



Giorgio M. Bortolozzi
Maurizio Ponton
Luigi Vidus
Roberto Zucchini

AFFIORAMENTO METALLIFERO AD ARSENIATI E SOLFATI A DEBOLE RADIOATTIVITÀ: RIO SPINAL DA CIARE (CERCIVENTO, UDINE)

*A Claudio Calligaris, compagno
di molte escursioni mineralogiche,
la cui vita è stata recisa troppo presto*

**METALLIFEROUS OUTCROP OF ARSENATES AND SULFATES
WITH WEAK RADIOACTIVITY:
RIO SPINAL DA CIARE (CERCIVENTO, UDINE)**

Riassunto breve - Fra il materiale della collezione mineralogica di Claudio Calligaris, affidata al Museo Friulano di Storia Naturale dopo la sua prematura scomparsa, vi sono alcuni campioni provenienti dai livelli permiani dell'Arenaria di Val Gardena che presentano deboli livelli di radioattività. La presenza di minerali radioattivi è relativamente comune negli affioramenti di questa formazione per tutto il Sudalpino, tanto che alcuni decenni fa vennero effettuate alcune ricerche per verificarne il possibile sfruttamento. Oltre agli affioramenti indicati nella collezione Calligaris (Rio Minischitte, Paularo) sono stati individuati livelli analoghi nella zona fra Ravascletto e Cercivento; su questi sono state svolte ricerche più approfondite ed analisi mineralogiche sui campioni raccolti: si è evidenziata la presenza di una trentina di specie mineralogiche, nessuna delle quali, però, risulta "radioattiva": come avviene in altre aree contermini la debole radioattività rilevata proviene dagli accumuli di materiale organico. Tra le specie accertate vanno segnalate, in particolare, le seguenti: anglesite, arsenolite, brochantite, chenevixite, cornwallite, devillina, langite, mimetite, olivenite, parnaute, richelsdorffite, scorodite, tennantite, tangdanite, tirolite, zalesiite.

Parole chiave: Minerali, Radioattività, Permiano, Arenaria di Val Gardena, Alpi Carniche.

Abstract - Among the specimens of the mineralogical collection of Claudio Calligaris, entrusted to the Friulian Museum of Natural History after his untimely death, there are some samples from the Permian levels of the Val Gardena Sandstone, that present weak levels of radioactivity. The presence of radioactive minerals is relatively common in the outcrops of this formation throughout the Sudalpine area and for this reason, a few decades ago, some prospectings were carried out to verify its possible exploitation. In addition to the outcrop indicated in the Calligaris collection (Rio Minischitte, Paularo), similar levels have been identified in the area between Ravascletto and Cercivento: on these, more detailed research and some mineralogical analyses have been carried out on the collected samples: the presence of about thirty mineralogical species has been highlighted, none of which, however, is "radioactive": as in other areas, the weak radioactivity detected comes from the adsorption of microscopic uranium particles onto organic matter (plant remains). Among the ascertained species, the following should be noted: anglesite, arsenolite, brochantite, chenevixite, cornwallite, devillin, langitis, mimetite, olivenitis, parnaute, richelsdorffite, scorodite, tennantite, tangdanite, tyrolite, zalesiite.

Key words: Minerals, Radioactivity, Permian, Val Gardena Sandstone, Carnic Alps.

Premessa

Che la provincia di Udine e in particolare la Carnia, fossero ricche di manifestazioni metallifere, era noto da tempo (Di COLBERTALDO & FERUGLIO 1964; VENERANDI PIRRI 1977; ZUCCHINI 1998), tuttavia solo recentemente, anche grazie all'interesse per la ricerca di micro campioni (BORTOLOZZI et al. 2015a, 2015b, 2018), sono state studiate a fondo alcune località, con interesse mineralogico, oltre che storico e geologico.

Nell'ampia documentazione di ZUCCHINI (1998), oltre a località molto note, vengono riportate altre meno conosciute, alcune delle quali sono attualmente ormai urbanizzate e delle quali resta solo la memoria storica. Tuttavia, in aree prive di insediamenti urbani, è ancora oggi possibile effettuare una ricerca mineralogica con

buone speranze di riuscita, considerata anche la diffusa presenza di arseniati in tutta la Carnia.

Mineralizzazioni radioattive in Carnia

Le sporadiche presenze di mineralizzazioni a minerali radioattivi in Friuli Venezia Giulia possono essere inquadrate nell'ambito della deposizione di uranio⁽¹⁾ in

¹⁾ I principali minerali radioattivi, uranio e torio, contenuti nei diversi litotipi, vengono "liberati" dall'erosione e poi trasportati come colloidali e come minerali detritici: l'uranio, polivalente, è portato più facilmente in soluzione dalle acque freatiche rispetto al torio che rimane preferibilmente nei minerali detritici: per questa ragione l'uranio è più diffuso in questi ambienti sedimentari (SZALAY 1964; VAN WAMBEKE 1977).

