

LA MATTHEDDLEITE DEL MONTE TRISA, TORREBELVICINO, VICENZA, VENETO, ITALIA

MATTEO BOSCARDIN*, IVANO ROCCHETTI*, FEDERICO ZORZI**, PAOLO CHIEREGHIN***
ALBERTO CONTIN****, EDOARDO TONIOLO*****

* Collaboratore Museo di Archeologia e Scienze Naturali "G. Zannato", Piazza Marconi, 15, I - 36075 Montecchio Maggiore, Vicenza - E-mail: museo.laboratorio@comune.montecchio-maggiore.vi.it

** Dipartimento di Geoscienze, Università di Padova, Via Gradenigo 6, I - 35131 Padova - E-mail: federico.zorzi@unipd.it

*** Borgo S. Giovanni 818, I - 30015 Chioggia, Venezia - Gruppo Naturalisti Linneo

**** Associazione Amici del Museo Zannato, Piazza Marconi, 15, I - 36075 Montecchio Maggiore, Vicenza

Key words: Mattheddleite, Monte Trisa Mines, Mercanti Valley, Torrebelvicino, Vicenza Province, NE Italy

RIASSUNTO

Viene segnalata la presenza di mattheddleite nel complesso minerario del Monte Trisa, Valle dei Mercanti, Torrebelvicino, Vicenza. La specie è stata caratterizzata mediante microspettrometria Raman, analisi chimiche semiquantitative EDS con SEM - ESEM e analisi diffrattometrica RX su cristallo singolo. Si tratta della prima segnalazione italiana di questo non comune minerale.

ABSTRACT

Presence of Mattheddleite is reported in Mount Trisa minery complex (Valle dei Mercanti, Torrebelvicino, Vicenza). The species was identified by applying Raman microscopic spectrometry, semiquantitative EDS chemical analysis with SEM-ESEM and X-ray diffraction on single crystal. It's the first report for Italy of this quite rare mineral.

PREMESSA

La mattheddleite, $Pb_5(SiO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}(Cl,OH)[Pb_5(SiO_4)_{1.5}(SO_4)_{1.5}Cl]$ secondo *IMA List of Minerals - Updated: December 2014* esagonale, supergruppo apatite – gruppo ellestadite, è stata descritta per la prima volta a Leadhills in Scozia da LIVINGSTONE *et al.* (1987). Si tratta di una specie piuttosto rara essendo nota in poco più di una trentina di località del globo, distribuite tra Inghilterra (circa 30 siti segnalati), Francia (1 sito), Germania (1 sito) e USA (3 siti) [fonte MINDAT.ORG].

Recentemente la presenza di questo minerale è stata accertata nella miniera abbandonata del Monte Trisa in Valle dei Mercanti, Torrebelvicino, Vicenza (BOSCARDIN *et al.*, 2014), località ben nota per essere oltre la località tipo (T.L.) della montetrisaite (ORLANDI & BONACCORSI, 2009), anche per il ragguardevole numero e la varia tipologia di specie presenti (BOSCARDIN *et al.*, 2011; PEGORARO, 2014). Si tratta della prima segnalazione italiana per questa specie poco comune.

Il ritrovamento

Gli unici due campioni (ET 2013 P4 = MCZ 3250 e ED 14-29) finora noti di questa specie sono stati raccolti da uno degli autori (E.T.) nel filone mineralizzato posto all'esterno e a sinistra dell'ingresso della Galleria 2 della Concessione Lombardo nel complesso minerario del Monte Trisa in Valle dei Mercanti, Torrebelvicino, Vicenza (PEGORARO, 2014). Nello stesso sito sono stati rinvenuti in precedenza anche altri rari minerali come descloizite $Pb(Zn,Cu)(VO_4)(OH)$ (PERUGINI *et al.*, 2011), fassinaite $Pb_2(S_2O_3)(CO_3)$ (ZORDAN *et al.*, 2012), scotlandite $PbSO_3$ (ROCCHETTI *et al.*, 2012) e caledonite $(Pb_5Cu_2)(SO_4)_3(CO_3)(OH)_6$ (PEGORARO, 2014).

