

C. BIAGIONI (*), P. ORLANDI (*)

TIEMANNITE E METACINABRO DELLA MINIERA BUCA DELLA VENA (ALPI APUANE)

Riassunto - Viene descritto il ritrovamento di metacinabro e tiemannite nella miniera Buca della Vena (Alpi Apuane). Il metacinabro era stato in passato descritto nella miniera di Levigliani, mentre la tiemannite è il primo seleniuro raccolto nelle mineralizzazioni idrotermali delle Alpi Apuane. I cristalli di queste due fasi hanno abito cubico o tetraedrico e sono associati a dolomite ferrifera, cinabro ed a tetraedrica ricca in Hg e Ag. Metacinabro e tiemannite coesistono all'interno del medesimo cristallo. La composizione chimica dei cristalli evolve da un nucleo con composizione media $Hg_{1,08}(Se_{0,56}S_{0,44})$ verso un bordo avente una composizione $Hg_{1,04}(S_{0,70}Se_{0,30})$. Tale zonatura composizionale potrebbe riflettere un progressivo decremento della fSe_2 durante la deposizione di questi cristalli.

Parole chiave - Metacinabro, Tiemannite, Buca della Vena, Alpi Apuane.

Abstract - *Tiemannite and metacinnabar from the Buca della Vena mine (Apuan Alps)*. The aim of this paper is the description of metacinnabar and tiemannite from the Buca della Vena mine (Apuan Alps). Metacinnabar was previously reported from the Levigliani mine, whereas tiemannite is the first selenide found in the hydrothermal ores from Apuan Alps. The habit of these two phases is cubic or tetrahedral; they are associated with Fe-rich dolomite, cinnabar, and (Ag,Hg)-rich tetrahedrite. Metacinnabar and tiemannite coexist in the same crystal. The chemical composition evolves from the inner part, with an average composition $Hg_{1,08}(Se_{0,56}S_{0,44})$, towards the outer part, with composition $Hg_{1,04}(S_{0,70}Se_{0,30})$. Chemical zoning may reflect the progressive decrease of fSe_2 during the crystal deposition.

Key words - Metacinnabar, Tiemannite, Buca della Vena, Apuan Alps.

INTRODUZIONE

La tiemannite è un raro seleniuro di mercurio descritto per la prima volta da Naumann nel 1855 su campioni provenienti da Clausthal, Sassonia (Germania) (Dana, 1892); successivamente questa specie è stata descritta in numerose altre località mondiali. Il metacinabro, il corrispondente solfuro di mercurio, fu invece descritto per la prima volta da Moore (1872), in associazione a cinabro. Lo studio di cristalli di tiemannite e metacinabro provenienti rispettivamente da Marysvale, Utah (USA) e dalla Reddington mine, Lake Co., California (USA), consentì a Penfield (1885) di ipotizzare le relazioni di isomorfismo fra tiemannite e metacinabro e la loro appartenenza al gruppo della sfalerite, con la quale sono isostrutturali.

Nelle mineralizzazioni delle Alpi Apuane è nota da tempo la presenza di metacinabro nella miniera di Levigliani (D'Achiardi, 1876; Manasse, 1920); le moderne analisi in microsonda elettronica hanno mostrato nel metacinabro di questa località solo modesti contenuti in Se (0,22-0,24 wt.%) (Dini, 1995; Dini *et al.*, 1995). Metacinabro e tiemannite sono stati recentemente identificati nella miniera di Buca della Vena, località in cui è stata raccolta un'altra rarissima fase mercurifera, la coloradoite (Dini & Orlandi, 1995). Il campionamento e lo studio dei minerali di questa località è iniziato trent'anni fa con la caratterizzazione delle prime due specie mineralogiche nuove, apuanite e versiliaite (Mellini *et al.*, 1979), ed è proseguito fino ad oggi con l'identificazione di un elevato numero di minerali nuovi o rarissimi (Orlandi & Dini, 2004), alcuni dei quali ancora in fase di studio. Una simile associazione di specie uniche in Natura non è stata sinora riscontrata in nessun'altra giacitura mineralogica toscana.