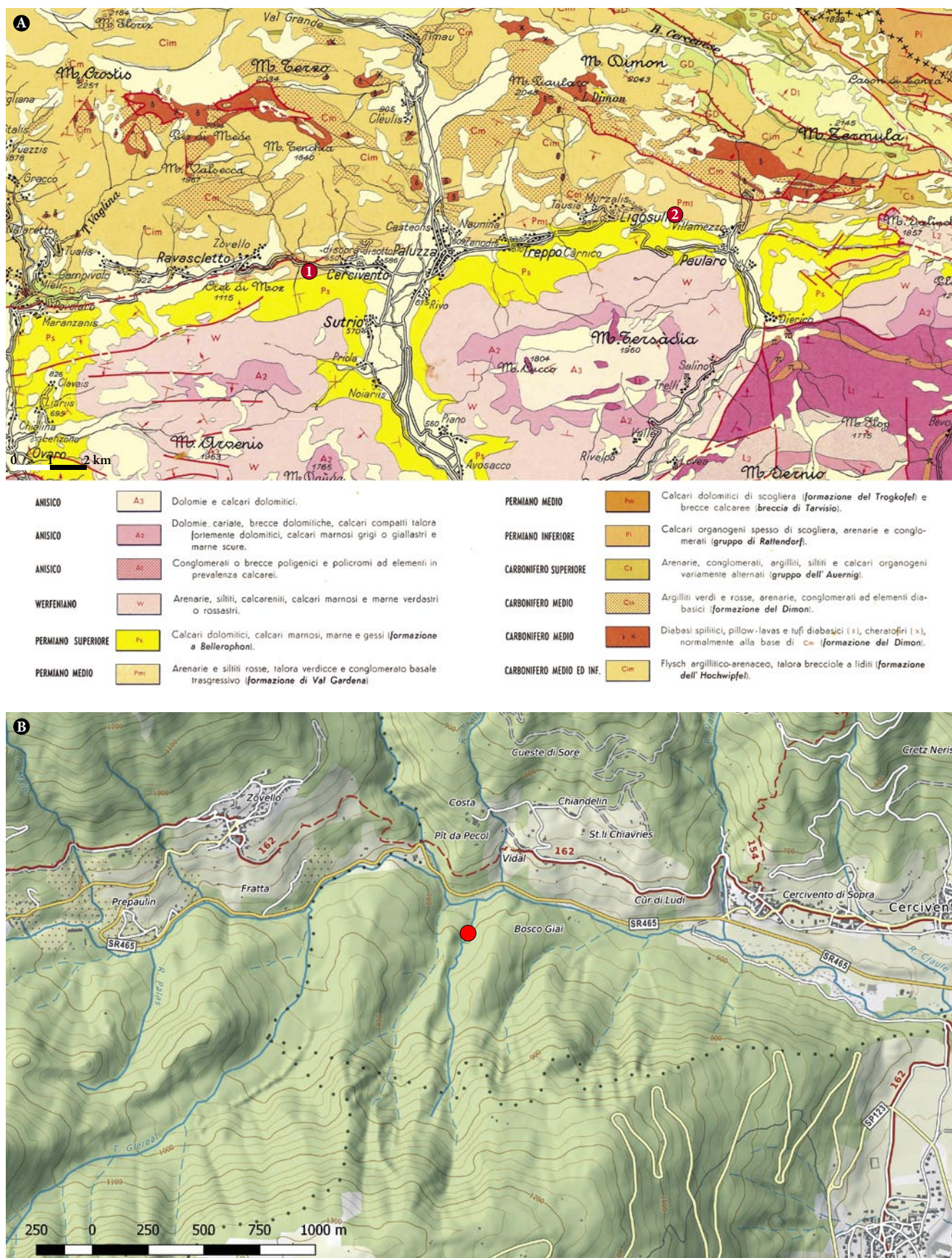


Fig. 1 - A: carta geologica semplificata del settore centrale Carnico (da SELL 1963, mod.; Pm1 = Arenaria di Val Gardena) con le aree del Rio Spinal da Ciare (1) e del Rio Minischitte (2). B: mappa dell'affioramento del Rio Spinal da Ciare (Googlestreet maps).
 - A: Simplified geological map of the Central Carnic sector (from SELL 1963, mod.; Pm1 = Val Gardena Sandstone) with the areas of Rio Spinal da Ciare (1) and Rio Minischitte (2). B: map of the outcrop of the Rio Spinal da Ciare (Googlestreet maps).

rocce sedimentarie e più precisamente, nel caso specifico, nelle arenarie continentali del Permiano superiore (IPPOLITO 1962).

I livelli con minerali radioattivi sono infatti localizzati all'interno della Formazione dell'Arenaria di Val Gardena, che rappresenta i *red beds* continentali permiani; più precisamente sono localizzati vicino al contatto tra le arenarie grigie ricche di sostanze organiche, spesso in associazione con solfuri, e i depositi rossastri.



Fig. 2 - Il Torrente Gladegna, vicino allo sbocco del Rio Spinal da Ciare.

- The Gladegna stream, near the confluence of the Rio Spinal da Ciare.



Fig. 4 - L'area dell'affioramento esaminato con alcuni dei blocchi mineralizzati (aprile 2015).

- The examined outcrop area with some of the mineralized blocks (april 2015).



Fig. 3 - Il tratto del Rio Spinal da Ciare al di sotto dell'affioramento studiato.

- Section of the Rio Spinal da Ciare below the examined outcrop.

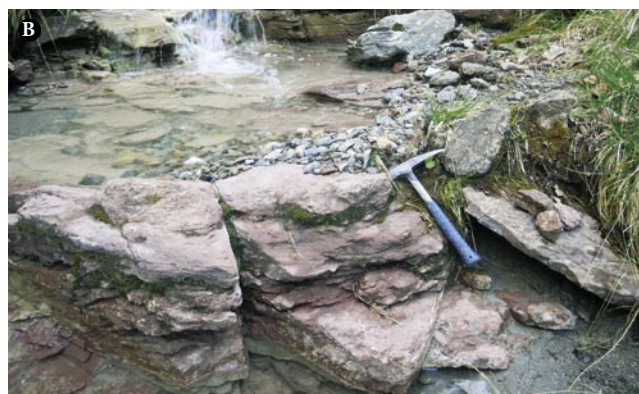


Fig. 5 - A) l'area esaminata con il saggio di scavo (freccia); B) le arenarie permiane con i livelletti conglomeratici.

- A) the examined area with the excavation test (arrow); B) the Permian sandstone with conglomeratic levels.



Fig. 6 - Il repere cementato (aprile 2015).
- *The cemented repere (april 2015).*



Fig. 7 - La vecchia zona di ricerca, sul fianco destro del rio, coperta dalla vegetazione (30 aprile 2017).
- *The old research area, on the right side of the river, covered by vegetation (30 April 2017).*



Fig. 8 - Misura della radioattività con il contatore a scintillazione.
- *Measurement of radioactivity with the sparking Counter.*

Si tratta di mineralizzazioni con modesti livelli di radioattività ma soprattutto con distribuzione erratica, bassi tenori metallici e volumi estremamente limitati; anche per queste ragioni, benché oggetto di investigazione fino dagli anni '50-'60 del secolo scorso (AA. Vv. 1966, 1977; IPPOLITO et al. 1956), non vi è stato, successivamente, alcuno sfruttamento minerario.

Per quanto dato a sapere, le attività di prospezione furono iniziate dal CNRN e dal CNEN, riprese dalla SOMIREN ed infine sviluppate dall'AGIP che, nell'ambito della prevista espansione della produzione di energia nucleare in Italia, focalizzò segnatamente queste attività sui livelli sedimentari e vulcanici permiani di tutto l'Arco Alpino, ivi compresa l'Arenaria di Val Gardena.

Le ricerche

Il progetto di questa ricerca è stato sviluppato a partire dall'esame di alcuni campioni raccolti dal prof. Claudio Calligaris presso la confluenza di due rii affluenti del Rio Minischitte, fra Ligosullo e Paularo, a valle del Castello di Valdajer (Fig. 1A). Il tentativo di individuare l'affioramento, però, non ha dato i risultati sperati: molto probabilmente i campioni raccolti provenivano da un masso isolato e non erano stati prelevati in strato.

Successivamente, la ricerca ha interessato altri siti. Nell'aprile del 2015, partendo da un piccolo rio (Rio Crete Forade), alla confluenza del Torrente Gladegna in comune di Cercivento, dove erano stati segnalati carbonati, solfati e modeste manifestazioni uranifere di scarso interesse (ZUCCHINI 1998), spostandosi più a sud di circa 200 m, è stato raggiunto un altro rio, quasi sempre in secca, il Rio Spinal da Ciare, lungo poco più di 1 km (Fig. 1B). Risalendolo (Figg. 3, 4 e 5), a circa 300 m di distanza dal suo sbocco nel torrente Gladegna (Fig. 2), è stato notato nel greto un vecchio ferro con dado terminale (Fig. 6), lungo oltre 40 cm, piegato a 90° e saldamente cementato al terreno, presumibilmente installato come "reper" alcuni anni fa. Sulla destra idrografica del rio, sia pure coperto da abbondante vegetazione, si scorgeva un anfratto lungo pochi metri, come evidente tentativo di scavo a scopo di ricerca mineraria (Figg. 5 e 7).