Nel corso di una prima indagine con ESEM per la caratterizzazione della lanarkite presente nel campione ET2013-P4 (BOSCARDIN *et al.*, 2013), sono stati osservati micro cristalli incolori, allungati, (fig. 1 e 2) che hanno mostrato essere costituiti da O, Pb, Si, S, Cl. Le successive indagini, riportate in questo lavoro, hanno accertato trattarsi di mattheddleite.

Ad un più attento esame del campione ET 2013 P4, poi inventariato nella collezione mineralogica del museo Zannato come MCZ 3250, la mattheddleite appare come cristalli incolori, distintamente prismatici esagonali, con terminazioni sia piatte che a punta. I cristalli, di dimensioni generalmente inferiori a 0.1 mm coronano il bordo di un micro geode a lanarkite tabulare e di colore leggermente paglierino, ben evidente dall'immagine di figura 1. Il campione ED 14-29, conservato nella collezione personale di uno degli autori (E.T.), misura 10 millimetri per 5 millimetri con al centro un geode di 2 millimetri di diametro tappezzato di lanarkite mentre nella parte superiore si osservano cristalli incolori di mattheddleite insieme a cristalli azzurri di caledonite, entrambe ben visibili solo a 20 e più ingrandimenti. Le specie indicate sono state confermate mediante spettrometria microRaman (spettrometro ANDOR 303).

Caratterizzazione della Mattheddleite

La mattheddleite presente nel campione ET 2013 P4 (MCZ 3250) è stata caratterizzata mediante spettrometria Raman, analisi chimiche semiquantitative EDS mediante SEM - ESEM e analisi diffrattometrica RX su cristallo singolo, come riportato di seguito in dettaglio.

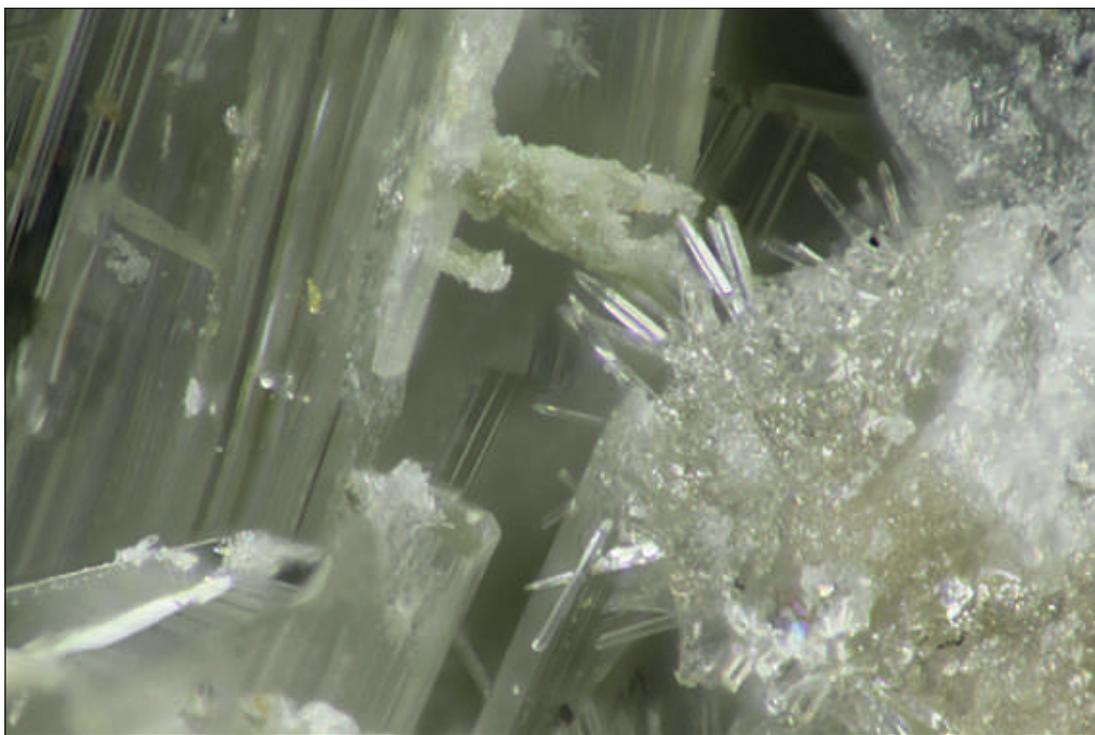


Fig. 1 - Mattheddleite: xx allungati esagonali, appuntiti, incolori, con xx tabulari di lanarkite. Base foto 0.4 mm. Camp. MCZ 3250 (foto I. Rocchetti).

