

ZINCOLIVENITE: PRIMA SEGNALEZIONE NEL VENETO

FEDERICO ZORZI^{****}, MATTEO BOSCARDIN^{*}, IVANO ROCCHETTI^{**}, PAOLO FERRETTI^{***}

^{*} Collaboratore Museo di Archeologia e Scienze Naturali "G. Zannato", Piazza Marconi, 17 - 36075 Montebelluna Maggiore (Venezia), Italia. E-mail: m.boscardin@tin.it e Associazione Amici del Museo Zannato, Piazza Marconi, 17 - 36075 Montebelluna Maggiore (Venezia), Italia

^{**} Collaboratore Museo di Archeologia e Scienze Naturali "G. Zannato", Piazza Marconi, 17 - 36075 Montebelluna Maggiore (Venezia), Italia. E-mail: ivanorocchetti@tiscali.it e Associazione Amici del Museo Zannato, Piazza Marconi, 17 - 36075 Montebelluna Maggiore (Venezia) Italia

^{***} MUSE - Museo delle Scienze di Trento, Corso del Lavoro e della Scienza, 3 - 38122 Trento, Italia

^{****} Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova, Via Gradenigo, 6 - 35131 Padova, Italia

Key words: Zincolivenite, Monte Cengio, Passo Manfron, Torrelbivico, Venezia, Northern Italy

RIASSUNTO

Viene segnalata per la prima volta in Veneto la presenza di zincolivenite nella località di "P.so Manfron-M.te Cengio" nel comune di Torrelbivico (VI), già nota per le sue mineralizzazioni. Trattandosi di un termine intermedio tra olivenite e adamite, per una sicura identificazione è stata necessaria un'approfondita caratterizzazione tramite analisi chimiche EDS al SEM, analisi diffrattometrica XRD, analisi in spettrometria Raman e FTIR. Si tratta della quarta segnalazione italiana per questa poco comune specie mineralogica.

ABSTRACT

It is reported for the first time in Veneto the occurrence of zincolivenite in the area of "P.so Manfron-M.te Cengio" near Torrelbivico (VI), already known for its mineralization. Being an intermediate term between olivenite and adamite, for a sure identification it was necessary an in-depth characterization through EDS chemical analysis at SEM, XRD diffractometric analysis, Raman and FTIR spectrometry analysis. It is the fourth Italian occurrence for this uncommon mineralogical species.

INTRODUZIONE

Il territorio vicentino, pur nella sua relativamente modesta estensione (circa 2700 km²), annovera la presenza di un notevole numero di specie mineralogiche; BOSCARDIN *et al.* (2011) ne hanno censite ben 239; successivamente se ne sono aggiunte diverse altre, identificate e descritte negli anni seguenti; si tratta di: descloizite e mottramite (PERUGINI *et al.*, 2011), fassinaite (BINDI *et al.*, 2011; ZORDAN *et al.*, 2012), alumoidrocalcite (DALEFFE *et al.*, 2012), scotlandite (ROCCHETTI *et al.*, 2012), corkite e lanarkite (BOSCARDIN *et al.*, 2013), minholite e osakaite (ORLANDI, 2013), mattheddleite (BOSCARDIN *et al.*, 2014; BOSCARDIN *et al.*, 2015), zaccagnaite-3R (ZORZI & BOSCARDIN, 2014); PEGORARO (2014) ha identificato inoltre: argento, arsenico, calcantite, caledonite, cianotrichite, dypingite, idrocerussite, osarizawaite, piombo, romanèchite, segnitite, zincrosasite; è in corso di stampa, su questa stessa rivista, la segnalazione del secondo rinvenimento mondiale di marklite (ROCCHETTI *et al.*, 2018). Il numero totale raggiunge quindi ad oggi il ragguardevole numero di 264 fasi mineralogiche, considerando anche la presente segnalazione di zincolivenite.

Il notevole progresso delle tecniche identificative, ma anche la proficua collaborazione e la sempre maggiore disponibilità di accesso ai laboratori di istituzioni universitarie e museali dotate di strumentazioni adeguate, consentono attualmente di ottenere risultati sempre più apprezzabili ed interessanti.

La zincolivenite è segnalata in almeno 64 località mon-

diali (MINDAT.org) e tra queste, solamente tre risultano italiane, distribuite tra le regioni Friuli Venezia Giulia (una località) e Trentino Alto Adige (due località). La prima di queste (Creta di Timau) è stata descritta da BORTOLOZZI *et al.* (2015), le altre due, Miniera di Tingherla (Frassilongo - Roveda) e Rio Ricet o Menegol (Vignola - Falesina), rispettivamente da GASPARETTO *et al.* (2014) e da FERRETTI *et al.* (2018).