Dai documenti relativi alle concessioni e ai permessi di ricerca rilasciati dalla Regione Friuli Venezia Giulia (e anche precedentemente), risulta che SOMIREN e AGIP si sono interessate della possibile presenza di torio e uranio nei livelli delle Formazioni carbonifere dell'Hochwipfel e Dimon (che presentano anche livelli di rocce vulcaniche) e in quelli dell'Arenaria di Val Gardena⁽²⁾.

2) In realtà la prima segnalazione in regione della presenza di "anomalie radioattive" è quella dei livelli werfeniani di Zuppigne, a SW di Sutrio (relazioni al Distretto Minerario di Trieste), ma la località è priva di ulteriori riscontri.

Per quel che riguarda le formazioni del Carbonifero i risultati sono sempre stati negativi, mentre nei livelli permiani sono stati individuati alcuni affioramenti (in particolare nella fascia fra Ravascletto e Treppo Carnico) di un certo interesse senza che questo, però, conducesse a ricerche dirette (sondaggi) a causa delle esigue prospettive economiche degli accumuli evidenziati, come detto in precedenza.

Uno degli affioramenti individuati in occasione di queste campagne è quello oggetto del presente studio⁽³⁾.

In base alle ricerche effettuate dalle Società SOMIREN S.p.A.⁽⁴⁾ e dall'AGIP S.p.A (ESUM, Gruppo Alpi Orientali) nell'anno 1978⁽⁵⁾ risulterebbe, fra l'altro, la presenza in questo affioramento di tucholite, acronimo (Th-U-C-H-O) di una miscela di uraninite e di alcuni idrocarburi, e di vogliti, un minerale secondario che deriva dall'alterazione dell'uraninite. Come più avanti specificato, questa presenza non è stata confermata dalle analisi mineralogiche effettuate.

Utilizzando un contatore a scintillazione (Bicron Surveyor 50TM), durante alcune successive escursioni (aprile 2017 e giugno 2018), si è osservata in questa zona una modesta ma chiara radioattività (Fig. 8). Al centro del rio, in un'area di circa 4x2 m, erano visibili rocce mineralizzate di colore nero, grigio, verde o azzurro (Figg. 5 e 8), segno evidente della presenza di carbonati e solfati secondari, oltre che di abbondanti residui carboniosi.

I livelli mineralizzati radioattivi del Rio Spinal da Ciare, sono presenti esclusivamente nei piccoli depositi carboniosi e sono spesso associati a minerali di rame. L'affioramento esaminato più in dettaglio, con uno spessore di circa due metri, è costituito da arenarie di colore grigio e si distingue facilmente dai sedimenti rosso mattone tipici della Arenaria di Val Gardena presenti alla base e al di sopra del nostro orizzonte. La radioattività registrata, con un back ground di 70/80 CPM, indica valori di circa 4.000 CPM (impulsi al minuto), un valore piuttosto elevato in assoluto, ma limitato ad una porzione di affioramento stimabile in pochi decimetri cubi.

3) Non pare che il piccolo saggio di scavo (2x1x3 m circa) possa essere riferito alle indagini dell'AGIP, effettuate in questo sito nel 1978 e che furono in realtà semplici sopralluoghi e campionamenti; potrebbe trattarsi di un saggio precedente legato alla presenza evidente di patine di ossidi di ferro e rame e quindi ad un possibile sfruttamento di questi minerali, analogamente a quanto avvenuto in altre località delle Alpi Carniche.

4) La SOMIREN (Società Minerali Radioattivi Energia Nucleare) viene costituita dall'AGIP (allora guidata da Enrico Mattei) nel 1955 proprio in funzione dell'interesse dell'Italia ad entrare nel ristretto gruppo dei produttori di energia nucleare; nell'anno successivo il 90% della società passa sotto il controllo di AGIP Nucleare.

5) L'attività di ricerca svolta a suo tempo dall'AGIP comprende prospezioni geologico-radiometriche, rilievi aereo-spettrometrici, analisi chimiche e analisi geostatistiche.

Note geologiche

L'affioramento, posto alla quota di 670 m s.l.m. entro il Rio Spinal da Ciare, è costituito da areniti fini grigio chiare micacee con frammenti carboniosi neri e zone verdastre per ossidi. Il livello grigio è potente circa 150-200 cm e localmente è laminato.

Si trova all'interno di una successione di areniti e siltiti quarzoso-feldspatiche con frammenti litici prevalentemente di vulcaniti; nel rio affiora da quota 650, manca della base per coperture detritiche, giace a reggiopoggio e immerge a Sud con inclinazione media di 22°. Tale successione è costituita da prevalenti areniti fini rosse che passano gradualmente a siltiti rosse con ripetuti livelli pedogenetici recanti piccoli noduli carbonatici (*caliche*). Poco sopra alle areniti grigie affiorano livelli decimetrici di ruditi intraformazionali rossastre. Circa 70 m stratigrafici più in alto affiorano dolomie cariate della Formazione a Bellerophon ma sono presenti vari disturbi tettonici che falsano la successione, venendo a mancare nella normale sequenza di questo settore i gessi.

Non lontano da questa successione affiorano, in sinistra idrografica del Torrente Gladegna, i Conglomerati di Sesto, che giacciono al di sotto dell'Arenaria di Val Gardena. La successione si trova in discordanza angolare con la sottostante Formazione del Dimon (VENTURINI 2006). Si può dedurre che il livello in studio si trovi nella porzione medio-bassa della successione dell'Arenaria di Val Gardena (NERI 2007; VENTURINI & GARUTI 2009).

Le associazioni di facies di questa porzione di successione riportano ad un ambiente subdesertico con piane alluvionali con corsi d'acqua effimeri (*uadi*) ad andamento meandriforme (*point bar*). In alcune anse dei canali potevano accumularsi resti vegetali continentali, origine dei depositi carboniosi.

I minerali rinvenuti

Come indicato precedentemente, nell'area indagata sono state individuate alcune zone mineralizzate presenti solo nei livelli di arenarie e peliti grigie. La più estesa è quella presente nel fianco destro, subito all'interno dell'area del piccolo saggio di scavo (cfr. Figg. 7 e 8). Nonostante queste zone presentino patine con una colorazione verde-azzurra dovuta all'alterazione di minerali di rame e una certa radioattività, dalle analisi mineralogiche non si evincono minerali radioattivi (neppure le citate tucholite e vogliti).

Metodologia

Il riconoscimento dei minerali, per le specie più comuni, è stato effettuato visivamente al microscopio,



Fig. 9 - Anglesite (30x).
- Anglesite (30x).