Un preliminare esame in microspettrometria Raman con spettrometro ANDOR 303 e camera CCD iDusDV420A-OE (1024 pixels), laser $\lambda = 532$ nm, ha permesso di attribuire il minerale alla mattheddleite. Successivamente sono stati raccolti altri spettri più dettagliati con un microscopio Raman Thermo Scientific DXR (Fig. 3). I traccianti relativi alle due apparenti morfologie (terminazione piatta e a punta) coincidono per tutti i picchi principali

con modeste differenze solo per le bande arrotondate e poco risolte. In Fig.4 è riportato uno zoom sulla banda intorno ai 3420 cm^{-1} che sebbene poco intensa risulta indicativa della presenza del gruppo OH^- . Lo spettro è in buon accordo con lo spettro R070490 riportato da RRUFF (che mostra solo il campo Raman shift $1300 - 180\text{ cm}^{-1}$) e relativo ad un campione di mattheddleite di Dry Smale Gill, Coldbeck Fell, Cumberland, Inghilterra.

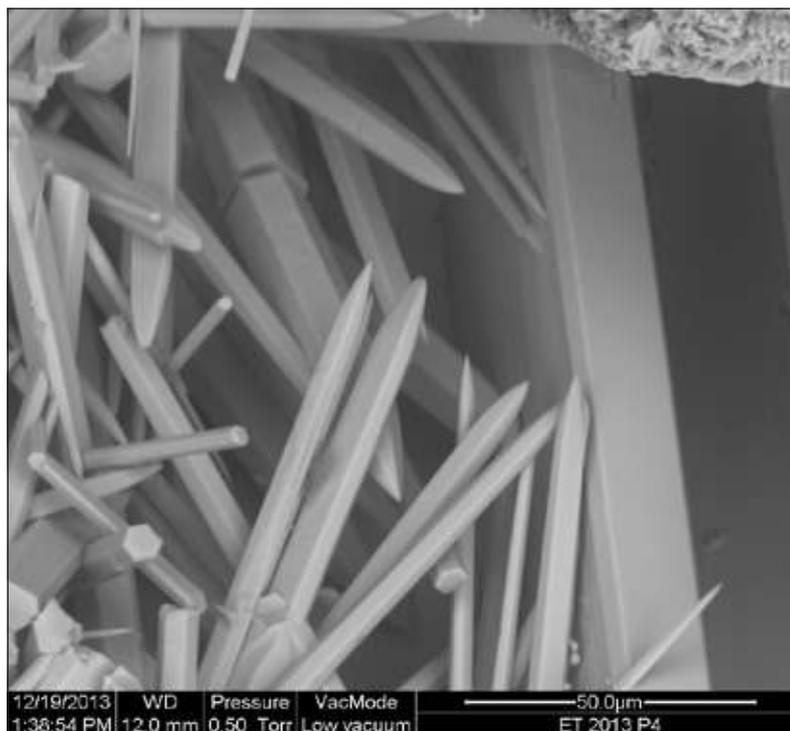


Fig. 2 - Immagine SEM che evidenzia i particolari dei cristalli di mattheddleite di fig. 1. Campione ET 2013 P4 (MCZ 3250) (foto Laboratorio CSG Palladio, Vicenza).

Gli spettri EDS (fig 5 e figura 6) mostrano la presenza di prevalente piombo con minori quantità di zolfo, silicio e cloro. Le stime semiquantitative EDS-ESEM (vedi Tabella 1) sono in generale accordo con la formula chimica ideale della mattheddleite. Le variazioni apparentemente non trascurabili tra l'analisi del cristallo a punta e del cristallo a terminazione piatta sono probabilmente imputabili alle condizioni non ideali di analisi. Le analisi su campioni non piani e non metallizzati risentono fortemente delle diverse condizioni di misura e sono pertanto da considerarsi solo indicative.

