
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

NATALE CALANCHI, GIORGIO DAL RIO

**Anatasio, brookite, millerite e vaesite in paragenesi
nelle "idrotermalti" dell'Appennino emiliano**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 59 (1975), n.5, p. 445–452.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_59_5_445_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Mineralogia. — *Anatasio, brookite, millerite e vaesite in paragenesi nelle «idrotermaliti» dell'Appennino emiliano* (*). Nota di NATALE CALANCHI e GIORGIO DAL RIO, presentata (**) dal Socio P. GALLITELLI.

SUMMARY. — Anatase, brookite, millerite (NiS) and vaesite (NiS_2) found in paragenesis in some particular ophiolitic rocks called "hydrothermalites" are studied. All occurrences are from the Northern Apennines, Italy.

Physical properties, X-Ray patterns, lattice parameters and chemical analyses (electron micro-probe) are reported.

Co and Fe content in millerite and vaesite ranges from 2% to 5%. Very rare inclusions of a S-poor and Co-rich phase (polydimite ?) have been found in vaesite.

As regards the vaesite, it is to be noted that is the first in Italy and the second in the world to occur as euhedral crystals.

INTRODUZIONE

Nell'Appennino tosco-emiliano in generale, e in quello bolognese e modenese in particolare, sono presenti alcuni litotipi ofiolitici assai particolari indicati finora (Gazzi, 1955; Pellizzer, 1961; Bertolani, Capedri, Ligabue, 1963; Bertolani, Capedri, 1966) e in questo lavoro col termine di «idrotermaliti».

Si tratta di tipi costituiti prevalentemente da un fitto reticolato di vene dolomitiche e quarzose nelle cui cavità sono rinvenibili numerosi minerali e più precisamente: quarzo in cristalli bipiramidati ialini e neri per inclusione di magnetite microcristallina (già studiati in passato perché privi di potere rotatorio) rinvenuto soprattutto a Monteacuto Ragazza (BO) e al Sassonero (BO); dolomite in cristalli lenticolari; calcite in cristalli romboedrici e scalenoedrici; ematite in cristalli lenticolari; barite in cristalli tabulari giallognoli; calcopirite in cristalli tetraedrici malformati; clorite e talco come materiali di riempimento delle cavità. Tuttavia queste rocce sono particolarmente interessanti per la presenza di alcuni minerali abbastanza rari quali l'anatasio, la brookite, la millerite e la vaesite cui si deve aggiungere la jamborite, un minerale nuovo di recente scoperto in questi litotipi (Morandi, Dal Rio, 1973).

Abbiamo ritenuto particolarmente interessante lo studio di questi minerali sia perché la vaesite ben cristallizzata è estremamente rara sia per la paragenesi che potrà forse permettere una migliore spiegazione della genesi delle «idrotermaliti» e del loro legame con le altre rocce ofiolitiche.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna entro il programma del Contributo C.N.R. n. 74.00027.05.

(**) Nella seduta del 15 novembre 1975.

Gli affioramenti più rappresentativi, da cui provengono i campioni in esame, sono situati nelle seguenti località: Cà de Ladri, nei pressi di Silla (BO); Rio Rivaletto e Fosso del Lago, nei pressi di Ponte di Verzano (BO); Castelluccio di Moscheda, nei pressi di Montese (MO).

METODOLOGIE

Della brookite, millerite e vaesite vengono riportate le analisi chimiche effettuate mediante microsonda elettronica Cameca.

Sull'anatasio è stato eseguito un saggio qualitativo mediante spettrografo Hilger E 478 ad ottica intercambiabile.

Tutti i dati roentgenografici sono stati ottenuti utilizzando un cristallo singolo montato su camera Gandolfi da 57,3 mm. e la radiazione Cu K α . Le intensità delle righe sono state lette con un microdensitometro.

Per il calcolo della cella elementare si è utilizzato un programma basato sul metodo di Choen.

Anatasio - TiO₂.

Tale minerale è stato rinvenuto per la prima volta nelle «idrotermaliti» a Cà de Ladri dove si presenta in piccoli cristalli generalmente con abito bipiramidale mentre il pinacoide basale risulta più o meno sviluppato fino a determinare un abito tabulare (Tav. I, fig. 1). A Fosso del Lago i pochissimi cristalli rinvenuti in paragenesi con la brookite mostrano invece un abito esclusivamente tabulare. Molto raramente è presente anche il prisma verticale e la bipiramide di II specie. Le dimensioni massime dei cristalli sono sui 2 mm. Il colore varia da un giallo aranciato a un rosso scuro.