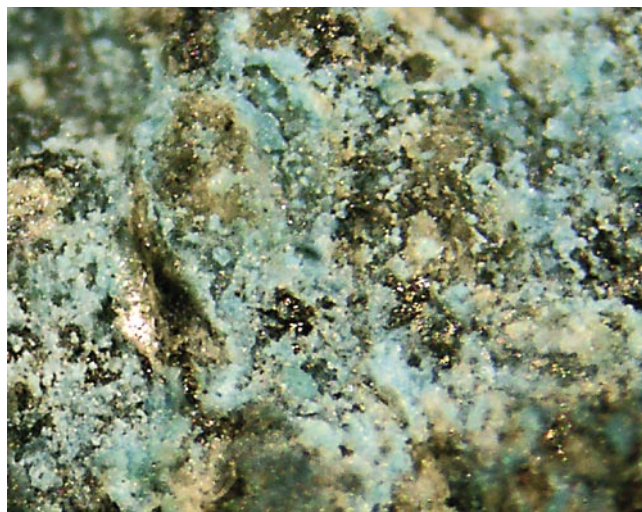


Fig. 10- Arsenolite (cristallini bianchi) e solfoarseniuro di Cu (30x).
- Arsenolite (small white crystals) and Cu solfoarseniuro (30x).

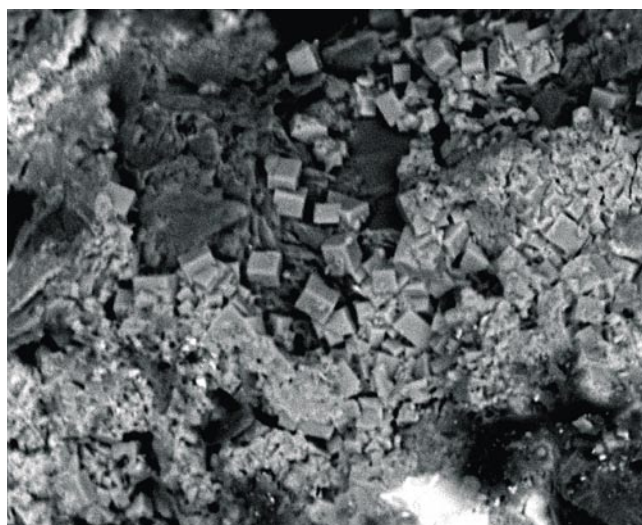


Fig. 11- Arsenolite (SEM Univ. Torino, 700x).
- Arsenolite (SEM Torino University, 700x).

a volte con associata prova microchimica con l'acido cloridrico diluito.

In quasi tutti gli altri casi è stato utilizzato uno strumento SEM-EDS (Jeol 300), grazie ad una convenzione fra il Museo Friulano di Storia Naturale di Udine e il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Torino, in particolare con il dr. Emanuele Costa, che ha eseguito le analisi.

Purtroppo, data la frequente commistione di più fasi nello stesso campione, a volte la diagnosi non è risultata del tutto esaustiva, per cui, in alcuni casi, ci si è dovuti basare anche sulla forma e il colore del minerale per cercare di dirimere il dubbio fra le possibili specie; ne è derivato che alcune analisi si sono concluse con un non meglio specificato "arseniato" o "solfato" di Cu, Ca e Fe.

Nella sottostante descrizione delle specie mineralogiche individuate, quelle dubbie vengono pertanto elencate in corsivo.

Le foto dei minerali sono state eseguite da G.M. Bortolozzi.

Specie mineralogiche individuate

ANGLESITE [PbSO_4 - Fig. 9]

Rara. Si presenta con aspetto di piccoli cristalli tabulari biancastri o incolori submillimetrici o di poco superiori al mm, disposti in piccoli gruppi. Si associa a tennantite, malachite, chenevixite, tirolite. Identificazione visiva.

ARSENOLITE [As_4O_6 - Figg. 10 e 11]

Rara. Si tratta del primo ritrovamento nel Nord-Est dell'Italia ed è stata accertata sotto forma di minutissimi cristallini bianchi cubici od ottaedrici, associata ad un solfoarseniuro azzurro cielo e arseniati di Cu, non diagnosticabili con la metodica utilizzata (SEM/EDS). Fondamentale la foto al SEM per il suo riconoscimento visivo.

AZZURRITE [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ - Figg. 12 e 13]

Rara. Non cristallizzata, sotto forma di inclusioni millimetriche nella matrice. Si associa a malachite, muscovite, tennantite. Identificazione visiva.

BARITE [BaSO_4 - Figg. 14 e 31]

Riconosciuta solo in un unico campione, sotto forma di un cristallo bruno-marrone, di circa 1 mm su dolomite. Identificazione SEM/EDS.

BROCHANTITE [$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ - Figg. 15 e 16]

Poco comune e difficilmente distinguibile visivamente dalla malachite, se non tramite analisi chimica, raramente cristallizzata e frammista ad altri minerali, in particolare con feldspato e langite. Identificazione SEM/EDS.

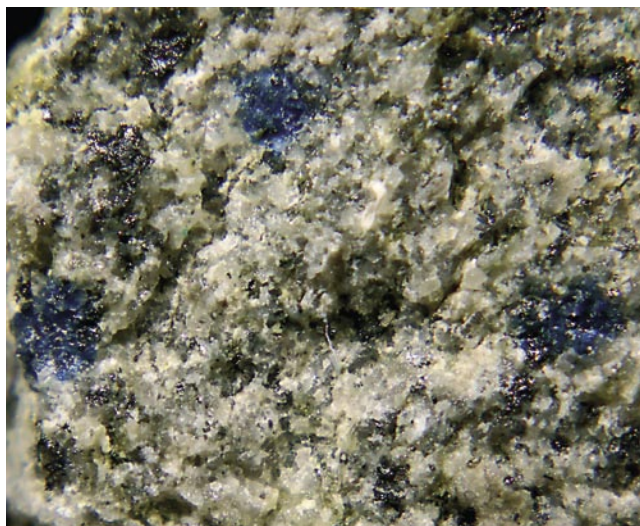


Fig. 12- Azzurrite con tennantite (25x).
- Azurite with tennantite (25x).

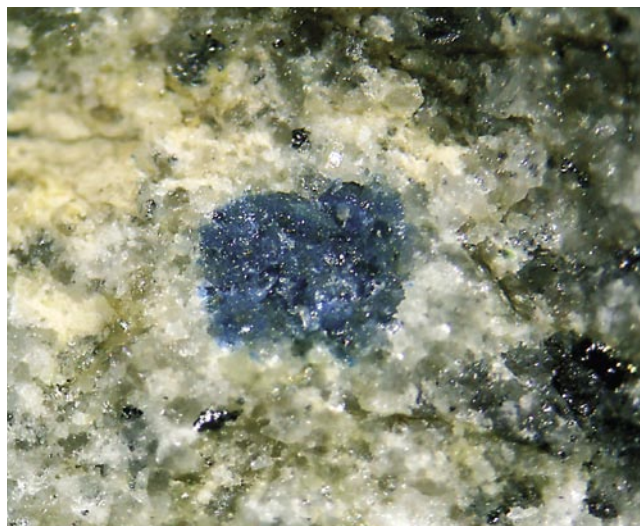


Fig. 13- Azzurrite con tennantite (40x).
- Azurite with tennantite (40x).

