of most important fluoroaluminates. Dopov. Akad. Nauk. Ukr. Rsr. ser. B, 32 (1): 31-34.
- Preite, D., 1986. Nuovi ed interessanti minerali nel Vicentino. Rin. min. ital., 9 (1): 46-48.
- Raade, G. e Haug, J., 1980. Rare fluorides from a soda granite in the Oslo Region, Norway. Mineral. Rec., 11 (2): 83-91.
- Smolyaninov e Isakov, 1946. Belyankin Jubilee vol., Acad. Sc. U.S.S.R.: 145.
- Soloviev, A.T. e Levando, E.P., 1958. Gearksutite from eastern Transbaikalia. C.R. Acad. Sc. U.S.S.R. 119: 158-160.
- Suhner, B., 1986. Infrarot-Spektren von Mineralien Band 2 Basel.
- Zabinova, T.A. Fin'ko, V.I. Basalaeva, I.V. e Samotoin, N.D., 1986. Crystal-chemical characteristics of gearksutite. Izv. Akad. Nauk