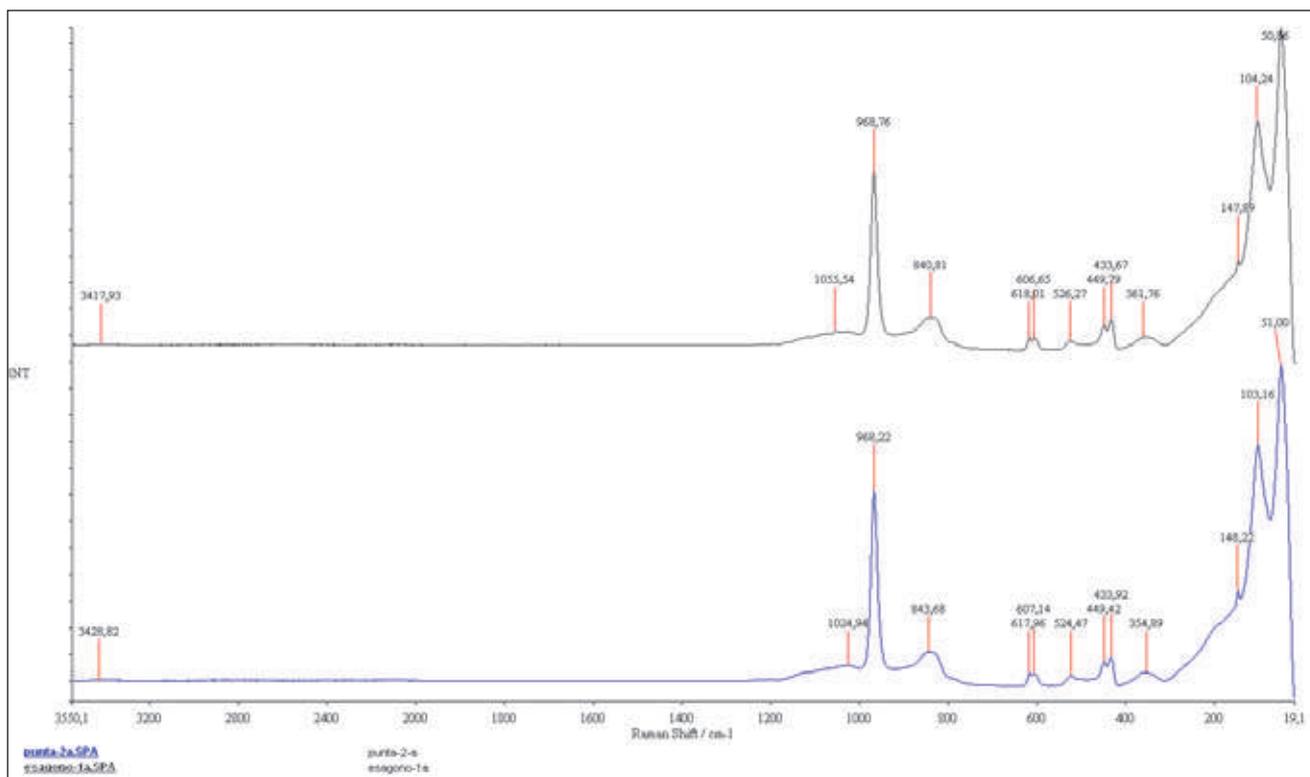


Fig. 3 - Confronto tra gli spettri Raman relativi a cristalli con terminazione piatta (in alto) e a punta (in basso). Le analisi sono state eseguite con un microscopio Raman Thermo Scientific DXR con laser 532 nm (rosso) presso il Dipartimento di Chimica dell'Università di Padova.