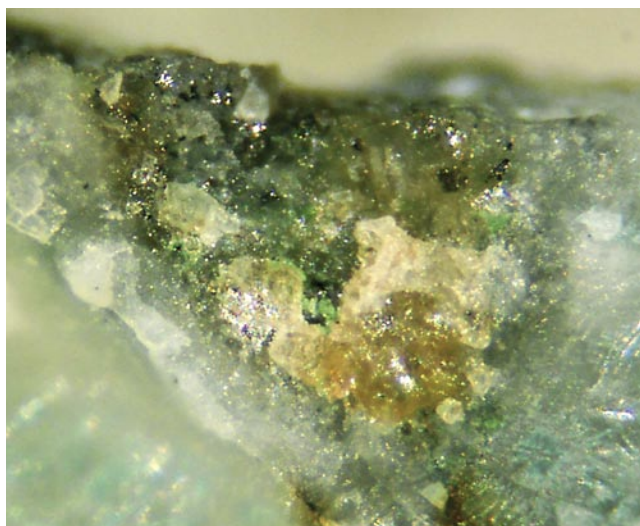


Fig. 14- Barite (bruna) su dolomite e chenevixite verde (75x).
- Barite (brunette) on dolomite and green chenevixite (75x).



Fig. 15- Brochantite su feldspato (25x).
- Brochantite on feldspar (25x).



Fig. 16- Brochantite (30x).
- Brochantite (30x).



Fig. 17- Calcite (25x).
- Calcite (25x).



Fig. 18 - Calcopirite su tennantite (20x).
- *Chalcopyrite on tennantite* (20x).



Fig. 19 - Calcopirite con tennantite (15x).
- *Chalcopyrite with tennantite* (15x).

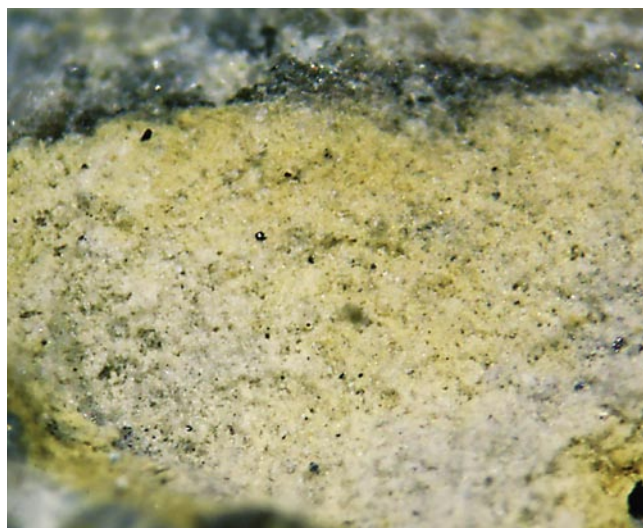


Fig. 20 - Caolinite (30x).
- *Kaolinite* (30x).

CALCITE [CaCO_3 - Figg. 17 e 33]

Abbondante come matrice, raramente cristallizzata in piccoli cristalli incolori o giallastri prismatici o in piccole placche biancastre. Identificazione visiva e microchimica.

CALCOPIRITE [CuFeS_2 - Figg. 18 e 19]

Comune, male cristallizzata. Si associa a malachite, tennantite, quarzo, muscovite. Identificazione visiva.

CAOLINITE [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ - Fig. 20]

Ne è stato rinvenuto un solo campione, delle dimensioni di pochi mm, con aspetto pulverulento giallastro, frammisto ad ossidi e arseniati vari. Analisi SEM/EDS.

CARBONE [Figg. 21 e 24]

Abbondante. Si associa a quasi tutte le specie presenti nella località. Identificazione SEM/EDS.

CHENEVIXITE [$\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}2(\text{AsO}_4)2(\text{OH})_4$ - Figg. 22, 23 e 24]

Abbondante e diffusa, presente sotto forma di piccole inclusioni verde mela, associata a tennantite e calcopirite in particolare. Si tratta del primo ritrovamento nel Friuli e il terzo sicuro in Italia. Identificazione SEM/EDS.

CORNWALLITE [$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)2(\text{OH})_4$ - Figg. 25 e 26]

A tale specie sono state attribuite delle rare incrostrazioni micromammellonari verde scuro, che l'indagine SEM/EDS ha riconosciuto come un arseniato di rame, teoricamente attribuibile anche ad olivenite o clinoclasio. Il colore particolare e l'aspetto visivo ci hanno portato alla fine alla più probabile diagnosi di cornwallite.

CRISOCOLLA [$(\text{Cu},\text{Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ - Figg. 27 e 28]

Non rara, sotto forma di spalmature o croste, da azzurro chiaro a verde scuro, associata a carbonati e solfati vari. Identificazione SEM/EDS:

DEVILLINA [$\text{CaCu}_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - Figg. 29 e 30]

Riscontrata in un unico campione, si presenta in piccoli cristalli submillimetrici azzurro cielo, malformati o vagamente tabulari, abbastanza simili ad altri minerali (arseniati) presenti nella località. Identificazione SEM/EDS.

DOLOMITE [$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ - Figg. 14 e 31]

Forse non rara, anche se ne è stato analizzato un unico campione, in associazione con barite e sottili cristalli azzurri di un arseniato di Cu. Identificazione SEM/EDS.

FELDSPATO $[(Ba,Ca,Na,K,NH_4)(Al,B,Si)_4O_8]$ - Figg. 15 e 32]

Non raro in cristalli bianco-giallastri tabulari malformati, associato tipicamente a brochantite. Identificazione SEM/EDS.

GESO $[CaSO_4 \cdot 2(H_2O)]$

Raro, in cristalli tabulari, da 0,5 a 1,5 mm, su quarzo. Identificazione visiva.

LANGITE $[Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2(H_2O)]$ - Figg. 33, 34, 35, 36 e 38]

Diffusa e abbondante, generalmente presente in piccoli cristalli tabulari, da azzurro cielo a quasi blu; più raramente forma cristalli aciculari, a volte a disposizione a stella. Si associa a dolomite, tennantite, muscovite, malachite e arseniati di rame. Identificazione SEM/EDS.

MALACHITE $[Cu_2(CO_3)(OH)_2]$ - Figg. 37 e 38]

Comune, raramente cristallizzata, più spesso presente sotto forma di patine o croste verdi. Identificazione visiva.

MANGANESE OSSIDI $[Mn_3O_4]$ - Fig. 39]

Abbastanza comuni, anche con aspetto di sottili dendriti o in sferule nere. Identificazione visiva.

MIMETITE $[Pb_5(AsO_4)_3Cl]$ - Figg. 40 e 41]

Rara. Come nelle altre vicine località del Friuli (Monte Avanza, Comeglians, Timau) si presenta sotto forma di esili cristalli biancastri aciculari submillimetrici, associata ad arseniati non identificati. Identificazione microscopica.

MUSCOVITE $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]$ - Figg. 42 e 43]

Abbondante e diffusa, in laminette brillanti malformate, da biancastro a verde chiaro o lievemente azzurro, di 0,5-2 mm. Identificazione SEM/EDS.