Dal punto di vista ottico il minerale risulta uniassico negativo e dotato di un elevato potere birifrattivo.

Ad un esame spettrografico qualitativo eseguito, causa la scarsità di materiale, su circa 5 mg. di sostanza, si è notata la presenza di Ti come costituente fondamentale e di Fe in tracce minime. Non è stata invece riscontrata la presenza di V.

In Tabella II viene riportato lo spettro dell'anatasio di Cà de Ladri confrontato con quello di un anatasio sintetico della scheda A.S.T.M. 21-1272.

Le corrispondenze sono abbastanza buone se si eccettua il leggero sfasamento della riga a intensità massima.

Il calcolo della cella elementare ha dato i seguenti risultati:

$$a_0 = 3,780 \pm 0,002 \quad b_0 = 9,500 \pm 0,006.$$

Brookite - TiO₂.

Relativamente più abbondante dell'anatasio, è stata rinvenuta finora in due «idrotermaliti» situate nel Rio Rivaletto e nel Fosso del Lago. I cristalli, di colore rosso bordeaux e più scuri di quelli dell'anatasio, arrivano fino a 7 mm. di lunghezza e mostrano un abito spiccatamente prismatico con allungamento secondo Z (Tav. I, fig. 2). Caratteristica di tutti i cristalli è quella di mostrare

un'insellatura all'apice secondo il piano (010) (Tav. I, fig. 3). Una sezione secondo il piano (100) ha permesso di escludere la presenza di geminati per cui il fenomeno deve ascriversi ad un semplice caso di accrescimento parallelo.

In seguito a misure goniometriche i cristalli risultano limitati dalle seguenti forme: (100); (010); (001); (110) (201); (014); (221); (112).

Al microscopio polarizzatore i cristalli non mostrano pleocroismo. Dotati di una dispersione molto forte, sono biassici positivi con $2V_\gamma$ tra 25° – 30° (luce del Na), hanno il piano degli assi ottici coincidente con α – γ e di conseguenza estinzione retta.

TABELLA I. – *Analisi chimiche*

Brookite				Millerite			
	Rivaletto		Teor.		Cà de Ladri		Teor.
	Oss.	Ric.			Oss.	Ric.	
Ti	58,5	59,4	59,95	Ni	61,6	63,2	64,7
V	0,5	0,5	—	Co	1,2	1,2	—
Fe	0,1	0,1	—	Fe	0,5	0,5	—
O	39,4	40,0	40,05	S	34,2	35,1	35,3
	98,5	100,0	100,00		97,5	100,0	100,0

Vaesite				Inclusioni in vaesite			
	Castelluccio		Teor.		Inclusioni		Ni ₃ S ₄
	Oss.	Ric.			Oss.	Ric.	
Ni	39,8	40,9	47,8	Ni	39,8	43,3	57,9
Co	2,2	2,3	—	Co	8,7	9,5	—
Fe	2,8	2,9	—	Fe	1,6	1,7	—
S	52,4	53,9	52,2	S	41,8	45,5	42,1
	97,2	100,0	100,0		91,9	100,0	100,0

Su alcuni cristallini provenienti da Rio Rivaletto è stata eseguita l'analisi chimica i cui dati sono riportati in Tabella I. Oltre agli elementi indicati sono stati ricercati anche Cr, Mn, Ni e Co ma con esito negativo.

La brookite di Rio Rivaletto mostra una composizione assai vicina a quella teorica e la distribuzione del Ti e V è molto omogenea come si vede dalla Tav. II, figg. 7a e 7b.

In Tabella II vengono riportati i dati roentgenografici della brookite in esame confrontati con quelli della scheda A.S.T.M. 16-617.

