

Nota preliminare sui minerali della Miniera del Taubenleck (Gola del Bletterbach, Aldino, BZ)

Preliminary note about the minerals of the Taubenleck Mine (Bletterbach Gorge, BZ, Italy)

→ Paolo Ferretti¹, Italo Campostrini², Francesco Demartin² & Ivano Rocchetti¹

¹ MUSE, Museo delle Scienze di Trento, Italy; e-mail: paolo.ferretti@muse.it; ivanorocchetti@tiscali.it

² Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica, Italy; e-mail: italo.campostrini@unimi.it; francesco.demartin@unimi.it

RIASSUNTO

In questa nota sono descritti i minerali rinvenuti presso la Miniera del Taubenleck, sito minerario datato al XV–XVI secolo situato sul versante sinistro della Gola del Bletterbach (Aldino, BZ). Gli antichi scavi sono impostati in corrispondenza dei livelli carboniosi ricchi in Cu e U alla base delle Arenarie di Val Gardena (Permiano superiore). L'alterazione della mineralizzazione primaria a pirite, covellite, tennantite e uraninite che impregnano i legni carbonificati ha prodotto non solo i comuni carbonati di rame (azzurrite e malachite) finora segnalati in letteratura, ma una più articolata paragenesi: solfati di Cu (devillina, langite, posnjakite e serpierite) e arseniati, tra i quali la poco comune strashimirite. L'unico minerale secondario di uranio finora identificato è la zeunerite/meta-zeunerite. Il ritrovamento di maggiore importanza è rappresentato dalla middlebackite, un ossalato di rame di formula $Cu_2C_2O_4(OH)_2$. Per la specie, approvata dall'IMA nell'aprile 2016 (IMA 2015-115), si tratta della terza segnalazione mondiale, dopo quella della località tipo della Iron Monarch quarry (Iron Knob, Middleback Range, Australia) e della località di San Lugano, al confine tra Carano (TN) e Trodena/Truden (BZ). In attesa di confermare la presenza di altri minerali, in particolare di una serie di arseniati di difficile determinazione, l'identificazione certa di 15 minerali nuovi per la Miniera del Taubenleck ha portato ad infoltire l'elenco delle specie mineralogiche documentate nel sito Dolomiti UNESCO della Gola del Bletterbach, che passa così a 38 unità.

PAROLE CHIAVI

middlebackite, strashimirite, Arenaria di Val Gardena, tronchi carbonificati, minerali supergenici

ABSTRACT

This note describes the minerals found at the Taubenleck Mine, a mining site dated between XV and XVI century and located on the left side of the Bletterbach Gorge (Aldino, BZ). The old mining site is located at the coal levels rich in Cu and U, at the base of the Gröden/Val Gardena Sandstone (upper Permian).

The weathering of pyrite, covellite, tennantite and uraninite, concentrated inside the coalified woods produced not only common copper carbonates (azurite and malachite) so far reported in the literature but a more complex paragenesis: copper sulfates (devilline, langite, posnjakite and serpierite) and arsenates, including the uncommon strashimirite. The only secondary uranium mineral so far identified is zeunerite/meta-zeunerite. The most important finding is represented by the copper oxalate middlebackite, $Cu_2C_2O_4(OH)_2$. For the latter species, approved by the IMA CNMNC in April 2016 (IMA2015-115), it is the third global record, after the type locality occurrence at the Iron Monarch quarry (Iron Knob, Middleback Range, Australia) and the one from San Lugano, located between Carano (TN) and Trodena/Truden (BZ).

Waiting to confirm the presence of other minerals, especially a series of arsenates difficult to determine, the identification of 15 new mineral for the Taubenleck Mine has enriched the list of mineralogical species of the Bletterbach Gorge Dolomiti UNESCO site that now consists of 38 mineral phases.

KEY WORDS

middlebackite, strashimirite, Val Gardena Sandstones, coalified woods, secondary minerals

1. INTRODUZIONE

Oltre a rappresentare un sito geopaleontologico di rilievo internazionale, riconosciuto dallo status di Geopark e dall'inserimento in uno dei nove sistemi che costituiscono le Dolomiti Patrimonio dell'Umanità UNESCO, la Gola del Bletterbach annovera al suo interno anche un sito di indiscusso valore storico-minerario: la Miniera del Taubenleck. I suoi imbocchi si trovano sul versante sinistro del solco erosivo, circa a q. 1460 m, lungo il sentiero numero 3 che da Redagno/Radein porta sul fondo della gola. La struttura della miniera e le tracce di lavorazione ottimamente conservate al suo interno portano a datare i lavori al XV–XVI secolo (Fig. 1–3), come attestato anche da ricerche storiche (Kuntscher, 1990; Baumgarten et

al., 1998). La presente nota si propone di arricchire il quadro paragenetico dei minerali presenti nella Gola del Bletterbach, in particolare con la descrizione delle numerose fasi derivanti dall'alterazione della mineralizzazione primaria riscontrate nel corso dei rilievi archeominerari finalizzati allo studio e alla valorizzazione della Miniera del Taubenleck, condotti in collaborazione tra MUSE, Ecomuseo Argentario e Geopark Bletterbach. In letteratura infatti la segnalazione di minerali secondari si limita a specie comuni come azzurrite e malachite al Taubenleck, a cerussite e anglesite presso la cascata del Butterloch (Wopfner & Drake-Brockman, 2017), nonché a mimetite e "partizite", minerale recentemente discredito e corrispondente alla cuproroméite (Griesbecke, 1979; Wopfner et al., 1983; Mills et al., 2016).



FIG. 1: Fronte di avanzamento con evidenti tracce di lavorazione manuale; alla base il livello mineralizzato con evidenti aloni di minerali di alterazione in corrispondenza del legno carbonificato.

FIG. 1: Face of the adit with evident manual toolmarks; downward the mineralized level with evident halos of weathering minerals by the coalified wood.



FIG. 2: La porzione di un grande tronco carbonificato intercettata dai fronti di avanzamento.
FIG. 2: Portion of a big coalified tree trunk intercepted from the front of the adit.

2. QUADRO GEOLOGICO E GIACIMENTOLOGICO

Dal punto di vista stratigrafico la miniera è posizionata entro l'Arenaria di Val Gardena (Permiano superiore) pochi metri sopra il limite con le ignimbriti del Gruppo Atesino (Permiano inferiore). La successione sedimentaria del Permiano superiore consiste nei depositi continentali di piana alluvionale dell'Arenaria di Val Gardena e nei sedimenti di ambiente marino marginale della Formazione a Bellerophon. Tale successione rappresenta i termini inferiori del secondo ciclo tettono-sedimentario Permo-Triassico, al quale sono riferibili anche la Formazione di Werfen e la Dolomia del Serla Inferiore (Massari et al., 1994; Neri et al., 1994; Massari & Neri, 1997). L'*unconformity* alla base dell'Arenaria di Val Gardena indica una prolungata esposizione subaerea con erosione del substrato vulcanitico e conseguente articolata topografia. In tale contesto iniziò la deposizione dell'Arenaria di Val Gardena, riferibile ad un ambiente di piana alluvionale, che dai settori prossimali a quelli più distali vede il passaggio da depositi di conoide alluvionale, a canale intrecciato, canale meandriforme, piana costiera e *terminal fan*; paleosuoli arrossati con orizzonti evaporitici a noduli di gesso indicano un clima caldo e semiarido (Avanzini & Tomasoni, 2002). La porzione basale dell'Arenaria di Val Gardena corrisponde con la prima delle cinque sequenze deposizionali di terzo ordine identificate da Massari et al. (1994), rappresentata principalmente da depositi di conoide alluvionale alternati a mudstone arrossati con orizzonti pedogenizzati ad evaporiti.