RINVENIMENTO E STUDIO DEL MATERIALE

Nel corso del recente riordino di parte del materiale, raccolto negli anni passati durante escursioni mineralogiche e depositato nella personale "cantina magazzino" di uno degli autori (M.B.), sono emersi campioni reperiti durante una escursione effettuata il 14-04-1996 (debitamente documentata nel registro delle uscite mineralogiche) nella località indicata in BOSCARDIN *et al.* (2011) come "M.te Cengio, P.so Manfron" in comune di Torrelbivico. La località è stata indagata e descritta principalmente da SACCARDO (1994 e 1995) e da SACCARDO *et al.* (2002).

Tra i campioni raccolti nella escursione sopra indicata vi erano alcuni romboedri di sfaldatura, più che centimetrici, costituiti da calcite spatica, grigio opaca, con in superficie diffuse incrostazioni di vario colore.

Due tipologie di questo materiale, individuate dalle sigle che seguono, sono state sottoposte ad un preliminare esame con tecnica micro RAMAN e sono state identificate

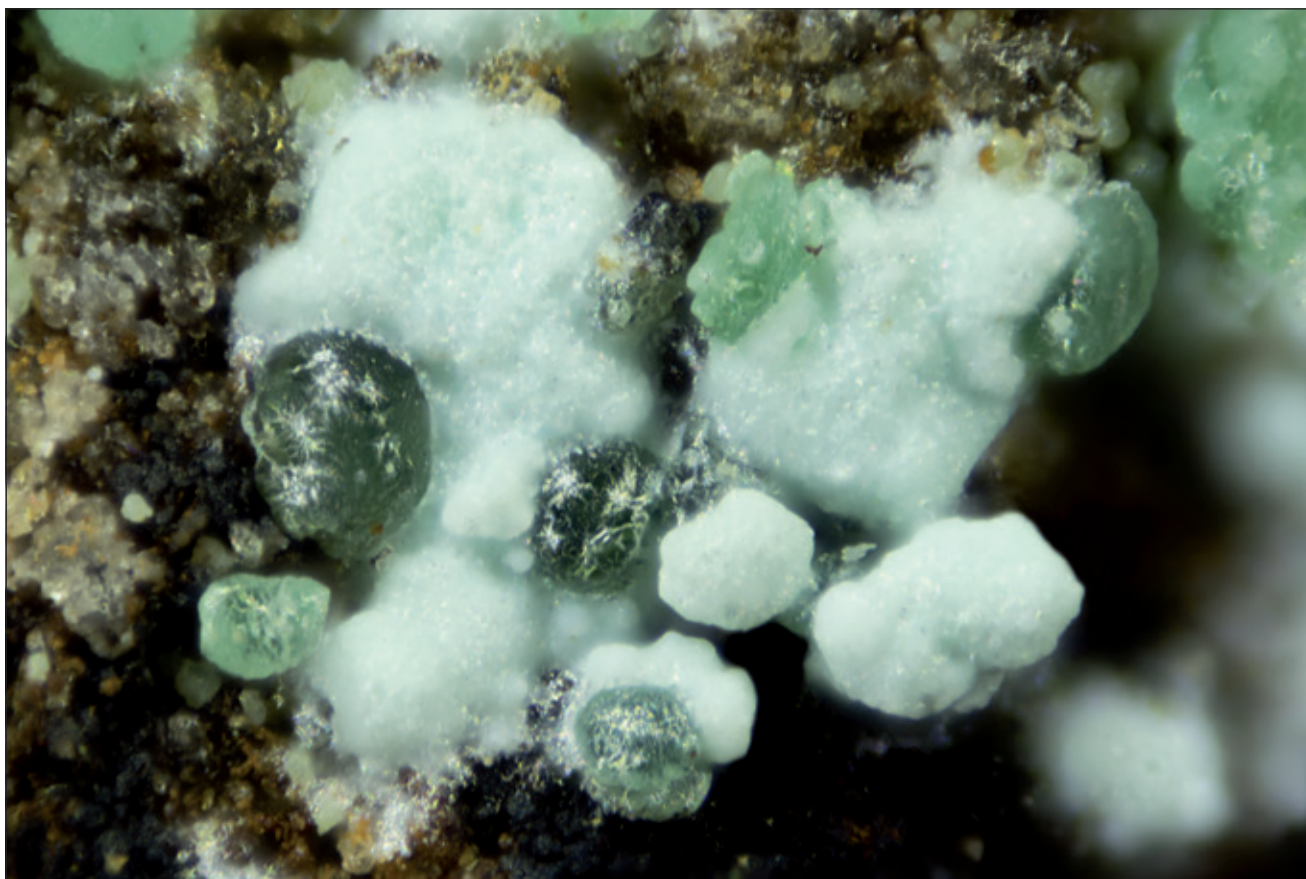


Fig. 1 - Zincolivenite globulare verde con auricalcite bianca, M.te Cengio, P.so Manfron, Torrebelficino; dimensione base della foto 3 mm. Coll. MCZ 4131. Foto I. Rocchetti.

per confronto con il Database online RRUFF (RRUFF.info):

MB755A = aggregati fibrosi sericei da bianchi a verde azzurrini, sono risultati essere auricalcite, in buon accordo con lo spettro R050297 del database RRUFF.