METACINABRO E TIEMANNITE

Il metacinabro e la tiemannite sono stati rinvenuti in fratture tardive che interessano le lenti di marmi dolomitici incassati nella mineralizzazione a barite e ossidi di ferro; a queste due specie mercurifere si associano, impiantati su un tappeto di cristalli romboedrici incolori di dolomite ferrifera, masserelle o rari individui rossi di cinabro e cristalli tetraedrici, grandi fino a 8 mm, di una tetrahedrite ricca in Hg e Ag. Metacinabro e tiemannite si rinvencono intimamente associate all'interno dello stesso cristallo. Gli individui, di abito cubico o tetraedrico (Fig. 1), sono talvolta geminati secondo {111} e generalmente si presentano più o meno profondamente striati secondo [110]. Il colore è nero e la lucentezza submetallica. Le dimensioni massime osservate raggiungono 1 mm di spigolo.

L'identificazione di queste due specie mineralogiche è basata su analisi diffrattometriche a raggi X, analisi chimiche EDS in microscopia elettronica a scansione e analisi chimiche WDS in microsonda elettronica. Gli studi diffrattometrici sono stati eseguiti con camera Gandolfi da 114,6 mm e radiazione $CuK\alpha$. I diffrattogrammi di polvere hanno mostrato generalmente le sole righe della tiemannite (diffrattogramma #4925, Tab. 1); in sole due occasioni (diffrattogramma #4364, Tab. 1) è stata registrata la contemporanea presenza di riflessi attribuibili al metacinabro ed alla tiemannite.

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Pisa, via S. Maria 53, 56126 Pisa

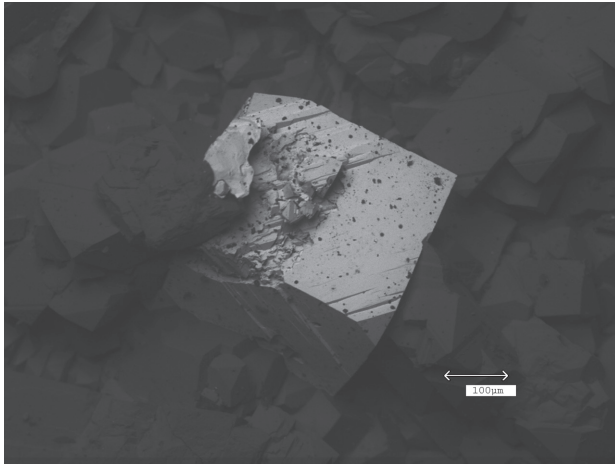


Fig. 1 - Metacinnabro-tiemannite, cristallo formato dalla combinazione di {100} e {111}.

In quest'ultimo diffrattogramma, la presenza del riflesso 111 della fase selenifera non è stato misurato ma la sua presenza è mostrata da una asimmetria verso il basso angolo del riflesso 111 del metacinnabro.

In Tabella 2 sono riportati i parametri di cella del metacinnabro e della tiemannite di Buca della Vena, raffinati utilizzando il programma Celref (Laugier & Bochu, 1999), ed i corrispondenti valori per le fasi sintetiche (Anthony *et al.*, 1990).

I valori dei parametri di cella del metacinnabro e della tiemannite della miniera di Buca della Vena sono rispettivamente maggiori e minori di quelli delle corrispondenti fasi sintetiche; ciò è legato alla particolare

composizione chimica delle due fasi mineralogiche che vede la presenza di un elevato contenuto di selenio in sostituzione dello zolfo nel metacinnabro, con conseguente aumento del lato della cella elementare, e viceversa con l'introduzione di zolfo al posto di selenio nella tiemannite.