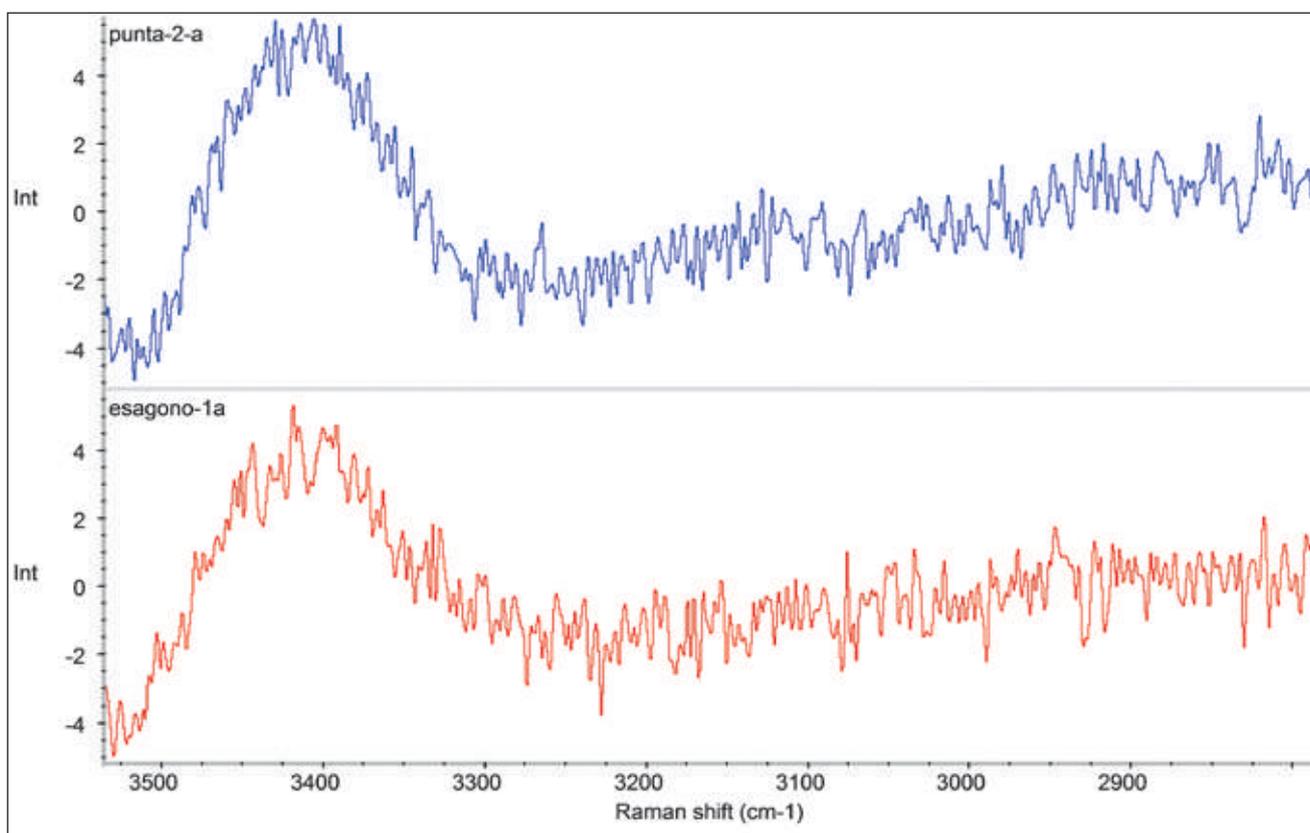


Fig. 4 - Dettaglio nella regione tra 3500 e 2800 cm⁻¹ per evidenziare la banda a circa 3420 cm⁻¹ attribuibile al gruppo OH⁻.

Tabella 1 - Analisi semiquantitativa EDAX ZAF Quantification (Standardless).

Element	Cristallo con terminazione a punta						Cristallo con terminazione piatta					
	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	9.86	52.36	0.0183	1.271	0.146	1.000	17.2	61	0.0334	1.211	0.160	1.000
SiK	1.02	3.09	0.0057	1.217	0.456	1.001	4.67	9.43	0.0267	1.161	0.492	1.001
S K	3.24	8.58	0.0254	1.206	0.651	1.000	3.72	6.59	0.0284	1.151	0.662	1.001
ClK	0.39	0.93	0.0015	1.228	0.315	1.000	1.95	3.13	0.008	1.156	0.353	1.000
PbL	85.49	35.05	0.7887	0.913	1.010	1.000	72.46	19.85	0.629	0.853	1.017	1.000
Total	100	100					100	100				