La mineralizzazione oggetto delle antiche coltivazioni è impostata all'altezza di un livello mineralizzato a Cu e U posizionato alla base dell'Arenaria (Permiano superiore). Le maggiori concentrazioni si riscontrano presso accumuli di frustoli carboniosi e soprattutto all'interno di tronchi carbonificati di dimensioni fino a metriche, impregnati di pirite framboideale, covellite, tennantite e uraninite, circondati da evidenti aloni colorati di minerali supergenici (Fig. 4).

Tale mineralizzazione è riconducibile a giacimenti di tipo *sandstone uranium*. Tale tipologia di giacimento prevede un modello genetico dato da una sorgente continentale costituita da graniti o da vulcaniti acide - nel nostro caso quelle del Gruppo Atesino - sottoposta ad erosione in clima continentale arido e successivo trasporto di U e altri metalli pesanti come Cu, Pb, Zn sotto forma di ioni disciolti in acquiferi clastici, nel nostro caso i depositi di conoide alluvionale dell'Arenaria di Val Gardena. La deposizione di tali ioni avviene per il forte calo di solubilità dovuto all'incontro tra acque di falda mineralizzate (e alcaline) e l'ambiente fortemente riducente dato dagli accumuli di tronchi e sostanza organica nei canali o nei depositi di *overbank*. La peculiare colorazione grigiastra che assumono le arenarie per una fascia di alcuni metri attorno ai livelli a tronchi carbonificati è un tipico esempio di fronte di riduzione (*roll front*).

Giacimenti di questo tipo rappresentano attualmente circa la metà delle risorse mondiali di uranio. Ma nel periodo di attività della miniera non era l'uranio il minerale utile estratto, bensì il rame, presente in quantitativi decisamente esigui, come si desume anche dall'etimologia di Taubenleck (dal tedesco "tauben Eck"=angolo sterile). Simili quantitativi evidentemente erano sufficienti in quel contesto storico per giustificare la ricerca mineraria.

Un secondo livello, mineralizzato a Pb e Zn, si trova più a monte, ad ovest della cascata del Butterloch, poco sotto il banco a cefalopodi (parte alta della successione delle Arenarie di Val Gardena), rappresentato da arenarie scure con lenti carboniose e sabbie



FIG. 3: Volta della galleria interamente costituita da legno carbonificato ricoperto da diffuse mineralizzazioni secondarie.

FIG. 3: Roof of the gallery made off coalified wood covered with widespread secondary mineralizations.



FIG. 4: Frammento di tronco carbonificato crollato dalla volta presso l'ingresso della galleria principale.

FIG. 4: Fragment of coalified tree trunk collapsed from the roof of the gallery near the main entrance.

bituminose impregnate di galena e sfalerite, cui si associano in minor misura pirite e tennantite (Wopfner & Drake-Brockman, 2017). La coltivazione è impostata in corrispondenza di un livello mineralizzato a Cu e U alla base delle Arenarie di Val Gardena (Permiano superiore), posizionato pochi metri sopra il limite con le ignimbriti del Gruppo Atesino (Permiano inferiore). Le maggiori concentrazioni si osservano in corrispondenza di accumuli di frustoli carboniosi e principalmente all'interno di tronchi carbonificati di dimensioni fino a metriche, impregnati di pirite, covellite, tennantite e uraninite, circondati da evidenti aloni colorati di minerali supergenici (Fig. 4). I quantitativi di minerale utile sono decisamente esigui, come si desume anche dall'etimologia di Taubenleck (dal tedesco "taubes Eck" = angolo sterile), ma evidentemente sufficienti in quel contesto storico per giustificare una simile ricerca mineraria. Un secondo livello, mineralizzato a Pb e Zn, si trova più a monte, ad ovest della cascata del Butterloch, poco sotto il banco a cefalopodi (parte alta

della successione delle Arenarie di Val Gardena), rappresentato da arenarie scure con lenti carboniose e sabbie bituminose impregnate di galena e sfalerite, cui si associano in minor misura pirite e tennantite. Per un quadro geologico completo e l'interpretazione genetica delle mineralizzazioni primarie del Bletterbach si rimanda al lavoro di Wopfner & Drake-Brockman (2017) pubblicato su questo stesso volume. In letteratura la segnalazione di minerali secondari si limita a specie comuni come azzurrite e malachite al Taubenleck, a cerussite e anglesite presso la cascata del Butterloch (Wopfner & Drake-Brockman, 2017), nonché a mimetite e "partizite", minerale recentemente discredito e corrispondente alla cuproroméite (Griesecke, 1979; Wopfner et al., 1983; Mills et al., 2016). La presente nota si propone di arricchire il quadro paragenetico con la descrizione dei minerali secondari riscontrati nel corso dei rilievi archeominerari finalizzati allo studio e alla valorizzazione della Miniera del Taubenleck, condotti in collaborazione tra MUSE, Ecomuseo Argentario e Geopark Bletterbach.

3. METODICHE DI ANALISI

Sono state effettuate campionature in tutte le sezioni della miniera privilegiando le porzioni maggiormente mineralizzate, quindi attorno o all'interno dei legni carbonificati, prestando la massima attenzione a non alterare le tracce di lavorazione presenti sui fronti di avanzamento, in quanto rappresentano un elemento fondamentale per l'interpretazione del contesto archeominerario. La selezione del materiale è stata eseguita al microscopio binoculare, quindi un primo screening per l'identificazione dei minerali è stato svolto tramite micro-spettroscopia Raman. Lo strumento usato è costituito da: spettrometro ANDOR 303 con camera CCD iDus DV420A-OE (1024 pixels) raffreddata con doppia cella di Peltier; il laser a radiazione continua ha potenza variabile 0 ÷ 150 mW e $\lambda = 532$ nm, la fenditura d'ingresso misura 75 μm . La conferma delle identificazioni è stata effettuata eseguendo un'analisi morfologica e chimica semiquantitativa mediante microscopio elettronico a scansione (SEM) dotato di microanalisi EDS. Le osservazioni sono state condotte utilizzando lo strumento ZEISS EVO 40 XVP disponibile presso il MUSE - Museo delle Scienze di Trento.