Le analisi chimiche quantitative sono state condotte con microsonda elettronica; le condizioni operative sono riportate, unitamente ai risultati, in Tab. 3. Gli standard utilizzati sono: cinabro (Hg $M\alpha$, S $K\alpha$), selenio (Se $L\alpha$). Il ricalcolo delle analisi chimiche sulla base di (S + Se) = 1 atomo per unità formula (*apfu*) mostra la presenza di una serie di punti analisi corrispondenti a un metacinnabro ricco in Se (analisi 1-4), con composizione media $Hg_{1,04}(S_{0,70}Se_{0,30})$; le analisi 5-8 corrispondono invece a una tiemannite ricca in S, con composizione media $Hg_{1,08}(Se_{0,56}S_{0,44})$.

Earley (1950) ha osservato una relazione lineare fra la variazione del parametro di cella *a* della serie tiemannite-metacinnabro e la composizione dei termini di tale serie. In Figura 2 viene mostrata la variazione di tale parametro in funzione del contenuto in atomi di Se per unità formula. I simboli di colore nero rappresentano i valori dei parametri di cella raffinati sulla base dei diffrattogrammi di polvere, con a fianco la corrispondente formula chimica; i simboli bianchi indicano invece i parametri di cella calcolati per gli otto punti analisi riportati in Tabella 3.

Si può osservare una buona corrispondenza fra le composizioni chimiche teoriche, calcolate sulla base dei parametri di cella raffinati, e le composizioni chimiche ottenute mediante le analisi in microsonda. Pertanto all'interno dei campioni studiati i dati chimici e diffrattometrici evidenziano la presenza di due fasi, un metacinnabro ricco in Se ed una tiemannite ricca in S.

Tab. 1 - Diffrattogrammi di polveri del metacinnabro e della tiemannite di Buca della Vena.

#4925		#4364		metacinnabro PDF 6-261			tiemannite PDF 8-469		
$I_{meas.}$	$d_{meas.}$	$I_{meas.}$	$d_{meas.}$	I_{tab}	$d_{tab.}$	<i>hkl</i>	$I_{tab.}$	$d_{tab.}$	<i>hkl</i>
s	3,446						100	3,51	111
		s	3,405	100	3,378	111			
mw	2,987	w	2,986				16	3,04	200
		mw	2,949	35	2,926	200			
m	2,118	mw	2,120				50	2,151	220
		m	2,087	55	2,068	220			
m	1,806	mw	1,806				30	1,835	311
		m	1,779	45	1,7644	311			
vw	1,728	vw	1,732				4	1,757	222
		w	1,702	10	1,6891	222			
w	1,497	vw	1,501				6	1,521	400
		w	1,477	8	1,4627	400			
w	1,374	vw	1,378				10	1,396	331
		w	1,358	12	1,3424	331			

s: strong (forte); m: medium (medio); mw: medium-weak; w: weak (debole); vw: very weak (molto debole).

Tab. 2 - parametri di cella dei campioni di metacinabro e tiemannite.

#4925	Tiemannite	5,987(7)
#4364	Metacinabro	5,91(1)
#4364	Tiemannite	6,00(1)
	Tiemannite sintetica	6,085
	Metacinabro sintetico	5,851

Mediante analisi qualitative EDS si è osservato come nella porzione periferica di alcuni cristalli il contenuto di S sia prevalente su quello di Se, elemento quest'ultimo che diviene più abbondante nel nucleo dei cristalli. Pertanto pare possibile ipotizzare l'esistenza di una zonatura composizionale, con un bordo esterno impoverito in Se rispetto al nucleo. Tuttavia, le osservazioni in elettroni retrodiffusi (BSE) non hanno consentito di osservare alcuna variazione di luminosità correlabile alla zonazione composizionale dei cristalli esaminati (Fig. 3). Questo fatto potrebbe essere dovuto legato al forte contrasto di numero atomico fra Hg ($Z = 80$) rispetto a S ($Z = 16$) e Se ($Z = 34$). Le variazioni composizionali del rapporto Se/S potrebbero non essere in grado di generare una risposta apprezzabile nelle immagini BSE.