TABELLA II. - *Raggi X*

Anatasio				Brookite			
Cà de Ladri		A.S.T.M. 21-1272		Rivaletto		A.S.T.M. 16-617	
$d\text{\AA}$	I	$d\text{\AA}$	I	$d\text{\AA}$	I	$d\text{\AA}$	I
3,45	100	3,52	100	3,47	100	3,51	100
—	—	2,431	10	3,43	45	3,47	80
2,36	40	2,378	20	2,87	100	2,900	90
2,31	5	2,332	10	—	—	2,729	4
1,878	25	1,892	35	2,47	15	2,476	25
1,689	35	1,6999	20	2,38	30	2,409	18
1,657	35	1,6665	20	—	—	2,370	6
—	—	1,4930	4	—	—	2,344	4
1,474	25	1,4808	14	—	—	2,332	4
1,361	15	1,3641	6	—	—	2,296	6
1,335	10	1,3378	6	—	—	2,254	8
—	—	1,2795	< 2	2,23	55	2,244	18
1,262	25	1,2649	10	2,12	55	2,133	16
1,245	< 5	1,2509	4	1,962	65	1,969	16
1,185	< 5	1,1894	< 2	1,887	80	1,893	30
—	—	1,1725	2	1,842	55	1,851	18
1,163	5	1,1664	6	—	—	1,833	4
—	—	1,1608	4	—	—	1,757	4
1,059	< 5	1,0600	2	1,685	50	1,691	20
—	—	1,0517	4	1,654	65	1,662	30
1,041	< 5	1,0436	4	—	—	1,649	6
1,017	< 5	1,0182	2	1,602	45	1,610	14
—	—	1,0070	2	—	—	1,597	2
—	—	0,9967	2	1,532	5	1,541	8
0,954	20	0,9555	4	1,491	35	1,494	10
0,945	< 5	0,9464	4	—	—	1,473	4
—	—	0,9246	< 2	—	—	1,466	10
0,918	15	0,9192	2	1,459	55	1,461	12
—	—	0,9138	2	—	—	1,452	12
0,895	40	0,8966	4	1,438	20	1,442	6
0,889	< 5	0,8890	2	1,431	20	1,434	10
—	—	0,8819	< 2	1,413	20	1,417	10
0,877	< 5	0,8793	2	1,359	5	1,364	6
0,846	5	0,8464	2	1,333	5	1,336	8
—	—	0,8308	< 2	1,310	5	1,319	4
0,827	5	0,8268	4	—	—	1,312	2
0,810	10	0,8102	2	—	—	1,285	2
0,797	15	0,7974	4	1,235	45	1,238	10
—	—	0,7928	2	1,206	10	1,211	2
0,777	35	—	—	1,190	10	Altre 10 righe fino a 0,9829	
				1,169	20		
				1,146	50		
				1,119	30		
				1,057	10		
				1,038	20		
				1,018	30		
				1,004	20		
				0,981	20		
				0,966	10		
				0,955	10		
				0,946	10		
				0,913	5		
				0,899	10		
				0,885	20		
				0,864	55		
				0,854	20		
				0,843	50		
				0,833	45		
				0,799	20		
				0,785	15		
				0,776	50		

I lati della cella elementare sono i seguenti:

$$a_0 = 5,429 \pm 0,004 \quad b_0 = 9,163 \pm 0,007 \quad c_0 = 5,126 \pm 0,004.$$

Millerite - NiS.

Abbastanza diffuso in tutte le « idrotermaliti », il minerale si presenta in aggregati raggiati di cristalli aciculari (Tav. I, fig. 4), allungati secondo Z, di color giallo ottone, striati, lunghi abitualmente 5-6 mm, e molto raramente, in individui capillari elastici, anche 2-3 cm. Spesso i cristalli sono ricoperti, per pseudomorfosi, da jamborite.

In Tabella I viene riportata l'analisi chimica della millerite proveniente da Cà de Ladri.

In Tabella II è riportato lo spettro della millerite in esame confrontato con quello della scheda A.S.T.M. 12-41.

I parametri della cella elementare sono i seguenti:

$$a_0 = 9,602 \pm 0,002 \quad c_0 = 3,146 \pm 0,001$$

Vaesite - NiS₂.

Si tratta della prima segnalazione in Italia, e della seconda nel mondo, di individui ben cristallizzati di questo raro solfuro di nichel.

Rinvenuto per la prima volta nelle « idrotermaliti » poste in località Castelluccio di Moscheda, è stato ulteriormente trovato in altri affioramenti ubicati nella valle del T. Vesale (MO), al Sasso delle Ossa nei pressi di S. Clemente sul Sillaro (BO) e a Fosso del Lago dove l'intera paragenesi dei minerali fin qui studiati è presente.