Approfondimenti di indagine tramite diffrazione di raggi X su cristallo singolo sono stati eseguiti presso il Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Milano, utilizzando un diffrattometro ad area detector Bruker Apex II, con radiazione Mo-K α .

4. DESCRIZIONE DEI MINERALI

Vengono di seguito descritte le specie identificate nel corso dei campionamenti all'interno della Miniera del Taubenleck, tralasciando quelle già segnalate in letteratura e dando particolare spazio alla middlebackite, in assoluto il più importante elemento di novità di questa nota. Un quadro completo dei minerali presenti nella Gola del Bletterbach, ordinati per sistematica, si può consultare in Tab. 1.

Azzurrite (Azurite): È il più diffuso minerale supergenico di questa località: forma aloni azzurri attorno ai frammenti di carbone oppure delle chiazze pervasive entro le arenarie, in particolare presso la parete che si incontra sulla destra appena entrati

Elementi nativi		
Grafite (Graphite)	C	X
Solfuri e solfosali		
Calcocite (Chalcocite)	Cu ₂ S	Wopfner et al. (1983); Niedermayr (2007); Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Calcopirite (Chalcopyrite)	CuFeS ₂	Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Covellite	CuS	Wopfner et al. (1983), Niedermayr (2007), Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Galena	PbS	Wopfner et al. (1983); Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Pirite (Pyrite)	FeS ₂	Wopfner et al. (1983); Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Sfalerite (Sphalerite)	ZnS	Wopfner et al. (1983); Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Tennantite	Cu ₆ [Cu ₄ (Fe,Zn) ₂]As ₄ S ₁₃	Niedermayr (2007); Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Ossidi e idrossidi		
Cuprite	Cu ₂ O	X
Cuproroméite	Cu ₂ Sb ₂ (OH) ₇	Griesecke (1979); Wopfner et al. (1983)
Lepidocrocite	γ-Fe ³⁺ O(OH)	X
Uraninite	UO ₂	Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Quarzo (Quartz)	SiO ₂	Niedermayr (2007)
Carbonati		
Azzurrite (Azurite)	Cu ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	X
Calcite	CaCO ₃	X
Cerussite	PbCO ₃	Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	Wopfner (1984), Niedermayr (2007)
Malachite	Cu ₂ (CO ₃)(OH) ₂	X
Magnesite	MgCO ₃	Wopfner (1984); Niedermayr (2007)
Solfati		
Anglesite	PbSO ₄	Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Anidrite (Anhydrite)	CaSO ₄	Niedermayr (2007)
Barite (Baryte)	BaSO ₄	X
Brochantite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆	X
Celestina (Celestine)	SrSO ₄	Niedermayr (2007)
Devillina (Devilline)	CaCu ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	X
Gesso (Gypsum)	CaSO ₄ ·2H ₂ O	X
Jarosite	KFe ³⁺ ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	X
Langite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·2H ₂ O	X
Posnjakite	Cu ₄ (SO ₄)(OH) ₆ ·H ₂ O	X
Serpierite	Ca(Cu,Zn) ₄ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ ·3H ₂ O	X
Arseniati		
Beudantite	PbFe ³⁺ ₃ (AsO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	X
Calcofillite (Chalcophyllite)	Cu ₁₈ Al ₂ (AsO ₄) ₄ (SO ₄) ₃ (OH) ₂₄ ·36H ₂ O	X
Mimetite	Pb ₅ (AsO ₄) ₃ Cl	Griesecke (1979); Wopfner et al. (1983)
Segnitite	PbFe ³⁺ ₃ (AsO ₄)(AsO ₃ OH)(OH) ₆	X
Strashimirite	Cu ₄ (AsO ₄) ₂ (OH) ₂ ·2.5H ₂ O	X
Tirolite (Tyrolite)	Ca ₂ Cu ₉ (AsO ₄) ₄ (CO ₃)(OH) ₆ ·11H ₂ O	Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Zeunerite- Metazeunerite	Cu(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·10-16H ₂ O Cu(UO ₂) ₂ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	X
Silicati		
Coffinite?	USiO ₄ ·nH ₂ O	Wopfner & Drake-Brockman (2017)
Minerali organici		
Middlebackite	Cu ₂ C ₂ O ₄ (OH) ₂	X

TAB. 1: Elenco in ordine sistematico dei minerali della Gola del Bletterbach. Con la X sono indicate le specie riscontrate nella Miniera del Taubenleck nel corso di questa ricerca, in corsivo i minerali secondari.

TAB. 1: List of the Bletterbach Gorge minerals in systematic order. X indicates the species found at the Taubenleck Mine during this study, italic indicates the secondary minerals.

dall'imbocco principale. Non è stata osservata in cristalli idiomorfi; in qualche piccola geode nelle arenarie forma aggregati sferoidali di 2–3 mm di diametro, di un blu intenso, adagiati su spalmature di malachite. Osservati in sezione questi globuli mostrano una struttura fibroso-aggiata.

Barite (Baryte): Già citata in letteratura da Wopfner (1984) e Niedermayr (2007), è stata qui osservata in tavolette trasparenti, incolori, al massimo millimetriche.

Beudantite: Forma spalmature di colore giallo citrino che l'osservazione al SEM risolve in spray di cristalli, spesso biterminati, lunghi non più di 20 μm , i quali evidenziano un aspetto affusolato caratteristico del minerale in oggetto.

Brochantite: Solfato di rame qui riscontrato abbastanza comunemente, sotto forma di aggregati a ventaglio di cristalli lamellari allungati, dalla caratteristica colorazione verde smeraldo. Gli individui isolati sono poco comuni e raramente lo sviluppo è superiore al millimetro. Il minerale è stato identificato trami-