DISCUSSIONE

Nel corso di questo studio è stato identificato per la prima volta nelle mineralizzazioni idrotermali delle Alpi Apuane un minerale di Se, la tiemannite; quantità significative di Se, pari a 2,86 wt.%, sono state comunque osservate anche nei cristalli di izoklakeite delle cavità dei marmi di Seravezza (Orlandi *et al.*, 2010) mentre in percentuali decisamente inferiori questo elemento è stato rilevato anche nel metacinabro zincifero (0,22-0,24 wt.%) e nella sfalerite mercurifera (0,11-0,20 wt.%) della miniera di Levigliani (Dini, 1995; Dini *et al.*, 1995), oltre che nella jamesonite di Fornovolasco (0,02 wt.%; Orlandi *et al.*, 2008).

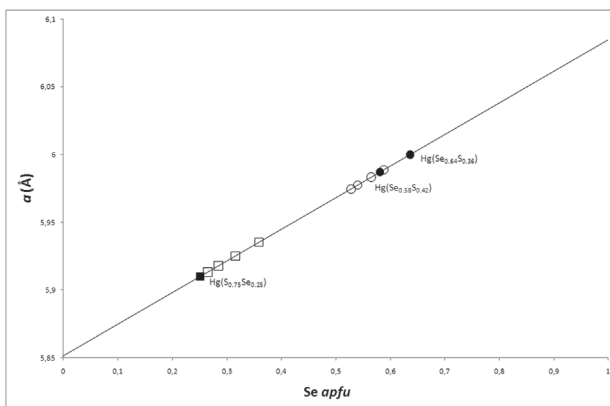


Fig. 2 - Relazione fra la composizione chimica e il parametro di cella nella serie metacinabro-tiemannite della miniera Buca della Vena. I quadrati indicano il metacinabro; i cerchi rappresentano la tiemannite. I simboli di colore nero raffigurano i valori dei parametri di cella raffinati sulla base dei diffrattogrammi di polvere; i simboli di colore bianco mostrano il valore dei parametri di cella calcolati per gli otto punti analisi eseguiti.

Per quanto riguarda i campioni di Buca della Vena, la contemporanea presenza, all'interno di uno stesso frammento, di un metacinabro ricco in Se e di una tiemannite ricca in S richiede un accurato esame delle relazioni di fase nel sistema Hg-Se-S per poter comprendere le cause di questo fenomeno. Infatti la presenza, in uno stesso cristallo, di due fasi isostrutturali potrebbe far ipotizzare l'esistenza di una lacuna di miscibilità fra di esse o, in alternativa, suggerire delle variazioni chimico-fisiche nell'ambiente di deposizione di questa fase. Esistono pochi studi sul sistema Hg-Se-S; nelle sintesi mirate a ottenere termini di miscela tiemannite - metacinabro si sono ottenuti tutti i termini intermedi per composizioni comprese nell'intervallo $Hg(S_{0,6}Se_{0,4}) - HgSe$, mentre per contenuti di Se inferiori il prodotto di sintesi era cinabro (Earley, 1950). Boctor & Kullerud (1986) affermano che la tiemannite e il metacinabro stechiometrico formano una soluzione solida completa

Tab. 3 - analisi chimiche del metacinabro e della tiemannite di Buca della Vena.

Condizioni operative: 20 kV, 20 nA.								
	1	2	3	4	5	6	7	8
Hg	81,48	82,35	79,70	80,46	78,40	77,37	77,61	77,14
S	9,15	9,04	8,59	7,91	5,41	5,30	5,03	4,71
Se	8,11	8,85	9,75	10,89	14,89	15,31	16,09	16,53
Totale	98,74	100,23	98,03	99,26	98,70	97,99	98,73	98,37
<i>apfu</i>								
Hg	1,05	1,04	1,02	1,04	1,09	1,07	1,07	1,08
S	0,74	0,72	0,68	0,64	0,47	0,46	0,44	0,41
Se	0,26	0,28	0,32	0,36	0,53	0,54	0,56	0,59
S/Se	2,8	2,5	2,2	1,8	0,9	0,9	0,8	0,7