Gli abiti prevalenti sono quello ottaedrico e cubico e, subordinatamente, quello pentagonododecaedrico e rombododecaedrico. Le forme semplici sono estremamente rare, predominando le varie combinazioni. A Castelluccio di Moscheda prevale l'abito cubico o ottaedrico (Tav. I, fig. 5), al Vesale quello cubico e rombododecaedrico (Tav. I, fig. 6), al Sasso delle Ossa e a Fosso del Lago quello ottaedrico. Le dimensioni massime dei cristalli sono 1-2 mm.

Presenta una sfaldatura facile e quasi perfetta secondo {100}. La durezza è fra 5-5,5. È insolubile in HCl anche concentrato e a caldo. Lucentezza metallica spesso però offuscata da patine superficiali di alterazione. Color grigio acciaio con lievi riflessi rosati.

L'analisi chimica effettuata su alcuni cristallini di Castelluccio di Moscheda ha dato i risultati riportati in Tabella I. È stato cercato anche il Cu ma senza esito. Nella Tav. II, figg. 8a, 8b, 8c è visibile la distribuzione omogenea di Ni, Co e Fe. I rapporti Ni : Co : Fe = 88,9 : 4,9 : 6,2 riportati sul diagramma ternario Ni, Co, Fe (fig. 1), preso da Kerr (1945), mostrano come il minerale in esame cada nel campo della vaesite vera e propria e molto vicino alla vaesite di Kasompi Mine analizzata da Ledoux e Co., e riportata sempre da Kerr.

In Tabella III vengono riportati i dati roentgenografici della nostra vaesite confrontati con quelli della scheda A.S.T.M. 11-99 riferentesi alla vaesite di Kasompi Mine.

TABELLA III. - *Raggi X*

Millerite				Vaesite			
Cà de Ladri		A.S.T.M. 12-41		Castelluccio		A.S.T.M. 11-99	
$d\text{\AA}$	I	$d\text{\AA}$	I	$d\text{\AA}$	I	$d\text{\AA}$	I
4,79	30	4,81	60	3,24	20	3,27	20
2,94	35	2,946	40	2,81	100	2,83	100
2,75	70	2,777	100	2,52	25	2,54	40
2,52	50	2,513	65	2,30	35	2,32	40
2,40	15	2,406	12	1,997	40	2,00	50
2,23	55	2,228	55	1,874	5	1,892	5
1,862	100	1,8631	95	1,703	75	1,707	80
1,813	50	1,8178	45	1,630	25	1,634	20
1,735	60	1,7372	40	1,570	25	1,570	30
1,632	35	1,6340	18	1,511	35	1,514	30
1,602	60	1,6037	35	1,370	5	1,375	10
1,549	55	1,5470	25	1,333	10	1,336	5
1,468	< 5	—	—	1,297	15	1,304	20
1,408	15	—	—	1,266	10	1,268	20
1,386	15	1,3884	8	1,235	10	1,234	20
1,353	< 5	—	—	1,207	5	1,208	10
1,331	5	1,3343	4	1,154	35	1,158	30
1,301	20	1,3008	10	1,135	10	1,133	5
1,255	30	1,2560	8	1,112	5	1,113	5
1,217	5	—	—	1,090	70	1,091	60
1,201	15	1,2023	6	1,052	25	1,053	20
1,179	15	1,1783	4	1,032	10	1,035	20
1,146	5	1,1447	6	1,000	45	1,003	40
1,112	15	1,1133	16	0,955	10	0,956	5
1,101	5	1,1033	8	0,943	15	0,945	30
1,084	10	1,0846	8	—	—	0,932	10
1,048	< 5	—	—	0,918	30	0,920	30
1,030	10	1,0333	12	0,894	5	0,896	10
1,008	5	1,0104	6	0,884	10	0,884	10
0,987	5	0,9888	6	—	—	0,873	5
0,980	5	0,9820	8	0,863	35	0,865	20
0,947	< 5	—	—	0,852	20	0,854	10
0,929	5	0,9316	8	0,844	15	0,844	10
0,923	< 5	—	—	0,835	20	0,836	10
0,912	5	0,9143	2	0,808	30	0,808	20
0,907	5	0,9090	6	—	—	0,801	5
0,896	5	0,8984	8	0,792	35	0,792	20
0,868	< 5	—	—	0,785	75	—	—
0,862	5	0,8640	6	0,777	45	—	—
0,854	< 5	—	—				
0,840	10	—	—				
0,837	< 5	—	—				
0,828	< 5	—	—				
0,827	< 5	—	—				
0,816	< 5	—	—				
0,805	< 5	—	—				
0,801	< 5	—	—				
0,791	20	—	—				
0,784	5	—	—				
0,773	30	—	—				