MB755B = aggregati cristallini tondeggianti, verde oliva, vitrei, associati a masserelle bianche micro cristalline di auricalcite (foto in fig.1), che sono risultati corrispondere

a zincolivenite (fig. 2) $[\text{CuZn}(\text{AsO}_4)(\text{OH})]$, in ottimo accordo con lo spettro R050583 del database RRUFF.

Considerato interessante il risultato per quest'ultimo campione, si imponevano ulteriori indagini. La spettroscopia FTIR risulta particolarmente utile nel discriminare questa specie da altre simili. Secondo CHUKANOV *et al.* (2007) una caratteristica distintiva dello spettro FTIR della zincolivenite, rispetto ai termini intermedi

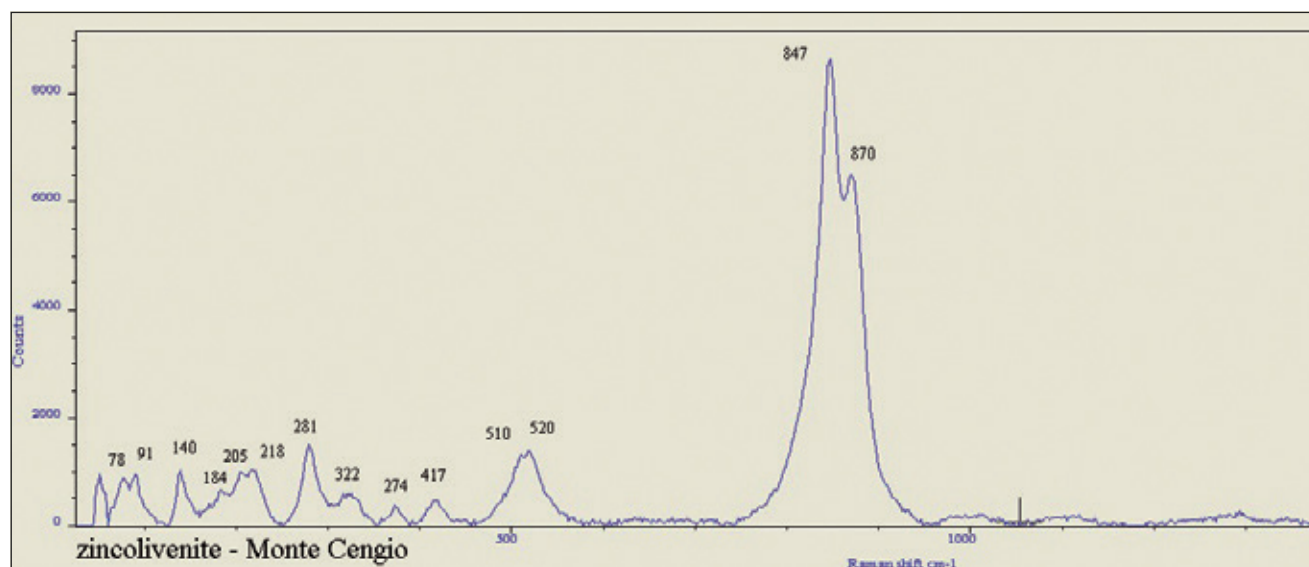
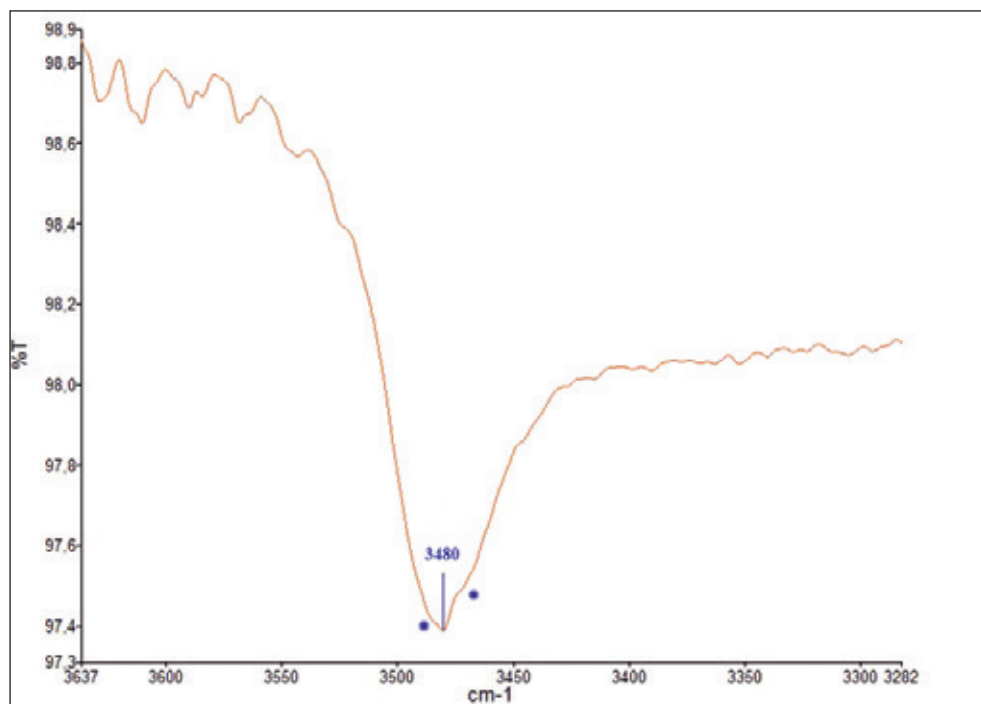