OLIVENITE $[Cu_2AsO_4(OH)]$ - Fig. 44]

Ne è stato accertato un unico campione di pochi mm, in cristallini sub millimetrici verde oliva, all'interno di un geodino su matrice di tennantite. Identificazione SEM/EDS.

PARNAUITE $[Cu_9(AsO_4)_2(SO_4)(OH)_{10} \cdot 7H_2O]$ - Figg. 45 e 46]

Molto rara, in cristallini irregolari submillimetrici azzurro chiaro, distesi su aree di alcuni mm, associata a malachite e tennantite. Identificazione SEM/EDS.

QUARZO $[SiO_2]$ - Fig. 47]

Abbondante come matrice. Raramente tende a cristallizzare, con un aspetto similcolonnare e segni evidenti di alterazione strutturale. Identificazione visiva.



Fig. 21 - Carbone (25x).
- Coal (25x).



Fig. 22 - Chenevixite (20x).
- Chenevixite (20x).



Fig. 23 - Chenevixite con tennantite (20x).
- Chenevixite with tennantite (20x).

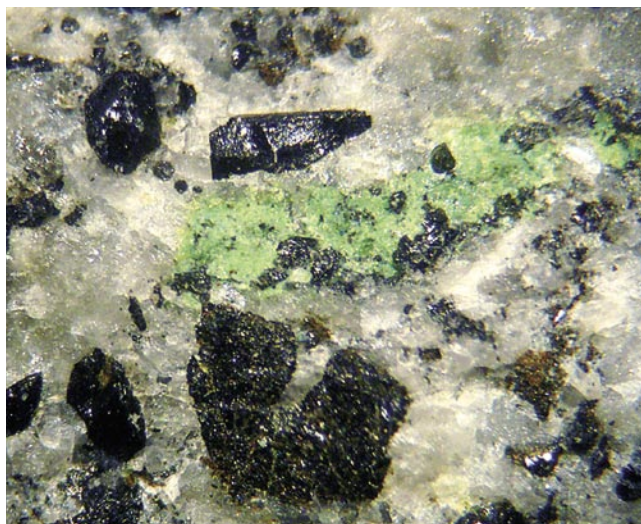


Fig. 24- Chenevixite con carbone (30x).
- *Chenevixite with coal* (30x).

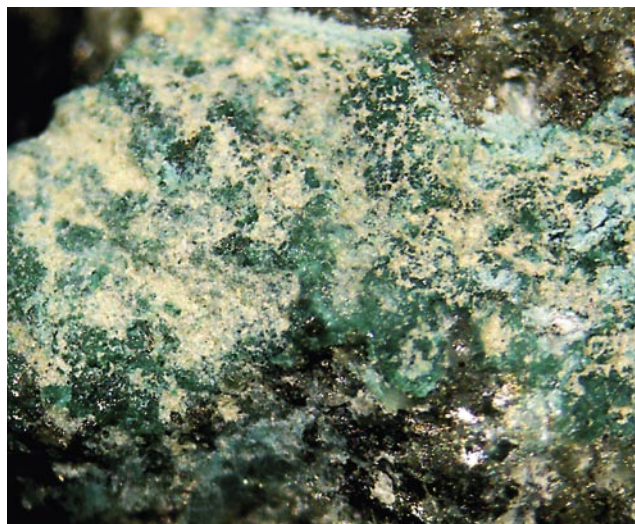


Fig. 25- Cornwallite (30x).
- *Cornwallite* (30x).

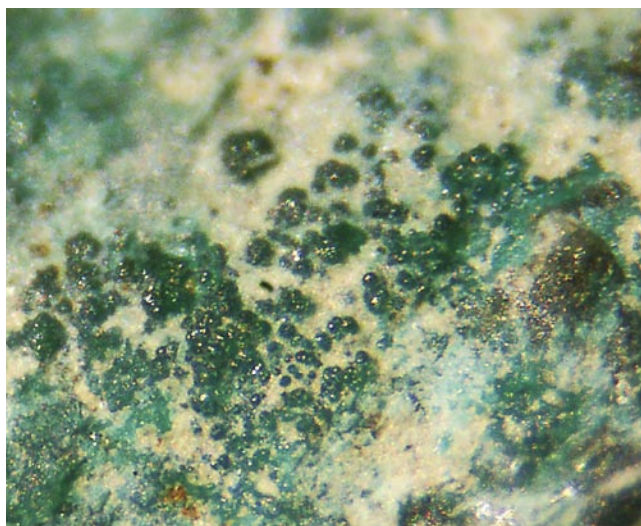


Fig. 26- Cornwallite (50x).
- *Cornwallite* (50x).

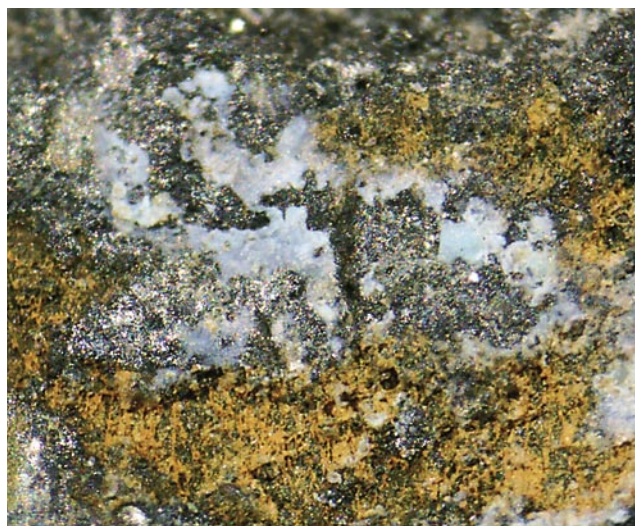


Fig. 27- Crisocolla su tennantite (25x).
- *Chrysocolla on tennantite* (25x).

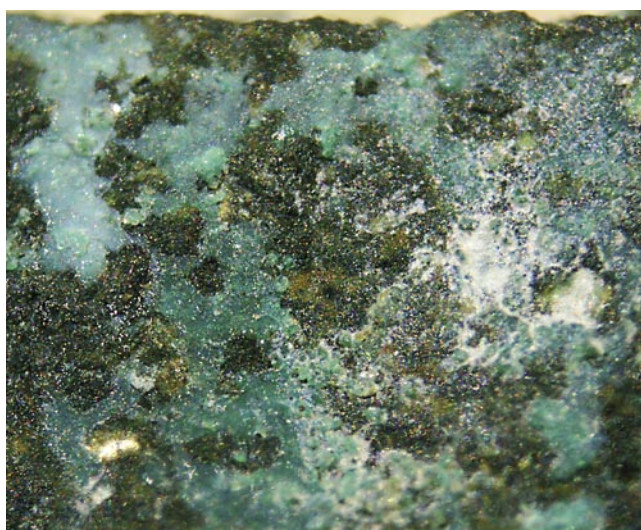


Fig. 28- Crisocolla (30x).
- *Chrysocolla* (30x).