Il lato della cella elementare è: $a_0 = 5,658 \pm 0,001$.

Riteniamo interessante citare la presenza, entro uno solo dei cristalli di vaesite esaminati alla microsonda, di due microscopiche inclusioni di una fase che al microscopio metallografico si mostravano di un colore più chiaro della massa vaesitica circostante. Di queste due inclusioni, talmente piccole

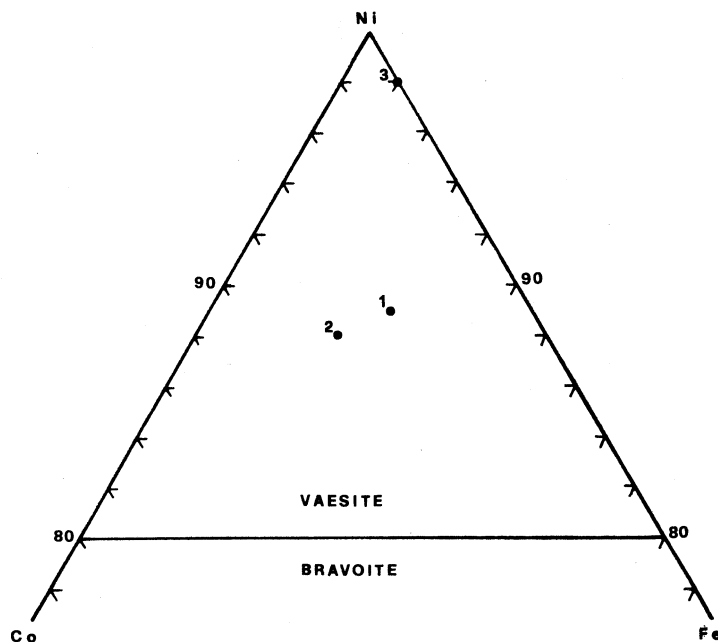


Fig. 1. - Diagramma ternario Ni-Co-Fe (da Kerr, 1945).

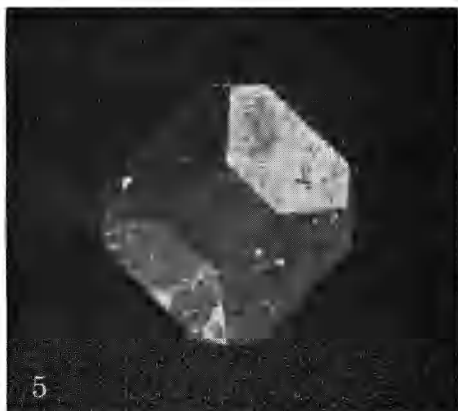
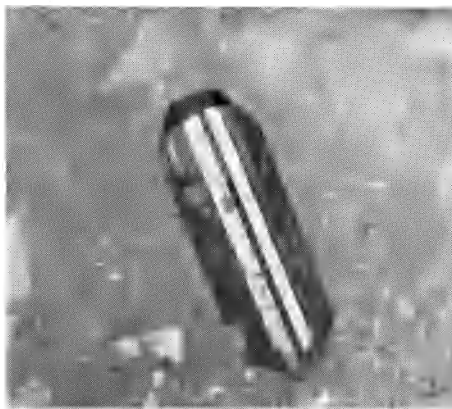
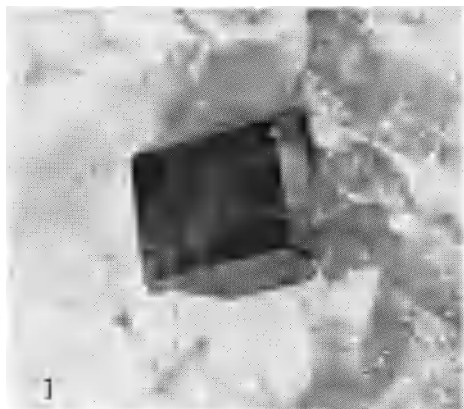
- 1) Vaesite presente lavoro; 2) Vaesite, Kasompi Mine (An. Ledoux e Co., Kerr, *op. cit.*);
3) Vaesite, Kasompi Mine (An. Vaes, Kerr, *op. cit.*).