Fig. 2 - Spettro Raman della zincolivenite del Monte Cengio, ottenuto con spettrometro ANDOR 303 equipaggiato con camera CCD iDus DV420A e laser a stato solido 532 nm della OXXIUS.

Fig. 3 - Spettro IR della zincolivenite del Monte Cengio ottenuto con Perkin Elmer Spectrum2 equipaggiato con UATR. La zona di emissione dello ione OH⁻ presenta il picco principale a 3480 cm⁻¹. Lo strumento rileva anche due flessi indicati con gli asterischi a 3485 e 3472 cm⁻¹.



delle serie isomorfe olivenite-zincolivenite e zincolivenite-adamite, sta nella posizione del singolo picco della vibrazione di stretching dell'O-H (CuCuZnOH) che cade tra 3470 e 3480 cm⁻¹. Per l'olivenite il picco dell'O-H (CuCuCuOH) cade tra 3420 e 3430 cm⁻¹ e per l'adamite (CuZnZnOH) cade tra 3530 - 3540 cm⁻¹. Nel nostro campione il segnale distintivo della presenza dello ione OH⁻ è centrato su 3480 cm⁻¹ (fig. 3) in linea con l'attribuzione alla specie zincolivenite.

Ripetuti esami SEM-EDS (eseguiti in basso vuoto con strumento Zeiss Evo 40 XVP del MUSE - Museo delle Scienze di Trento) hanno confermato la presenza di tutti gli elementi costitutivi della specie ipotizzata (fig. 4 A e B); in particolare Cu, Zn, As, O con assenza di P e solo limitate quantità di Fe (0,14 % in peso) e Ca

(0,17 % in peso); il rapporto Cu/Zn = 0,899 è in buon accordo col valore di 0.91 riportato da CHUKANOV *et al.* (2007).

L'analisi in diffrazione a raggi X a cristallo singolo (eseguita con diffrattometro Rigaku-Oxford-Diffraction Supernova equipaggiato con il detector Dectris Pilatus 200k e un tubo al Mo) ha messo in evidenza la natura policristallina dell'aggregato sferico analizzato. Si sono infatti prodotti cerchi di diffrazione da polveri (fig. 5) elaborati poi nel diffrattogramma riportato in fig. 6. Il profilo di diffrazione misurato (in nero) risulta in buon accordo con il profilo calcolato (in rosso) della struttura della zincolivenite riportata in CHUKANOV *et al.* (2007). I parametri di cella determinati con il programma High Score Plus tramite un Pawley Fit

minerale	campione analizzato	zincolivenite	adamite	olivenite(*)	termine intermedio
referimento		Chukanov, 2007	Hawthorne, 1976	Bums and Hawthorne, 1995	Toman, 1978
formula		CuZn(AsO ₄)OH	Zn ₂ (AsO ₄)OH	Cu ₂ (AsO ₄)OH	(Cu _{0.42} Zn _{0.58}) ₂ AsO ₄ (OH)
parametri di cella					
a (Å)	8.56(1)	8.584	8.304(2)	8.5894(2)	8.50(2)
b (Å)	8.44(1)	8.529	8.530(2)	8.2076(2)	8.52(2)
c (Å)	5.96(1)	5.9696	6.047(1)	5.9286(2)	5.99(1)
V _{cella} (Å ³)	431(1)	437.05	428.3	417.96	433.8

Tab. 1 - Parametri di cella del campione in esame a confronto con dati riportati in letteratura, tutti espressi secondo una cella del gruppo spaziale Pnnm. La cella dell'olivenite è espressa secondo il gruppo spaziale Pnnm per confrontarla con gli altri termini, ma il gruppo spaziale corretto è P2₁/n. L'olivenite passa al gruppo spaziale Pnnm quando la sostituzione del rame da parte dello zinco supera il 20% mol (Toman, 1978).