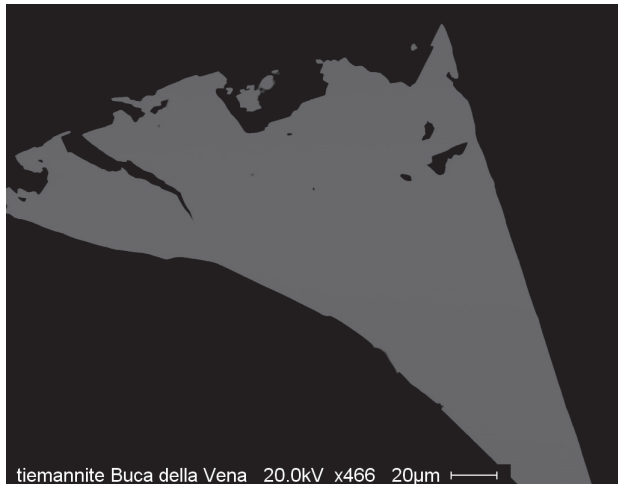


Fig. 3 - Immagine in BSE di una sezione lucida di tiemannite.

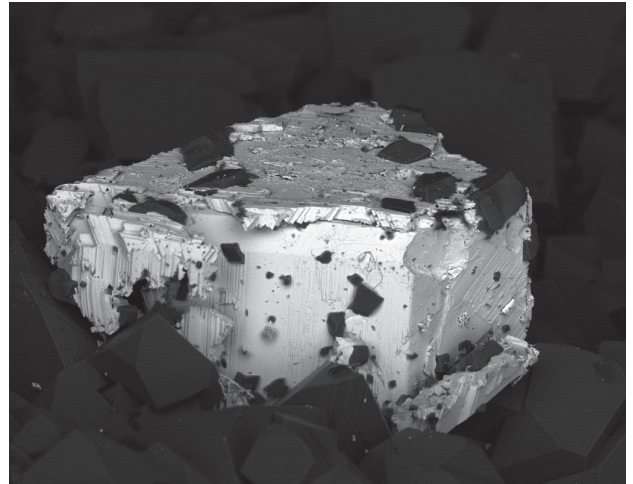


Fig. 4 - Cristallo di tiemannite, di 1 mm di spigolo, con un bordo scheletrico di metacinnabro, in associazione a dolomite ferrifera.

al di sopra di 345°C , mentre al di sotto di questa temperatura il metacinnabro si trasforma in cinabro, come già osservato da Dickson & Tunell (1959). La presenza in natura del polimorfo cubico del composto HgS è quindi legata alla presenza di impurezze di Fe, Zn e Se che tendono a rendere stabile questa fase. Metacinnabro e tiemannite sono isostrutturali con la sfalerite; andando a considerare il sistema ZnS-ZnSe , Wright *et al.* (1965) hanno osservato l'esistenza di una soluzione solida completa a $T > 300^{\circ}\text{C}$, soluzione che si mantiene estesa fino almeno a 160°C . Non sembrano pertanto esistere dati sperimentali a supporto di una ipotetica lacuna di miscibilità fra tiemannite e metacinnabro, di cui d'altronde non se ne potrebbero cogliere ragioni cristallografiche vista la similitudine nel comportamento di S e Se.

Pertanto la contemporanea presenza, in uno stesso frammento, di metacinnabro e di tiemannite può essere dovuta a variazioni intercorse durante la deposizione di questi cristalli. Il frammento da cui è stato raccolto il diffrattogramma #4364 è stato prelevato sul bordo esterno di un cristallo euedrale; il diffrattogramma #4925 è stato eseguito prelevando un campione in una posizione più interna del medesimo cristallo. Le osservazioni in microscopia elettronica a scansione, utilizzando gli elettroni secondari, mostrano la presenza di accrescimenti scheletrici di micrometrici tetraedri (Fig. 4) al di sopra dei cristalli studiati. Si può quindi ipotizzare, anche alla luce delle osservazioni relative alle variazioni chimiche del rapporto S/Se fra bordo e nucleo dei cristalli, che, dopo la formazione dei cristalli euedrali di tiemannite ricca in S, si sia avuta una diminuzione della f_{Se_2} con la conseguente cristallizzazione di un metacinnabro ricco in Se. Lo scarso numero di campioni raccolti e il loro rinvenimento in una piccolissima e limitata area della miniera induce a pensare che la formazione dei cristalli di tiemannite sia il risultato di un locale incremento della f_{Se_2} , seguita da una sua rapida