da contenere a malapena il fascio di raggi della microsonda, sono state riportate le analisi chimiche e i risultati, pur con tutte le riserve del caso, vengono dati in Tabella II. Si può vedere come, rispetto alla vaesite, risulti più basso il contenuto in S e più elevato il contenuto in Co. Il rapporto $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_{3,3}\text{S}_4$ farebbe propendere per una fase molto vicina alla polydimite di formula Ni_3S_4 . Comunque, prescindendo da qualunque valutazione numericamente esatta, queste inclusioni nella vaesite testimoniano la presenza di una fase anteriore alla vaesite più ricca in Co e più povera in S della vaesite stessa.

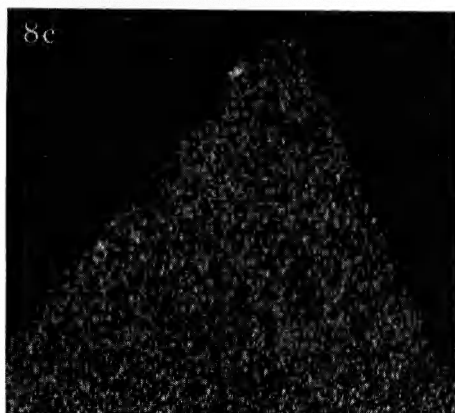
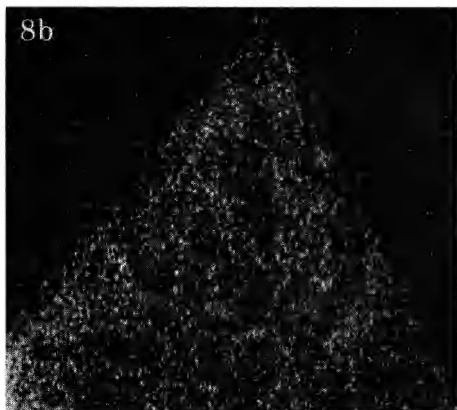
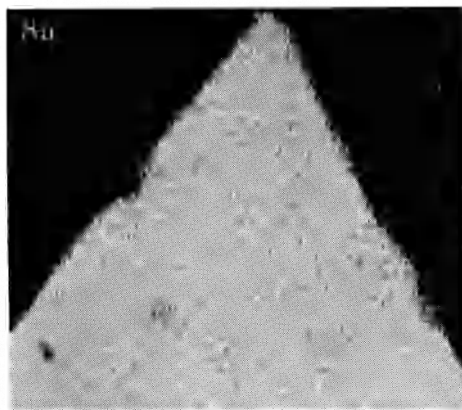
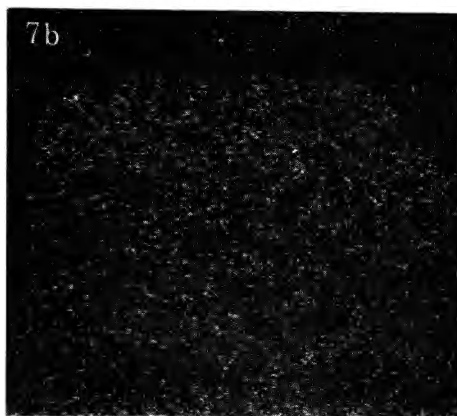
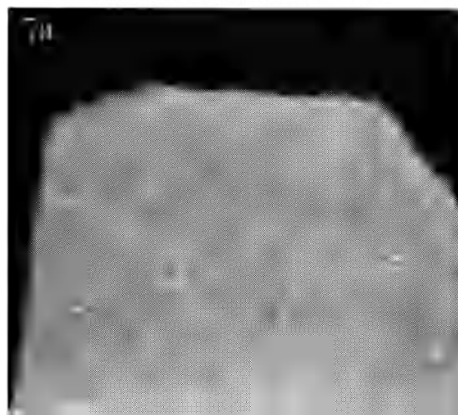
Ringraziamenti. Desideriamo ringraziare il prof. P. Gallitelli, Direttore dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna, per l'interessamento dimostrato a questo lavoro e la lettura critica del manoscritto; il dott. L. Cento dell'Istituto Ricerche Breda di Bari per lo studio con la microsonda elettronica e la dott.ssa P. Sabatino del nostro Istituto per l'elaborazione dei dati per il calcolo della cella elementare.