composizione mol % olivenite	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V _{cella} (Å ³)
100	8.630(8)	8.241(7)	5.942(5)	422.6
97	8.631 (9)	8.260 (9)	5.945 (6)	423.8
93	8.627 (6)	8.267 (8)	5.948 (7)	424.2
87	8.631 (9)	8.311 (8)	5.963 (6)	427.7
83	8.617 (7)	8.326 (8)	5.964 (9)	427.9
75	8.608 (8)	8.367 (7)	5.961 (10)	429.3
63	8.592 (9)	8.446 (9)	5.977 (8)	433.7
50	8.560 (8)	8.489 (8)	5.993 (7)	435.5
36	8.513 (8)	8.510 (7)	6.007 (8)	435.2
22	8.438 (6)	8.515 (7)	6.020 (6)	432.5
10	8.370 (7)	8.520 (7)	6.040 (8)	430.7
0	8.320 (8)	8.525 (8)	6.055 (7)	429.5

Tab. 2 - Parametri di cella di campioni di sintesi appartenenti alla soluzione solida olivenite-adamite, da Toman (1978). Sono evidenziati in rosso i parametri più vicini a quelli della cella del campione analizzato (vedi tabella 1).

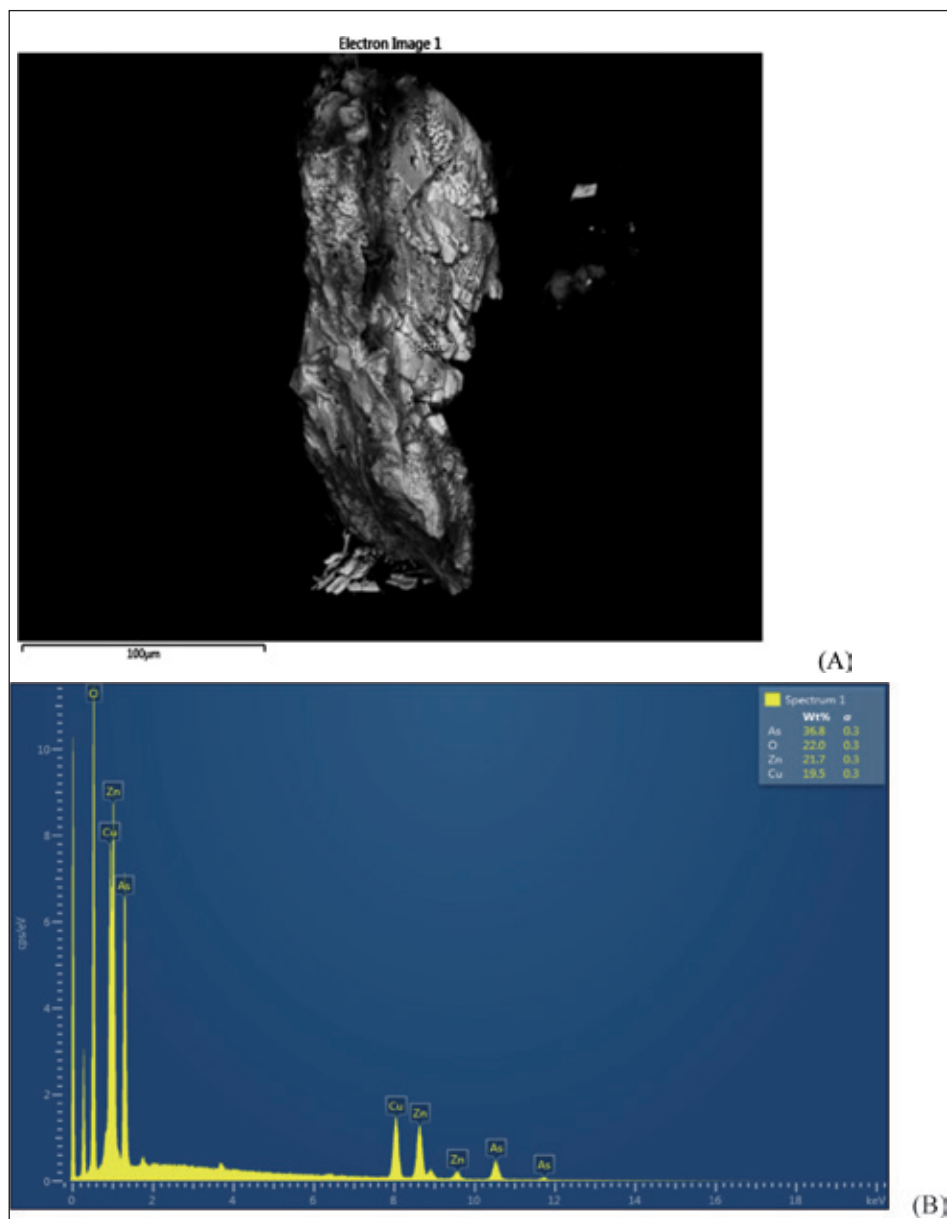


Fig. 4 - Immagine SEM (A) e spettro EDS (B) del campione analizzato di zincolivenite del Monte Cengio.