I dati dei parametri di cella della mattheddleite ricavati dall'analisi in diffrazione X a cristallo singolo sono risultati: $a = 10.041(1) \text{ \AA}$; $c = 7.489(1) \text{ \AA}$; $\text{Vol.} = 653.86(18) \text{ \AA}^3$, qui confrontati con i dati riportati in letteratura (STEELE *et al.*, 2000) : $a = 10.0056(6) \text{ \AA}$; $c = 7.4960(9) \text{ \AA}$; $\text{Vol.} = 649.9(1) \text{ \AA}^3$; **gruppo spaziale**

$P6_3/m$. L'analisi è stata effettuata presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova su un cristallo prelevato dal campione MCZ 3250, utilizzando un diffrattometro a cristallo singolo STOE STADI IV con detector CCD (Oxford Diffraction) e con tubo a raggi X al molibdeno.

C:\Documenti\C.S.G\2013\eds\Boscardin 19.12\ET2013P4 esagonale.spc

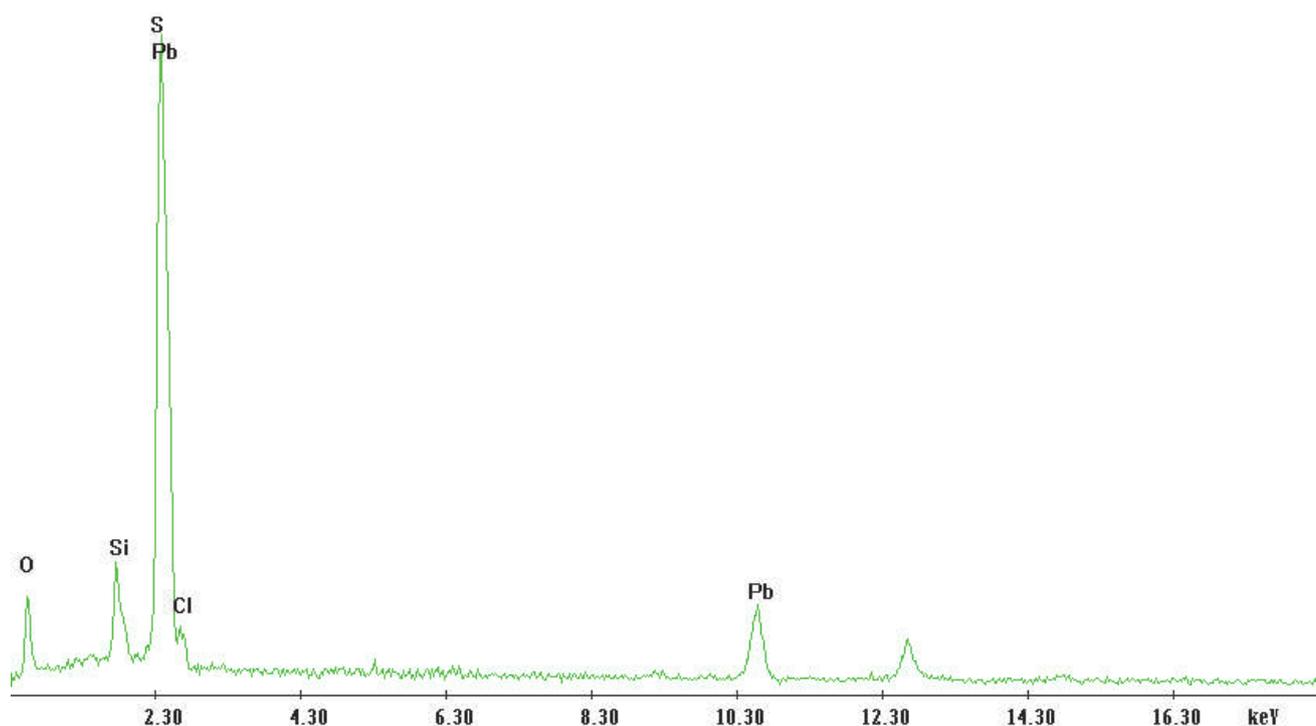


Fig 5 - Spettro EDS di un cristallo a terminazione piatta.