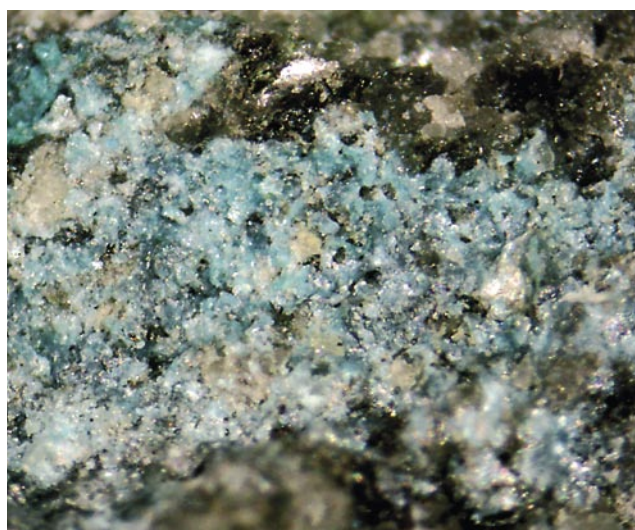


Fig. 29- Devillina (35x).
- *Devillina* (35x).

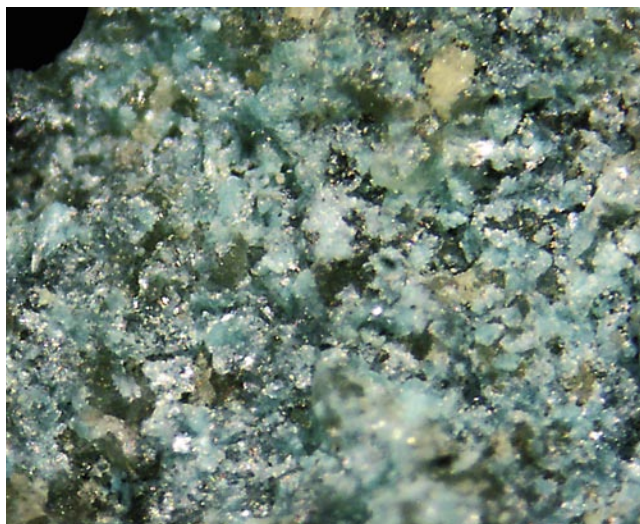


Fig. 30 - Devillina (40x).
- *Devillina* (40x).



Fig. 31 - Dolomite con barite (bruna) (20x).
- *Dolomite with barite (brunette)* (20x).



Fig. 32 - Feldspato (25x).
- *Feldspar* (25x).

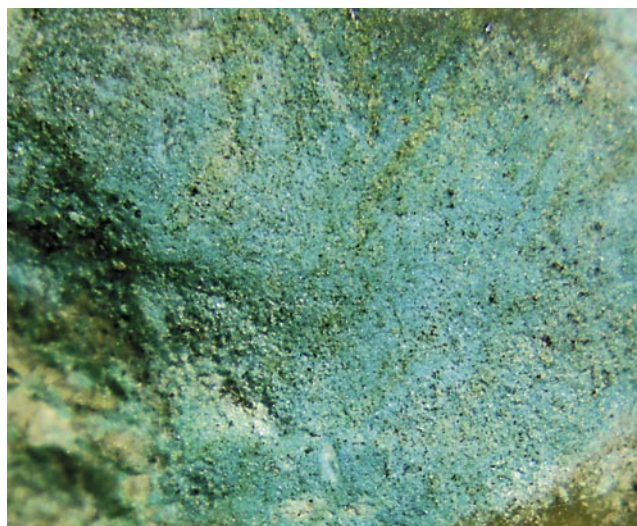


Fig. 33 - Langite su calcite (20x).
- *Langite on calcite* (20x).



Fig. 34 - Langite con solfato di Cu (cristallini bianchi, 20x).
- *Langite with Cu sulfate (small white crystals, 20x)*.



Fig. 35 - Langite (25x).
- *Langite* (25x).

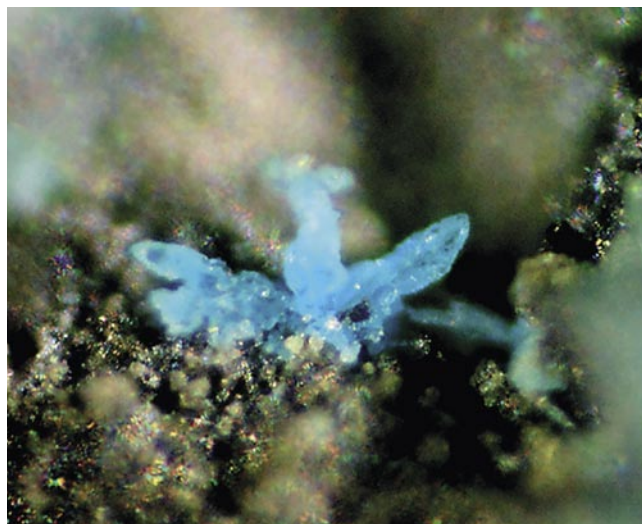


Fig. 36 - Langite (200x).
- Langite (200x).

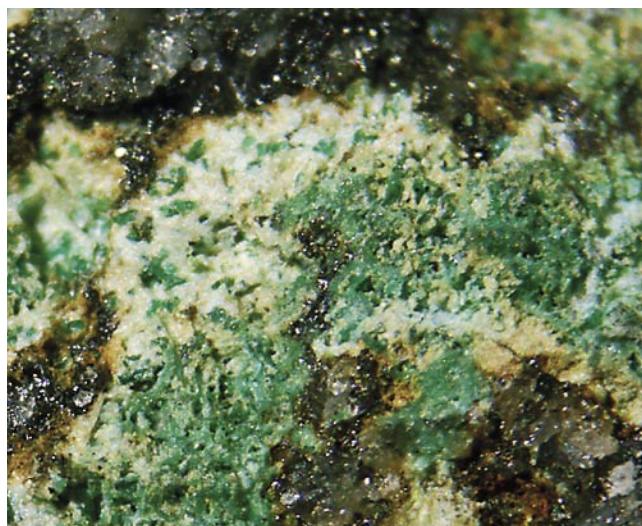


Fig. 37 - Malachite (30x).
- Malachite (30x).



Fig. 38 - Malachite con langite (30x).
- Malachite with langite (30x).

RICHELSDORFITE $[\text{Ca}_2\text{Cu}_5\text{Sb}(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ - Figg. 48, 49 e 50]

Rara. Si tratta della seconda segnalazione in Italia, dopo quella di Contrada Cortiana nel Vicentino (ZORDAN & SACCARDO 2001). Si presenta sotto forma di cristallini pseudomicacei submillimetrici azzurro cielo, associata in genere a tirolite e chenevixite. Identificazione SEM/EDS.

SCORODITE $[\text{Fe}^{3+}\text{AsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ - Fig. 51]

Riscontrata in un unico piccolo campione, dove è presente in due aree distinte, sotto forma di cristallini submillimetrici bruno-marron, associata a tennantite e chenevixite. Identificazione SEM/EDS.