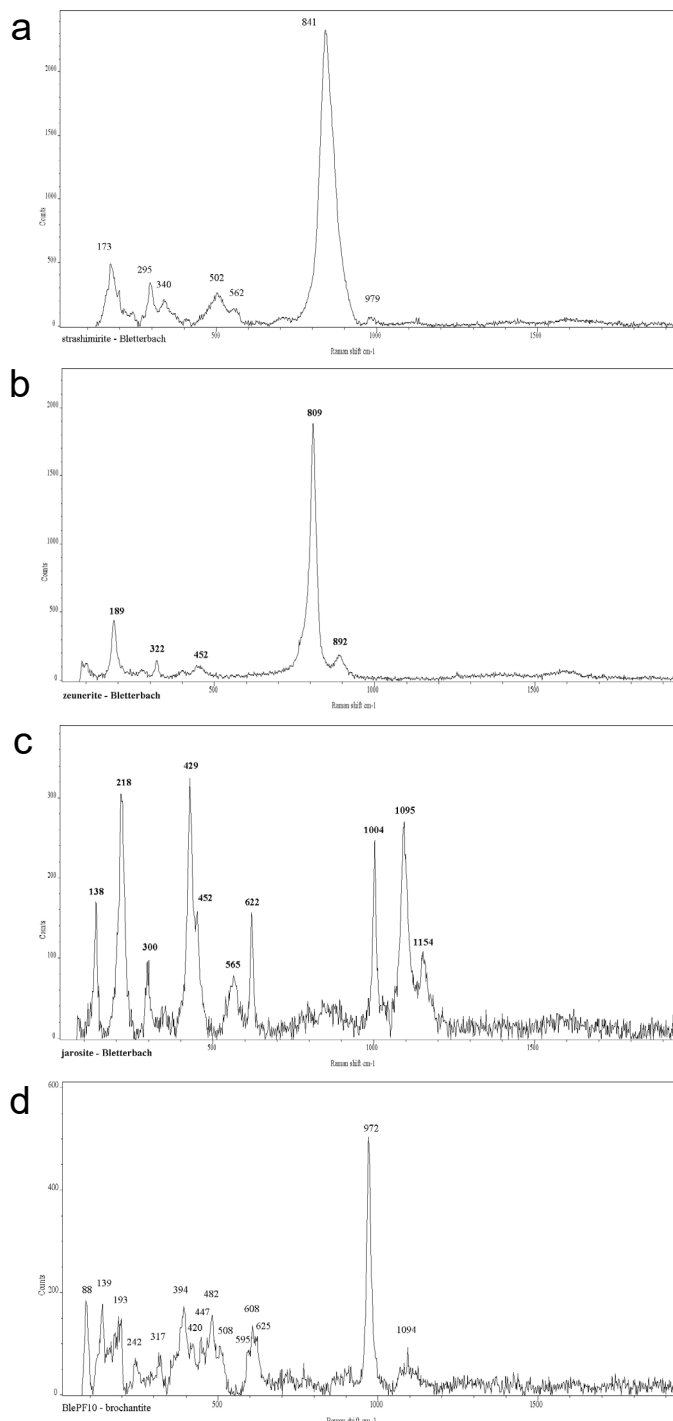
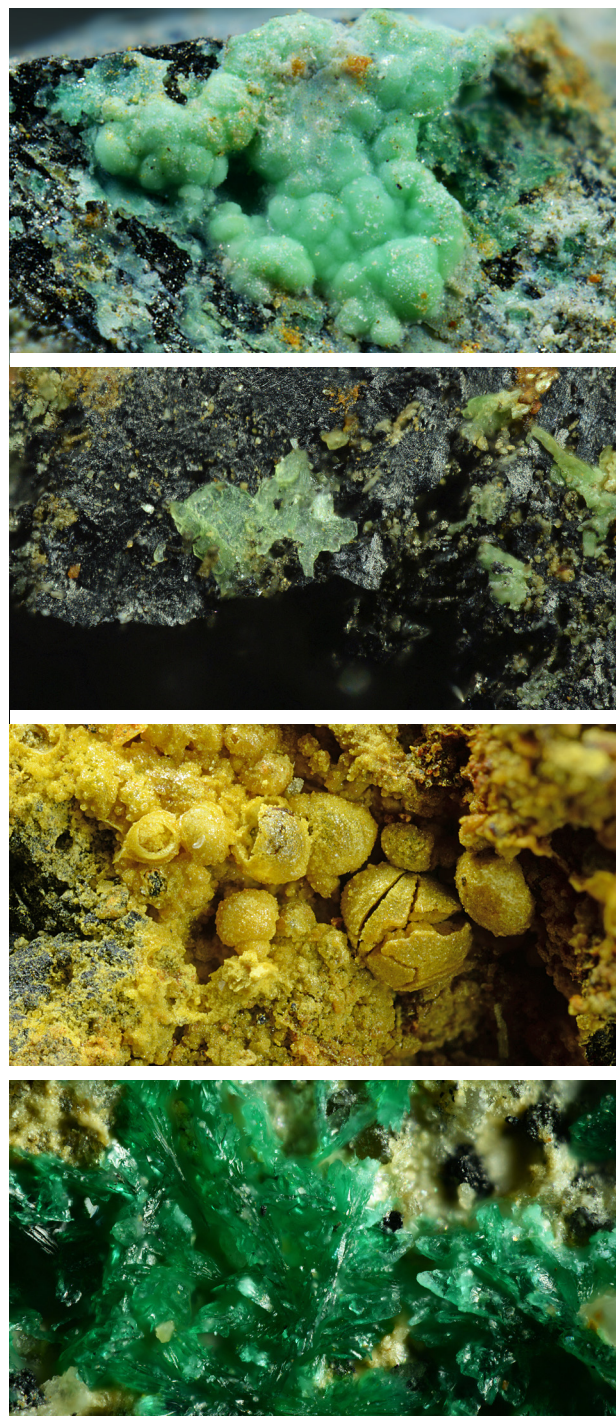


FIG. 5: Immagini di alcuni minerali secondari della Miniera del Taubenleck accompagnate dagli spettri Raman ottenuti: a) strashimirite: aggregati globulari su legno carbonificato - base campo inquadrato 1,5 mm; b) zeunerite/meta-zeunerite: cristalli tabulari su legno carbonificato - base campo inquadrato 3,6 mm; c) jarosite: aggregati globulari - base campo inquadrato 4 mm; d) brochantite: gruppo di cristalli su legno carbonificato - base campo inquadrato 1,8 mm.

FIG. 5: Pictures of some secondary minerals from Taubenleck Mine with the Raman spectra obtained: a) strashimirite: rounded aggregates on coalified wood - picture size mm 1.5; b) zeunerite/meta-zeunerite: tabular crystals on coalified wood - picture size mm 3.6; c) jarosite: rounded aggregates - picture size 4 mm; d) brochantite: group of crystals on coalified wood - picture size 1.8 mm.