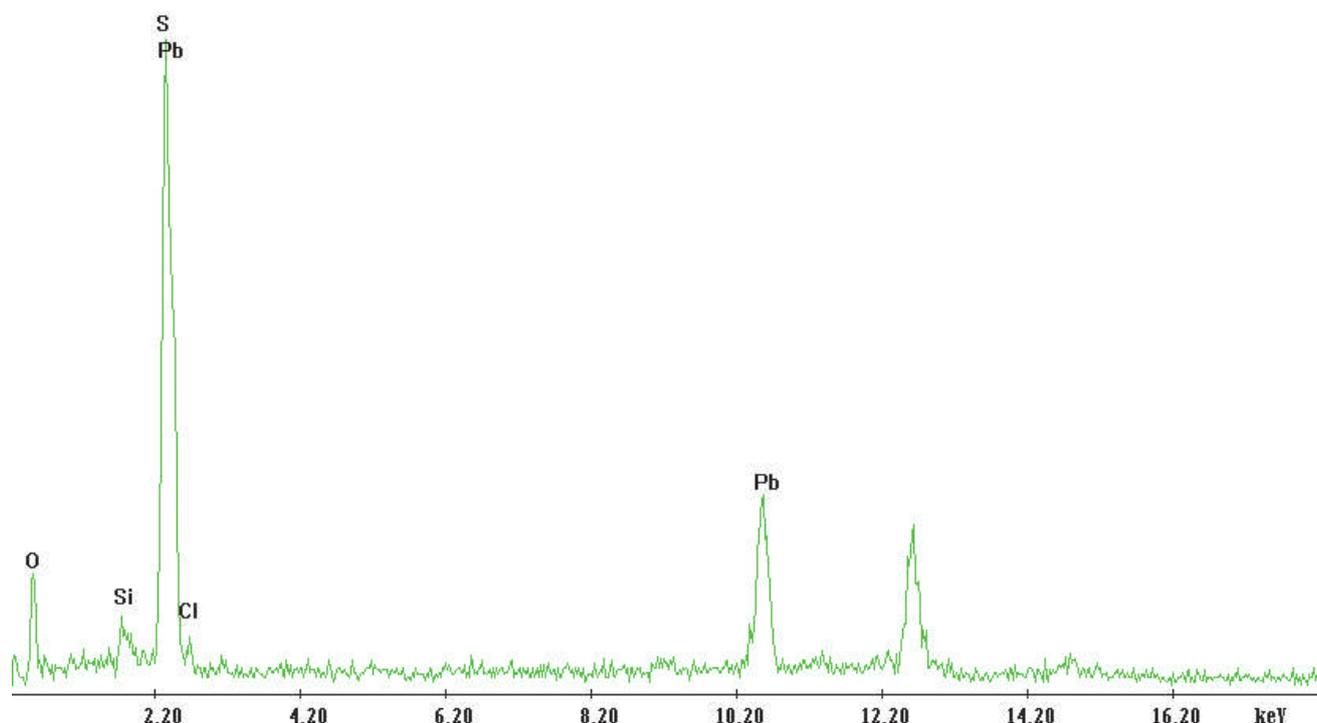


Fig 6 - Spettro EDS di un cristallo con terminazione a punta.

CONSIDERAZIONI

I dati ricavati dalle analisi Raman, ESEM-EDS e diffrazione a cristallo singolo sono tutti in buon accordo con i dati di letteratura della mattheddleite. L'osservazione di due diverse terminazioni (piatte e a punta) dei cristalli aveva indotto a sperare nella presenza di due termini a composizione chimica diversa, come ad esempio un termine Cl^- dominante e un termine OH^- dominante. Sulla base delle analisi eseguite al momento non risulta evidente una simile distinzione in quanto gli spettri Raman coincidono perfettamente, anche nella regione della banda relativa all' OH^- come si può vedere in fig 3 e in fig.4. Le analisi chimiche semiquantitative in EDS-ESEM eseguite su campione tal quale, utili per distinguere gli elementi maggiori da quelli presenti in misura minore, non sono invece sufficientemente affidabili per provare una reale differenza composizionale tra cristalli diversi. Durante il campionamento per l'analisi in diffrazione a cristallo singolo è stata invece riscontrata una netta sfaldatura dei cristalli secondo il piano basale 001 (sfaldatura caratteristica della mattheddleite) che conferisce ai cristalli una apparente terminazione piatta. Anche nell'immagine SEM di fig.2 si può notare sullo sfondo un grosso cristallo con terminazione a punta che risulta spezzato a metà con la formazione di una netta superficie di sfaldatura.