(PAWLEY, 1981) sono stati messi a confronto, in tabella 1, con i parametri di cella riportati in letteratura della zincolivenite, della adamite, della olivenite e di un termine intermedio riportato in TOMAN (1978), attribuibile anch'esso a zincolivenite secondo la definizione della specie descritta da Chukanov. Secondo TOMAN (1978), sulla base delle analisi di campioni sintetici (vedi tabella 2), esiste una serie continua tra adamite e olivenite. Dalla tabella 2 si può notare la variazione non lineare dei parametri di cella (in particolare il volume) rispetto alla composizione. Inoltre le celle determinate dai vari autori su termini composizionali analoghi (tabella 1 e 2) presentano una variabilità non trascurabile. L'errore sui lati di cella del campione in esame è abbastanza elevato a causa della bassa risoluzione che si ottiene dall'analisi di campioni policristallini con lo strumento Supernova. Tenendo conto di queste considerazioni, possiamo affermare che i parametri di cella del campione in esame siano in

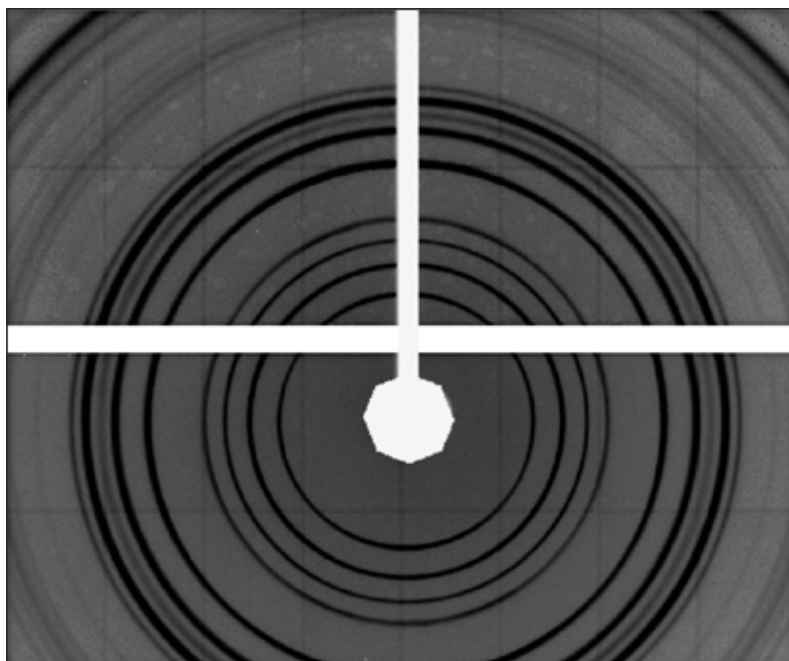


Fig. 5 - Cerchi di diffrazione ottenuti sul rilevatore ad area Dectris Pilatus del diffrattometro a cristallo singolo.

linea con i termini intermedi della serie adamite-olivine, in particolare quelli compresi tra il 50% e il 75% di olivine espressa in frazione molare (valori in rosso in tabella 2). Secondo CHUKANOV *et al.* (2007) l'intervallo composizionale della zincolivine è compreso tra $(\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.75})_2\text{AsO}_4(\text{OH})$ e $(\text{Cu}_{0.75}\text{Zn}_{0.25})_2\text{AsO}_4(\text{OH})$,

un intervallo molto ampio che corrisponde ad una altrettanto ampia variazione dei parametri di cella. Il campione in esame cade dunque all'interno dell'intervallo composizionale e strutturale della zincolivine confermando l'attribuzione ottenuta tramite spettroscopia Raman e spettroscopia FTIR.

Il campione di zincolivine studiato e qui descritto è stato depositato presso la collezione mineralogica del Museo di Archeologia e Scienze Naturali "G. Zannato" di Montecchio Maggiore (inventario n 4131).

Gli autori intendono dedicare questo lavoro alla memoria dell'amico dott. Giovanni Dentilli, prematuramente scomparso il 31 Agosto 2017: con la sua accurata e competente dedizione egli ha contribuito alla identificazione e catalogazione dei campioni vicentini della collezione mineralogica del Museo Civico "G. Zannato".

RINGRAZIAMENTI

Un ringraziamento particolare va al prof. Fabrizio Nestola, direttore del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, per l'esecuzione dell'analisi in diffrazione a raggi X sul campione di zincolivine.