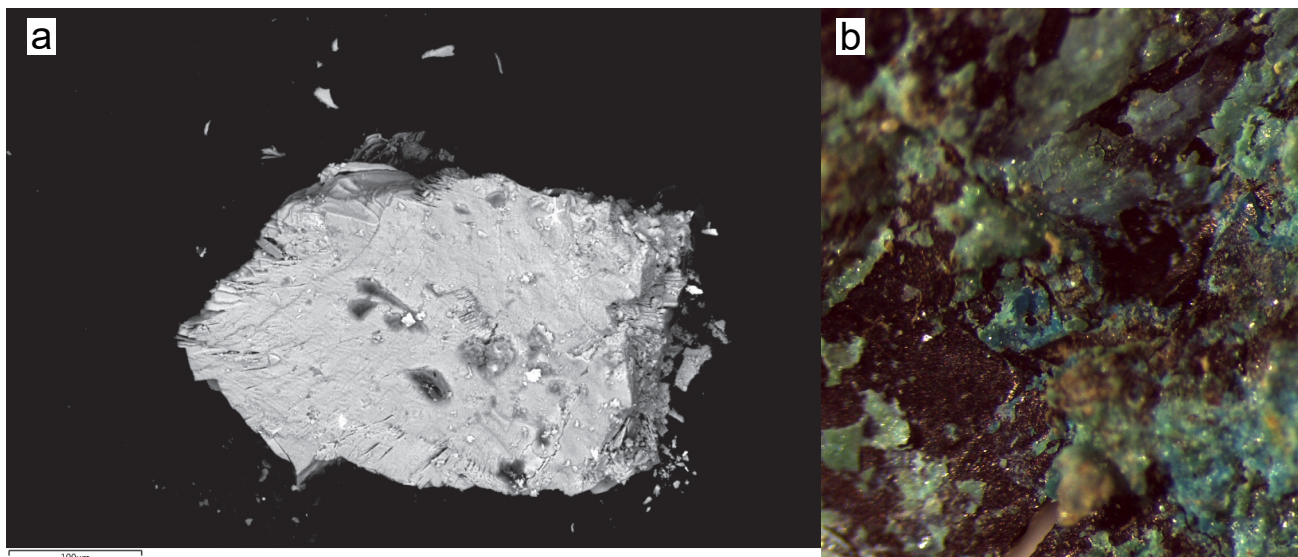


FIG. 6: a) Immagine SEM di un frammento di middlebackite; b) middlebackite: aggregati massivi azzurri con strashimirite - base campo inquadrato 4 mm.
FIG. 6: a) SEM image of a middlebackite fragment; b) Middlebackite: light blue massive aggregates with green strashimirite - picture size mm 4.

te spettroscopia Raman. Lo spettro (Fig. 5d) è in buon accordo con quelli del database RRUFF (R060117 e R060133).

Calcite: Comune all'interno delle arenarie come riempimento di venette oppure entro geodi rivestiti da cristalli scalenoedrici fino a centimetrici, di colore giallo aranciato.

Calcofillite (Chalcophyllite): Minerale poco comune, è stato riconosciuto in un unico campione sotto forma di sottili crosticine o aggregati mammellonari celesti. Lo spettro Raman è in buon accordo con quello del database RRUFF (R060702) che si riferisce ad una calcofillite di Majuba Hill (Pershing County, Nevada, USA). Gli spettri EDS mostrano la presenza di prevalente Cu e O con minori quantità di As, Al, S, in generale accordo con la formula chimica ideale della calcofillite.

Cuprite: Abbastanza comune, forma solamente spalmature dal caratteristico colore rosso scuro in quanto la formazione in fessure dei tronchi carbonificati troppo sottili impedisce lo sviluppo di cristalli idiomorfi.

Devillina (Devilline): Forma fitti aggregati di cristalli lamellari di color celeste più o meno intenso, con aspetto micaceo e lucentezza madreperlacea, che si associano a calcite, gesso, posnjakite, brochantite e cuprite. Questa fase, visivamente indistinguibile dalla serpierite, è stata identificata tramite spettroscopia Raman. Gli spettri EDS mostrano la presenza di Cu, O, S e Ca; le stime semiquantitative sono in generale accordo con la formula ideale della devillina.

Gesso (Gypsum): Molto comune, forma ciuffi di cristalli millimetrici incolori, striati in direzione dell'allungamento, con caratteristica terminazione obliqua.

Grafite (Graphite): Comune come componente dei tronchi carbonificati. È stata identificata nel corso di un'analisi preliminare sulla mineralizzazione contenuta nei tronchi stessi tramite diffrazione di raggi X da polveri e trattamento dei dati con metodo Rietveld.

Jarosite: Costituisce cristalli singoli di pochi micron, tozzi e con terminazioni acute, osservabili solo al SEM, associati ad aggregati botrioidali di colore arancione, costituiti da un arseniato/solfato di Fe non ancora definito con certezza e da beudantite. Lo spettro Raman (Fig. 5c) è in ottimo accordo con quelli riportati nel database RRUFF (R060113 e R070493). Gli spettri EDS mostrano la presenza di S, O, Fe e K; le stime semiquantitative sono in generale accordo con la formula ideale della jarosite. Un altro termine del gruppo dell'alunite, la plumbojarosite, era già noto in analoghi contesti geologici, essendo stata riscontrata nelle miniere di uranio del Trentino occidentale (Campostrini, 2013) e in località Contrada Cortiana, Valli del Pasubio, VI (Boscardin et al., 2011).

Langite: Forma cristalli allungati sino a millimetrici, limitati nel loro sviluppo dalla ristrettezza delle fratture nei legni carbonificati entro le quali si sviluppano in associazione con brochantite, serpierite e devillina. Lo spettro Raman è in buon accordo con quello del database RRUFF (R060090) che si riferisce alla langite di Allihies Mine (County Cork, Ireland) mentre si discosta nettamente da quello della posnjakite. Un'altra specie molto vicina alla langite è la wroewolfeite, il suo dimorfo. Non essendo disponibile lo spettro della wroewolfeite nel database RRUFF, il confronto si è basato sul lavoro di Frost et al. (2004), che evidenzia un evidente scostamento della posizione del picco principale della wroewolfeite rispetto a quello della langite. Poiché l'analisi EDS evidenzia la presenza di Cu, S, O e l'assenza di Al, si può escludere che si tratti di woodwardite-idrowoodwardite, unici minerali i cui spettri Raman potrebbero confondersi con quello della langite.

Lepidocrocite: Comune componente della limonite, questa fase è stata identificata tramite spettroscopia Raman indagando delle incrostazioni di colore arancio-ocra che ricoprono porzioni di tronchi carbonificati. Ad alti ingrandimenti si nota che tali superfici sono coperte da microcristalli dalla spiccata lucentezza metallica o da globuletti fibroso-raggiati in sezione, costituiti da minutissime lamelle.