Le analisi chimiche (eseguite con microsonda elettronica) in STEELE *et al.* (2000) e in ESSENE *et al.* (2006) della

mattheddleite di Leadhills in Scozia hanno messo in luce la presenza di forti zonature interne derivanti da variazioni nel contenuto di Cl^- e OH^- (parte esterna più ricca in Cl^-). Future analisi di cristalli in sezione potrebbero rilevare la presenza di zonature anche per la mattheddleite del Monte Trisa.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano il dott. Roberto Ghiotto e la dott.ssa Viviana Frisone, rispettivamente Direttore e Conservatore Naturalistico del Museo di Archeologia e Scienze Naturali del Museo "G. Zannato" di Montecchio Maggiore per aver autorizzato l'utilizzo del laboratorio di mineralogia con le rispettive apparecchiature; il dott. Paolo Cornale e la dott.ssa Elena Monni del Laboratorio C.S.G. Palladio di Vicenza per le foto al SEM e le microanalisi EDS; il prof. Fabrizio Nestola del Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova per l'esame diffrattometrico su cristallo singolo della mattheddleite e per aver permesso l'analisi Raman presso il Dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università di Padova e gli amici Alessandro Daleffe e Giovanni Dentilli per la preziosa collaborazione in laboratorio.

BIBLIOGRAFIA

BOSCARDIN M., DALEFFE A., ROCCHETTI I., ZORDAN A. (2011) - I minerali nel Vicentino - Aggiornamenti, località e nuove determinazioni. *Comune di Montecchio Maggiore. Museo di Archeo-*

- logia e Scienze Naturali "G. Zannato" Montecchio Maggiore (Vicenza)*, 183 pp.
- BOSCARDIN M., CHIEREGHIN P., CONTIN A., ROCCHETTI I., TONIOLO E. (2013) - Nuove segnalazioni nella miniera del Monte Trisa, Torrelvicino, 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 Monte Trisa, Torrelvicino, Vicenza, Veneto, Italia. *GMT2014 Giornate Mineralogiche di Tavagnasco 6-8 giugno 2014* - Pubblicato su *Plinius* (supplemento italiano all' *European Journal of Mineralogy*) n. 40, 2014, 153 (versione in CD).
- ESSENE, E.J., HENDERSON C.E., LIVINGSTONE A. (2006) - The missing sulphur in mattheddleite, sulphur analysis of sulphates, and paragenetic relations at Leadhills, Scotland. *Mineralogical Magazine*, 70, 265-280
- LIVINGSTONE A., RYBACK G., FEJER E.E., STANLEY C.Y. (1987) - Mattheddleite, a new mineral of the apatite group, from Leadhills. *Scott. J. Geol.* 23, (1), 1-8, 1987.
- ORLANDI P. & BONACCORSI E., (2009) - Montetrisaite, a new hydroxy - hydrated copper sulphate from Italy. *The Canadian Mineralogist*, 47, 143-151.
- PEGORARO S., (2014) - *Miniere e Minerali dell'Alto Vicentino - I monti d'oro*. AMI, Grafiche Marcolin, Schio, pp. 393.
- PERUGINI A., ROCCHETTI I., BOSCARDIN M., ZORZI F. (2011) - Caratterizzazione della descloizite del Monte Trisa (Valle dei Mercanti, Torrelvicino, 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.
- STEELE I.M., PLUTH J.J., LIVINGSTONE A. (2000) - Crystal structure of mattheddleite: a Pb, S, Si phase with the apatite structure. *Mineralogical Magazine*, October 2000, 64(5), 915-921.
- 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.
- SITI WEB
www.mindat.org (ultima consultazione 01-07-2015)
ruff.info