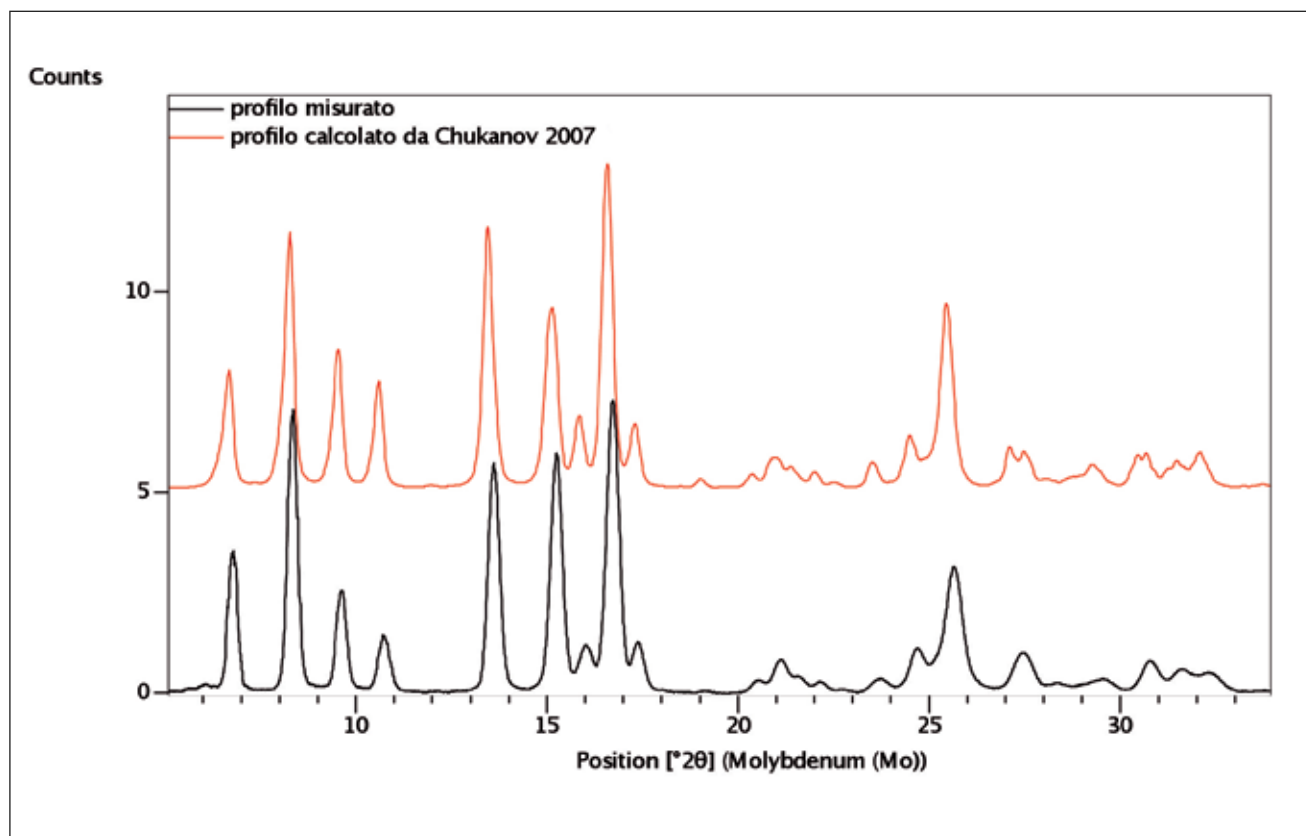


Fig. 6 - Profilo di diffrazione del campione analizzato (linea nera) a confronto con il profilo di diffrazione (linea rossa) calcolato dalla struttura della zincolivine in CHUKANOV *et al.* (2007).