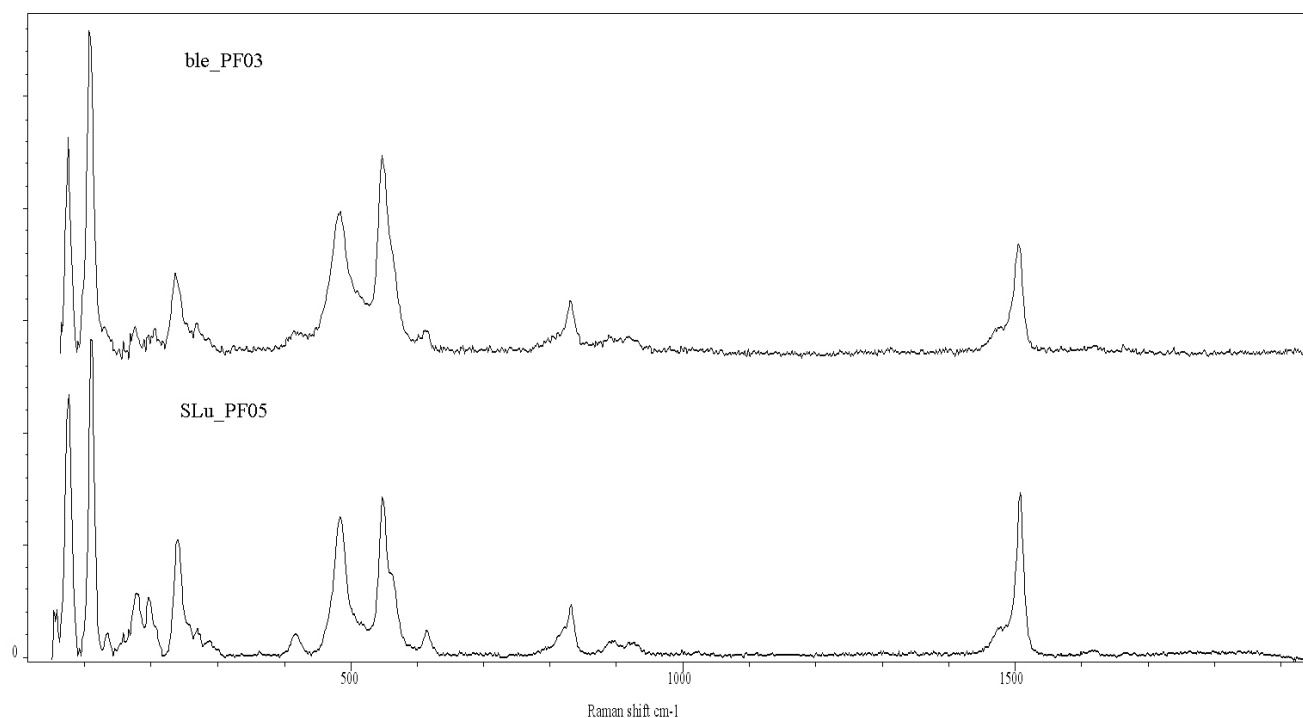


FIG. 7: Spettri Raman della middlebackite: confronto tra i campioni ble_pfo3 (Miniera del Taubenleck) e sl_u_pfo5 (Passo di San Lugano).
 FIG. 7: Raman spectra of middlebackite: comparison between the samples ble_pfo3 (Taubenleck Mine) and sl_u_pfo5 (Passo di San Lugano).

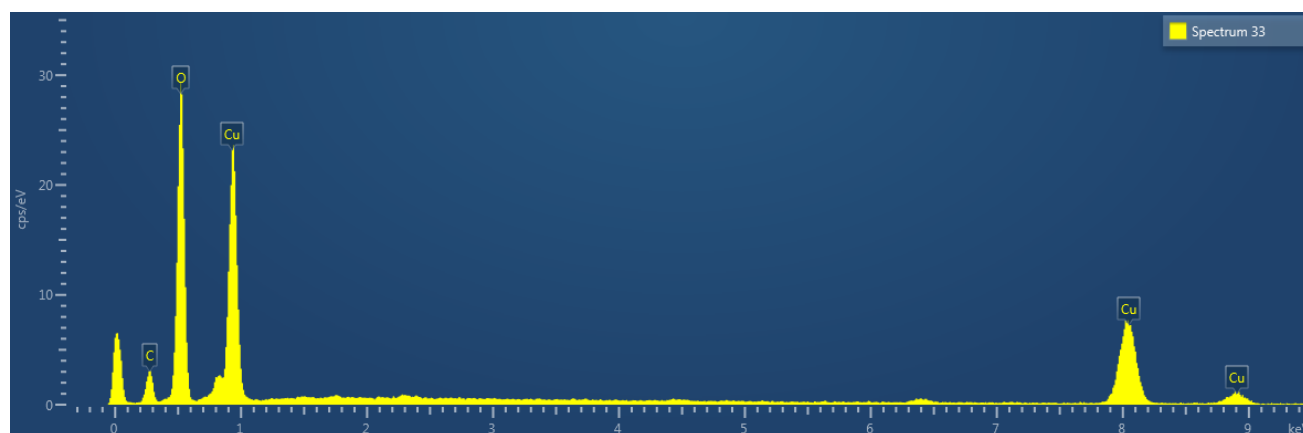


FIG. 8: Risultato della microanalisi sul campione di middlebackite ble_pfo3a.
 FIG. 8: Microanalysis result on the middlebackite sample ble_pfo3a.

Middlebackite: La middlebackite, di formula $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$, monoclinica (gruppo spaziale $P2_1/c$), è stata scoperta presso la Iron Monarch quarry (Iron Knob, Middleback Range, Eyre Peninsula, Australia) ed approvata dall'IMA solo nell'aprile 2016 (Elliot, 2016). Questo ossalato di Cu, finora era noto solo presso la sua type locality australiana e nei livelli a tronchi carbonificati alla base delle Arenarie di Val Gardena affioranti a NE del Passo di San Lugano, in linea d'aria circa 6 km a sud del Bletterbach. Quest'ultima segnalazione è descritta nel dettaglio in una nota breve all'interno di questo stesso volume (Demartin et al., 2017). La Miniera del Taubenleck rappresenta il terzo sito a livello mondiale dove è stata rinvenuta la specie, che qui si presenta sotto forma di masse traslucide mal cristallizzate di un bell'azzurro intenso, adagiate sulla consueta matrice carboniosa. La caratteristica tonalità di colore azzurro permette di distinguerla visivamente con una certa facilità da strashimirite e brochantite con cui è associata, ma anche dagli altri

minerali secondari di Cu della paragenesi in oggetto (Fig. 6). Il minerale fornisce uno spettro Raman che ovviamente non presenta riscontro nel database RRUFF, essendo la fase di recentissima scoperta. I picchi caratteristici si trovano a 78 cm^{-1} , 110 cm^{-1} , 179 cm^{-1} , 196 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 418 cm^{-1} , 483 cm^{-1} , 548 cm^{-1} , 614 cm^{-1} , 883 cm^{-1} , 895 cm^{-1} , 923 cm^{-1} , 1477 cm^{-1} , 1509 cm^{-1} . La sovrapposizione è invece perfetta con lo spettro ottenuto sui campioni del Passo di San Lugano (Fig. 7) (Demartin et al., 2017). Lo spettro EDS mostra la presenza di soli Cu, O e C, in linea con la composizione della middlebackite (Fig. 8).

Segnitite: Poco appariscente, forma aggregati mammellonari di colorazione bruno-rossastra. Alcuni campioni, costituiti da spalmature o masserelle polverulente, presentano valori significativi di S e basso As, facendo ipotizzare che possa trattarsi di un termine intermedio con la beudantite, insieme alla quale la segnitite forma una serie isomorfa.

Serpierite: Si presenta in sferule submillimetriche di colore azzurro intenso costituite da un fitto impacchettamento di cristalli lamellari riconoscibili solamente al SEM. Laddove gli individui che costituiscono questi aggregati sono meno serrati il colore passa a tonalità più chiare, fino a un celeste tenue. Questo minerale, a differenza di gran parte degli altri qui descritti, è stato rinvenuto sull'arenaria e non nei carboni ospitati al suo interno.