BIBLIOGRAFIA

- BERTOLANI M., CAPEDE S. e LIGABUE G. (1963) - *Le ofioliti della valle dello Scoltenna (Appen. modenese)*, «Mem. Soc. Geol. It.», 4.
- BERTOLANI M., CAPEDE S. (1966) - *Le ofioliti nelle provincie di Modena e Reggio Emilia*, «Atti Soc. Nat. e Mat. Modena», 97.
- DANA J. D. (1945) - *The system of mineralogy*, Vol. 1.
- DEER W. A., HOWIE R. A. e ZUSMANN J. (1965) - *Rock forming minerals*, Vol. 5.
- GAZZI P. (1955) - *Serpentini ed idrotermaliti a prevalenti carbonati nelle alte valli dell'Idice e del Sillaro (Nota preliminare)*, Ist. Min. Petr. Univ. Bologna.
- GRIZAENKO G. S., SLUDSKAJA N. N. and IDINJAN N. C. (1953) - *Synthese und untersuchung des vaesites und des polydimts*, «Ber. USSR, Min. Ges.», 82, 42-52; «Ref. Zentralbl. Min.», 1, 1953, 249.
- KERR P. F. (1945) - *Cattierite and vaesite: New Co-Ni minerals from the Belgian Congo*, «Amer. Miner.», 30, 483-497.
- KLEMM D. D. (1962) - *Untersuchungen über die mischkristallbildung im dreieckdiagramm $\text{FeS}_2\text{—CoS}_2\text{—NiS}_2$ und ihre beziehungen zum aufbau der naturlichen «bravoite»*, «Neu. Jarh. Miner., Monat.», 76-91.
- KLEMM D. D. (1965) - *Synthesen und analysen in den dreiecksdiagrammen FeAsS—CoAsS—NiAsS und $\text{FeS}_2\text{—CoS}_2\text{—NiS}_2$* , «Neu. Jarh. Abh.», 103, 205-255.
- KULLERUD G. (1957) - *The Ni-S system: the NiS—NiS₂ join* «Carneg. Instit. Washing., Year Book», 56, 197-198.
- KULLERUD G., and YUND R. A. (1962) - *The Ni-S system and related minerals*, «Journ. Petrol.», 3, 126-175.
- MOH G. H. and OTTEMANN J. (1964) - *X-Ray fluorescence and electron-probe analyses of some pyrite-type minerals*, «Carneg. Instit. Washing., Year Book», 63, 214-216.
- MORANDI N. e DAL RIO G. (1973) - *Jamborite: A new nickel hydroxide mineral from the Northern Apennines, Italy*, «Amer. Miner.», 58, 835-839.
- PELLIZZER R. (1961) - *Le ofioliti dell'Appennino Emiliano*, «Atti Acc. Sc. Ist. Bologna, Cl. Sc. Fis., Mem.», Ser. I, 8.
- STRUNZ H. (1970) - *Mineralogische tabellen*, 5 ed.



1) Anatasio (Cà de Ladri). Cristallo tabulare (40×). 2) Brookite (Rivaletto). Cristallo prismatico (30×). 3) Brookite (Rivaletto). Caratteristica insellatura apicale (30×). 4) Millerite (Cà de Ladri). Aggregato raggiato aciculare (10×). 5) Vaesite (Castelluccio). Cristallo cubo-ottaedrico (40×). 6) Vaesite (Vesale). Cristallo cubo-rombododecaedrico (25×).



7 a, 7 b. – Brookite (Rivaletto). Distribuzione
del Ti (7a) e del V (7b). (165×). 8 a, 8 b, 8 c –
Vaesite (Castelluccio). Distribuzione del Ni
(8a), Co (8b), Fe (8c). (165×).