BIBLIOGRAFIA

- BINDI L., NESTOLA F., KOLITSCH U., GUASTONI A., ZORZI F. (2011) - Fassinaite, $Pb_2^{2+}(S_2O_3)(CO_3)_2$ the first mineral with coexisting thiosulphate and carbonates groups; description and crystal structure. *Mineralogical Magazine*, **75** (6), 2721-2732.
- BOSCARDIN M., DALEFFE A., ROCCHETTI I., ZORDAN A. (2011) - Minerali nel Vicentino. Aggiornamenti, località e nuove determinazioni. *Comune di Montecchio Maggiore. Museo di Archeologia e Scienze Naturali "G. Zannato"*, 183 pp.
- BOSCARDIN M., CHIEREGHIN P., CONTIN A., ROCCHETTI I., TONIOLO E. (2013) - Nuove segnalazioni nella Miniera del Monte Trisa, Torrebelticino, Vicenza. *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, **20**, 35-41.
- BOSCARDIN M., ROCCHETTI I., ZORZI F. (2014) - Mattheddleite del M. Trisa, Torrebelticino, Vicenza, Veneto, Italia. *GMT2014 Giornate Mineralogiche di Tavagnasco 6-8 GIUGNO 2014*. Pubblicato anche su *PLINIUS* (supplemento italiano all'European Journal of Mineralogy) n. **40**, 2014, 153 (versione in CD).
- BOSCARDIN M., ROCCHETTI I., ZORZI F., CHIEREGHIN P., CONTIN A., TONIOLO E. (2015) - La Mattheddleite del M. Trisa, Torrebelticino, Vicenza, Veneto, Italia. *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, **22**, 31-36.
- BORTOLOZZI G.M., PONDRELLI M., VIDUS L. (2015) - I minerali della Creta di Timau (Lago Avostanis, Paluzza, Udine): riscoperta di un'antica località mineraria. *Gortania, Geologia, Paleontologia, Paleontologia*, **37**, 15-31.
- BUMS P.C. and HAWTHORNE F.C. (1995) - Rietveld refinement of the crystal structure of olivenite: a twinned monoclinic structure. *Canadian Mineralogist* **33**, (4), 885-888.
- CHUKANOV N.V., PUSHCHAROVSKY D.Y., ZUBKOVA N.V., PEKOV I.V., PASERO M., MERLINO S., MÖCKEL S., RABADANOV M.K., BELAKOVSKIY D.I. (2007) - Zincolivenite $CuZn(AsO_4)(OH)$: A new adamite-group mineral with ordered distribution of Cu and Zn. *Transactions (Doklady) of the Russian Academy of Sciences/Earth Science Section*, **415A**, 641-845.
- DALEFFE A., BOSCARDIN M., ROCCHETTI I. (2012) - Alumodrocalcite di Fonte Virgiliana, Valli del Pasubio, Vicenza. *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, **19**, 31-35.
- FERRETTI P., CAMIN C., FASSINA B., GENTILE P., ROCCHETTI I., VECCHI F. (2018) - Miniera Tingherla (Frassilongo, Valle del Fersina). Aggiornamento di una località classica della mineralogia trentina. *Rivista Mineralogica Italiana*, **42** (2), 108-141.
- GASPARETTO P., BITTARELLO E., CANAL A., CASAGRANDE L., CIRIOTTI M.E., FASSINA B., FERRETTI P., PEGORARO S., TOSATO F., ZAMMATTEO P. (2014) - I lavori minerari del Rio Ricet, Vignola, Falesina, Trento. *Micro*, **12** (2-3), 50-123.
- HAWTHORNE F.C. (1976) - A refinement of the crystal structure of Adamite. *Canadian Mineralogist*, **14**, (2), 143-148.
- ORLANDI P. (2013) - Schulenbergite, minohlite, namuwite e osakaite nelle associazioni supergeniche del distretto minerario Schio - Recoaro (Vicenza). *Micro*, **11** (1), 2-9.
- PAWLEY G.S. (1981) - Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J. Appl. Cryst.*, **14**, 357-361.
- PEGORARO S. (2014) - Miniere e minerali dell'alto vicentino. AMI - Associazione Micromineralogica Italiana, Cremona, 393 pp.
- PERUGINI A., ROCCHETTI I., BOSCARDIN M., ZORZI F. (2011) - Caratterizzazione della descloizite del Monte Trisa (Valle dei Mercanti, Torrebelticino, Vicenza). *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, **18**, 31-36.
- ROCCHETTI I., BOSCARDIN M., ZORDAN A. (2012) - Scotlandite del Monte Trisa un nuovo ritrovamento nel Vicentino. *Rivista Mineralogica Italiana*, **36** (4), 223-224.
- ROCCHETTI I., CAMPOSTRINI I., DEMARTIN F., CHIEREGHIN P., CONTIN A., FERRETTI P., TONIOLO E. (2018) - Marklite del Monte Trisa. (in stampa) *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*.
- SACCARDO D. (1994) - Primo ritrovamento di mimetite nel Vicentino. *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, 17-18.
- SACCARDO D. (1995) - Stolzite di Monte Cengio (Torrebelticino-Vicenza). *Studi e Ricerche Associazione Amici del Museo - Museo Civico "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, 39-44.
- SACCARDO D., BENINCASA E., Malferrari D., MEDICI L. (2002) - I minerali di Monte Cengio. *Rivista Mineralogica Italiana*, **26** (1), 42-47.
- TOMAN K. (1978) - Ordering in Olivenite-Adamite Solid Solutions. *Acta Crystallogr.*, **B. 34**, 715-721.
- ZORDAN A., ROCCHETTI I., BOSCARDIN M., ZORZI F. (2012) - Fassinaite del Monte Trisa. Un nuovo ritrovamento nel vicentino. *Rivista Mineralogica Italiana*, **36** (2), 100-109.
- ZORZI F., BOSCARDIN M. (2014) - Zaccagnaite-3R del Monte Civillina, Recoaro Terme, Vicenza. *GMT2014 Giornate Mineralogiche di Tavagnasco 6-8 GIUGNO 2014*. Pubblicato anche su *PLINIUS* (supplemento italiano all'European Journal of Mineralogy) n. **40**, 2014, 154 (versione in CD).

SITI INTERNET

MINDAT.org - Consultazione del 07/08/2018
RRUFF.info