Strashimirite: Arseniato di Cu idrato poco comune, la strashimirite è documentata in Italia solo in altre tre località: Alpe Devero, Provincia Verbano-Cusio-Ossola (Guastoni et al., 2006; Guastoni, 2009), Miniera di Gambatesa, Genova (Balestra et al., 2009) e Miniera di Monte Avanza, Udine (Bortolozzi et al., 2015). Al Taubenleck risulta invece relativamente diffusa tra i minerali di alterazione, mostrando una certa variabilità morfologica: la si incontra sotto forma di crosticine, aggregati mammellonari oppure sferette di colorazione variabile dal verde chiaro all'azzurro tenue (Fig. 5a). Può anche formare aggregati di aspetto polverulento verde-azzurri, che le immagini al SEM risolvono come un intrico di cristalli malformati. Si trova associata a brochantite, middlebackite e arseniati non ancora identificati. Lo spettro Raman (Fig. 5a) è in buon accordo con quello del database RRUFF (R060142) che si riferisce ad una strashimirite di Majuba Hill (Pershing County, Nevada, USA).

Zeunerite/meta-zeunerite: Poco vistosa e forse per questo motivo riscontrata sporadicamente, forma submillimetriche tavolette a contorno quadrato o rettangolare, di colore verde, traslucide, spesso con angoli smussati. Lo spettro Raman (Fig. 5b) è in perfetto accordo con quello della zeunerite/meta-zeunerite di Mylar Mine (Majuba Hill, Antelope District, Pershing County, Nevada, USA) presente nel database RRUFF con la sigla (R070314).

Lo spettro EDS - evidenziando come elementi caratteristici As, O, Cu e U - è in linea con la composizione di zeunerite/meta-zeunerite, quest'ultima molto più comune della zeunerite, della quale rappresenta il prodotto della disidratazione.

Arseniati di Fe, Cu, Pb non identificati: Minutissimi aggregati botrioidali e globuli di colore variabile dal giallo-aranciato all'azzurro tenue, sulla base delle analisi micro-Raman possono essere solo genericamente classificati come arseniati; gli spettri infatti non sono sufficientemente dettagliati per una determinazione più precisa. Gli spettri EDS ottenuti su aggregati di diversa colorazione e forma, il cui diametro non supera i 100 µm, mostrano la presenza costante di As e Fe ai quali si possono associare percentuali significative e talora prevalenti di Pb e/o Cu.

6. CONCLUSIONI

Il presente lavoro ha portato ad accertare la presenza di middlebackite, un minerale di recente scoperta, associato ai tronchi carbonificati alla base delle Arenarie di Val Gardena, la cui origine è legata alla chelazione, da parte dello ione ossalato, di ioni rameici presenti in acque vadose che hanno permeato i residui organici dei tronchi carbonificati, dalla cui decomposizione lo ione ossalato ha avuto origine. Più in generale questa ricerca ha portato alla scoperta di 15 minerali nuovi per la Gola del Bletterbach; il numero delle specie documentate presso questa località passa così a 38 unità, contribuendo a definire un quadro

paragenetico di maggior dettaglio, in particolare riguardo la mineralizzazione a Cu e U collegata alla presenza di livelli a legno carbonificato alla base delle Arenarie di Val Gardena.

Oltre all'ossalato di cui sopra, i minerali nuovi per la località fanno parte della classe dei solfati, in particolare solfati di Cu (devillina, langite, posnjakite e serpierite), e soprattutto degli arseniati. Alcuni di questi, come la strashimirite, rappresentano specie decisamente poco comuni. I minerali supergenici di cui sopra discendono dalla disponibilità di Cu, Fe, Zn, As e S prodotta dall'alterazione della mineralizzazione primaria a prevalente tennantite, covellite e pirite. Dall'uraninite associata ai suddetti solfuri deriva invece la zeunerite/meta-zeunerite, che rappresenta l'unico minerale secondario di U finora osservato in questa località.

Il procedere della ricerca chiarirà se la zeunerite/meta-zeunerite è effettivamente l'unico minerale secondario di U come nel caso della cava di arenaria di Contrada Cortiana (Valli del Pasubio, VI), dove il contesto stratigrafico è identico a quello del Bletterbach (Zordan & Saccardo, 2001; Boscardin et al., 2011), oppure se alla zeunerite/meta-zeunerite si associano altri minerali uraniferi come nel Trentino occidentale (Valle del Chiese, Val Daone, Valli Giudicarie e Val d'Algone), dove ricerche minerarie finalizzate all'estrazione dell'uranio condotte negli anni '50 del secolo scorso alla base delle Arenarie del Verrucano Lombardo - il corrispondente occidentale delle Arenarie di Val Gardena dell'area dolomitica (Bargossi et al., 2016) - hanno portato a documentare circa 40 diversi minerali di U (Ravagnani, 1974; Mittempergher, 1958a, 1958b; Campostrini et al., 2005; Campostrini et al., 2006; Campostrini, 2013).

Il proseguo dello studio dei minerali della Miniera del Taubenleck porterà anche a verificare la presenza/assenza di altri elementi caratteristici delle mineralizzazioni alla base delle Arenarie di Val Gardena, per esempio il Co, che è presente a Contrada Cortiana sotto forma di eritrite, derivante dall'alterazione di una calcocite con quantità sensibili di Fe, Co, Ni (Zordan & Saccardo, 2001); oppure il V, molto diffuso tra i minerali supergenici delle miniere di Valle del Chiese e Val Rendena (curienite, francevillite, tyuyamunite-metatyuyamunite, mounanaite), ma non in quelle della Val Daone (Campostrini, 2013) e di Contrada Cortiana (Zordan & Saccardo, 2001). È molto probabile che gli approfondimenti analitici in programma andranno a riscontrare nuove specie mineralogiche a beneficio della completezza della paragenesi in oggetto, in particolar modo riguardo i molti arseniati di Pb, Cu e Fe ancora in attesa di una completa caratterizzazione.

RINGRAZIAMENTI/ACKNOWLEDGEMENTS

Si ringrazia Christian Weber, responsabile del Geopark Bletterbach, per il permesso ad accedere e campionare all'interno della miniera, Evelyn Kustatscher (Museo di Scienze Naturali dell'Alto Adige) per l'incoraggiamento alla pubblicazione di uno stato dell'arte della ricerca in corso presso la Miniera del Taubenleck, Benno Baumgartner (Museo di Scienze Naturali dell'Alto Adige) per i preziosi suggerimenti e per la revisione del lavoro, Alessandro Gualtieri (Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università di Modena e Reggio Emilia) per le analisi diffrattometriche sui tronchi carbonificati, Lara Casagrande (Ecomuseo Argentario) e Riccardo Tomasoni (MUSE - Museo delle Scienze di Trento) per il supporto offerto durante la campionatura presso il sito minerario.

BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- Avanzini, M., Tomasoni, R., (2004): Giornate di Paleontologia 2004. Bolzano 21-23 maggio 2004. Guida all'escursione: la gola del Bletterbach, Studi Trentini di scienze Naturali - Acta Geologica. Suppl. Vol. 79 (2002), 1-34. Balestra, C., Kolitsch, U., Blass, G., Callegari, A.M., Boiocchi, M., Armellino, G., Ciriotti, M.E., Ambrino, P., Bracco, R. (2009): Mineralogia ligure 2007–2008: novità caratterizzate dal Servizio UK dell'AMI. – *Micro*, 1(2009): 78–99.
- Bargossi, G.M., Berra, F., Borsato, A., Brack, P., Corbari, D., Gasparotto, G., Marcato, E., Marocchi, M., Siletto, G.B., Trombetta, G.L. (2016): Note illustrative della Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50.000, Foglio 079 Bagolino. – 272 pp., Regione Lombardia e Provincia Autonoma di Trento, Servizio Geologico Ed.
- Baumgarten, B., Folie, K., Stedingk, K. (1998): Auf den Spuren der Knappen. Bergbau und Mineralien in Südtirol. – 288 pp., Tappeiner AG, Lana.
- Bortolozzi, G.M., Ciriotti, M.E., Bittarello, E., Moeckel, S. (2015): Monte Avanza, Forni Avoltri; Carnia (Udine, Friuli-Venezia Giulia): conferme e nuovi ritrovamenti. – *Micro*, 1(2015): 2–39.
- Boscardin, M., Daleffe, A., Rocchetti, I., Zordan, A. (2011): I minerali nel Vicentino. – 183 pp., Museo "G. Zannato", Montecchio Maggiore (Vicenza).
- Campostrini, I. (2013): Minerali secondari dei giacimenti uraniferi nelle Arenarie di Val Gardena del Trentino sud-occidentale. – *Studi Trentini di Scienze Naturali*, 93: 89–114.
- Campostrini, I., Demartin, F., Gramaccioli, C.M. (2005): Val Daone. Minerali secondari del giacimento uranifero presso Limes, Daone (TN). – *Rivista Mineralogica Italiana*, 29(4): 228–240.
- Campostrini, I., Demartin, F., Gramaccioli, C.M. (2006): Rio Giulis. Minerali secondari del giacimento uranifero presso Condino, Trento. – *Rivista Mineralogica Italiana*, 30(3): 152–165.
- Demartin, F., Campostrini, I., Ferretti, P., Rocchetti, I. (2017): Secondo ritrovamento mondiale di middlebackite presso il Passo di San Lugano (Carano, Trento, Italia). – *Geo.Alp*, 14: 35–38.
- Elliott, P. (2016): Middlebackite, IMA 2015-115. CNMNC Newsletter No. 30, April 2016, page 411. – *Mineralogical Magazine*, 80: 407–413.
- Frost, R.L., Williams, P.A., Martens, W., Leverett, P., Klopogge, J.T. (2004): Raman spectroscopy of basic copper(II) and some complex copper(II) sulfate minerals: Implications for hydrogen bonding. – *American Mineralogist*, 89: 1130–1137.
- Griesecke, S. (1979): Sedimentologische und geochemische Untersuchungen des Grödner Sandsteins und der basalen Bellerophon-Schichten westlich und nordwestlich des Weißhorns, Südtirol. – unpublished Diploma Thesis, 168 pp., Geologisches Institut der Universität zu Köln.
- Guastoni, A. (2009): Monte Cervandone. Recenti novità mineralogiche. *Rivista Mineralogica Italiana*, 33(1): 38–48.
- Guastoni, A., Pezzotta, F., Vignola, P. (2006): Characterization and genetic inferences of arsenates, sulfates and vanadates of Fe, Cu, Pb, Zn from Mount Cervandone (Western Alps, Italy). – *Periodico di Mineralogia*, 76: 141–150.
- Kuntscher, H. (1990): Südtirol. - Bergwerke. Höhlen, Heilquellen. Bildwanderführer 2. Band. – 248 pp., Steiger Verlag, Berwang.
- Massari, F., Neri, C., (1997): The infill of a supradetachment (?) basin: the continental to shallow-marine Upper Permian succession in the Dolomites and Carnia (Italy). *Sedimentary Geology*, 110, 181-221.
- Massari, F., Neri, C., Pittau, P., Fontana, D., Stefani, C. (1994) : Sedimentology, Palynostratigraphy and sequence stratigraphy of a continental to shallow-marine rift-related succession : Upper Permian of the eastern Southern Alps (Italy). - *Memorie di Scienze Geologiche Padova*, 46: 119-243.
- Mills, S.J., Christy, A.G., Rumsey, M.S., Spratt, J. (2016): Discreditation of partzite. – *European Journal of Mineralogy*, 28: 1019–1024.
- Mittempergher, M. (1958a): Il giacimento uranifero di Val Daone. – C.N.R.N., Studi e ricerche della Divisione geomineraria, 1: 147–162.
- Mittempergher, M. (1958b): Il giacimento uranifero di Val Rendena. – C.N.R.N., Studi e ricerche della Divisione geomineraria, 1: 163–186.
- Neri, C., Massari, F., Conti, M.A., Mariotti, N., Nicosia, U., Pittau, P. (1994): Permian stratigraphy in the Southern Alps (Italy): new contributions. *Permophiles (Newsletter of SCPS)*, 25, 25-33.
- Niedermayr, G. (2007): Die Bletterbach-Schlucht bei Radein (Regagno) - eine Wanderung durch 50 Millionen Jahre Erdgeschichte. – *Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft*, 153: 181–193.
- Ravagnani, D. (1974): I giacimenti uraniferi italiani e loro minerali. – 186 pp., Gruppo Mineralogico Lombardo - Museo Civico di Storia Naturale di Milano, Milano.
- Wopfner, H. & Drake-Brockman, J. (2017): Base metal and uranium mineralization in the Groeden Sandstone of South Tyrol. – *Geo.Alp*, 14, 11–23.
- Wopfner, H. (1984): Permian deposits of the Southern Alps as product of initial Alpidic taphrogenesis. – *Geologische Rundschau*, 73: 259–277.
- Wopfner, H., Griesecke, S., Koch, J., Fels, H. (1983): New aspects on metal deposits of the Groeden Sandstone (South Tyrol, Italy). – In: Schneider, H.J. (ed.): *Mineral deposits of the Alps and of the Alpine Epoch in Europe*, pp. 60–69, Springer, Berlin/Heidelberg.
- Zordan, A. & Saccardo, D. (2001): I minerali delle arenarie di contrada Cortiana nel Vicentino. *Rivista Mineralogica Italiana*, 25(2): 109–113.

ARTICLE HISTORY

Received 13 March 2017

Received in revised form 4 October 2017

Accepted 6 October 2017

Available online 31 December 2017