diminuzione, con il passaggio dal seleniuro tiemannite al solfuro metacinnabro.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il professor Massimo Nespolo per aver fatto eseguire le analisi chimiche quantitative in microsonda elettronica presso l'Università di Nancy (Francia). Siamo grati anche al dott. Andrea Dini dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR-Pisa per gli utili suggerimenti e la revisione critica del testo.

BIBLIOGRAFIA

- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C., 1990. *Handbook of Mineralogy. Volume 1 - Elements, Sulfides and Sulfosalts*. Mineral Data Publishing, Tucson, 588 pp.
- Boctor N.Z., Kullerud G., 1986. Mercury selenide stoichiometry and phase relations in the mercury-selenium system. *Journal of Solid State Chemistry* 62: 177-183.
- Dana E.S., 1892. The system of mineralogy of James Dwight Dana. Descriptive mineralogy. Sixth Edition. John Wiley & Sons, New York, pp. 63-64.
- D'Achiardi A., 1876. Su di alcuni minerali toscani. Guadalcazarite di Levigliani. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 2: 112-113.
- Dickson F.W., Tunell G., 1959. The stability relations of cinnabar and metacinnabar. *American Mineralogist* 44: 471-487.
- Dini A., 1995. Metacinnabro zincifero («leviglianite») e sfalerite mercurifera della miniera di Levigliani (Alpi Apuane, Toscana). *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 102: 67-71.
- Dini A., Benvenuti M., Lattanzi P., Tanelli G., 1995. Mineral assemblages in the Hg-Zn-(Fe)-S system at Levigliani, Tuscany, Italy. *European Journal of Mineralogy* 7: 417-427.
- Dini A., Orlandi P., 1995. Coloradoite (HgTe), from Buca della Vena mine, Apuan Alps, Tuscany, Italy. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 102: 47-50.
- Earley J.W., 1950. Description and synthesis of the selenide minerals. *American Mineralogist* 35: 337-364.
- Laugier J., Bochu B., 1999. *CELREF: Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram*. Laboratoire des Maté-

- riaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Grenoble, France.
- Manasse E., 1920. Sulla levigianite. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 33: 156-163.
- Mellini M., Merlino S., Orlandi P., 1979. Versiliaite and apuanite, two new minerals from the Apuan Alps, Italy. *American Mineralogist* 64: 1230-1234.
- Moore G.E., 1872. On the occurrence in nature of amorphous mercuric sulphide. *American Journal of Science* 3: 449-454.
- Orlandi P., Dini A., 2004. Die Mineralien der Buca della Vena-mine, Apuaner Berge, Toskana, Italien. *Lapis* (1): 11-24.
- Orlandi P., Moëlo Y., Biagioni C., 2008. Jamesonite delle miniere di Fornovolasco (Vergemoli, Lucca): primo ritrovamento sulle Alpi Apuane. *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem.* 113: 89-95.
- Orlandi P., Moëlo, Y., Biagioni C., 2010. Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). X. Dadsonite from Buca della Vena mine and izoklakeite from Seravezza marble quarries. *Periodico di Mineralogia* 79: 113-121.
- Penfield S.L., 1885. Crystallized Tiemannite and Metacinnabarite. *American Journal of Science* 29: 449-454.
- Wright H.D., Barnard W.M., Halbig J.B., 1965. Solid solution in the system ZnS-ZnSe and PbS-PbSe at 300° C. and above. *American Mineralogist* 50: 1802-1815.

(ms. pres. il 15 luglio 2009; ult. bozze il 3 luglio 2010)