SIDERITE $[\text{FeCO}_3]$

Rara, frammista ad altri minerali e, in particolare, sotto forma di piccole sferule marron-nero. Identificazione SEM/EDS.

TENNANTITE $[\text{Cu}_6[\text{Cu}_4(\text{Fe,Zn})_2]\text{As}_4\text{S}_{13}]$ - Figg. 12, 13, 18, 19, 23, 27, 42 e 52]

Molto abbondante come matrice, più spesso in piccoli cristalli immersi nella matrice, associata a calcopirite e arseniati vari; raramente si presenta iridescente. Identificazione SEM/EDS.

TIROLITE $[\text{Ca}_2\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_8\cdot 11\text{H}_2\text{O}]$ / **TANGDANITE** $[\text{Ca}_2\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_4(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{OH})_9\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ [Figg. 53, 54, 55 e 56]

Poco comune, si presenta sotto forma di cristalli lamellari azzurro cielo o tendenti al verde scuro, disposti a raggiera, a costituire spesso formazioni rotondeggianti fino a 3-4 mm; più raramente si osserva in sferule piatte azzurro chiaro submillimetriche. Le due specie non sono distinguibili visivamente, ma possono essere distinte per la composizione chimica, perché la tirolite contiene il gruppo carbonato (CO_3) e la tangdanite il gruppo solfato (SO_4). Dall'analisi semi-quantitativa EDS al SEM di vari cristalli, in alcuni casi abbiamo notato valori pressoché trascurabili di zolfo, compatibili con la tirolite, mentre in altri i valori di zolfo erano decisamente più elevati, così da propendere per la tangdanite. Non avendo l'informazione relativa al contenuto di carbonio, a causa della grafitizzazione dei campioni, non è possibile confermare o meno la presenza delle due specie o di termini intermedi e pertanto, in attesa di ulteriori indagini più approfondite, si ritiene corretto considerarle entrambe possibili. Le due specie si associano a richelsdorffite, chenevixite, carbone e tennantite.

ZALESITE $[\text{CaCu}_6(\text{AsO}_4)_2(\text{AsO}_3\text{OH})(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ - Figg. 57 e 58]

Molto rara. A tale specie sono stati attribuiti alcuni piccoli cristalli celeste chiaro disposti su crisocolla, che

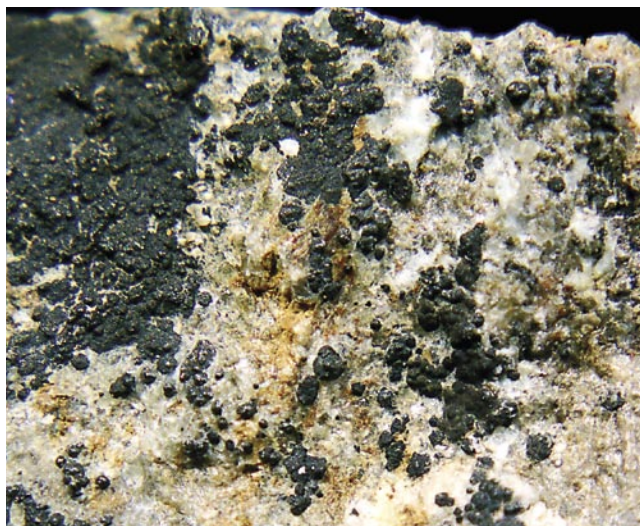


Fig. 39 - Ossidi di manganese (20x).
- *Manganese oxides* (20x).

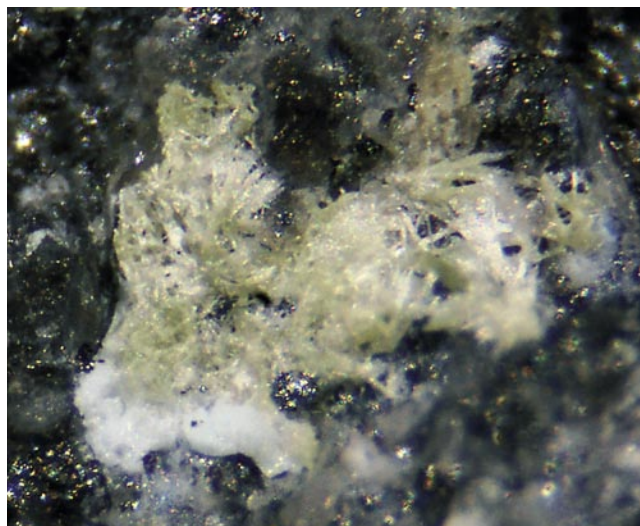


Fig. 40 - Mimetite (45x).
- *Mimetite* (45x).

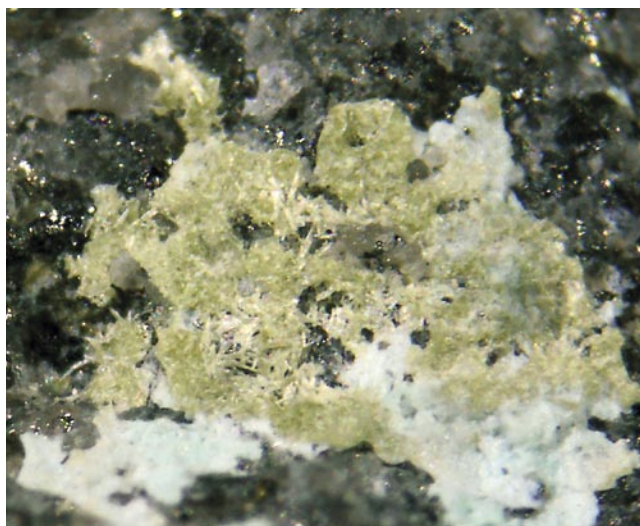


Fig. 41 - Mimetite (40x).
- *Mimetite* (40x).



Fig. 42 - Muscovite con tennantite (20x).
- *Muscovite with tennantite* (20x).



Fig. 43 - Muscovite (35x).
- *Muscovite* (35x).

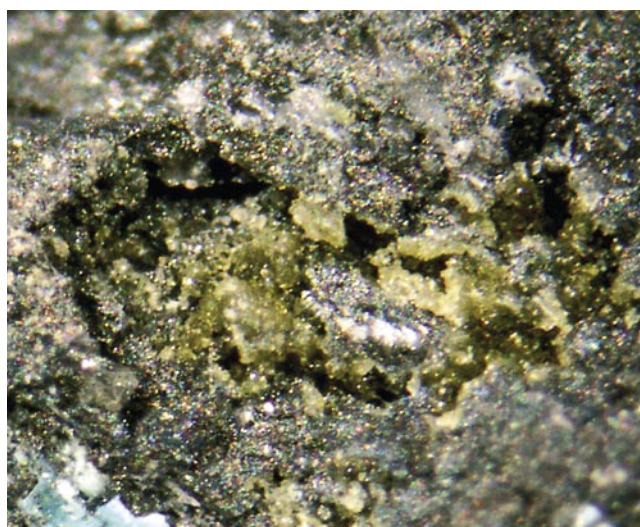


Fig. 44 - Olivenite (60x).
- *Olivenite* (60x).

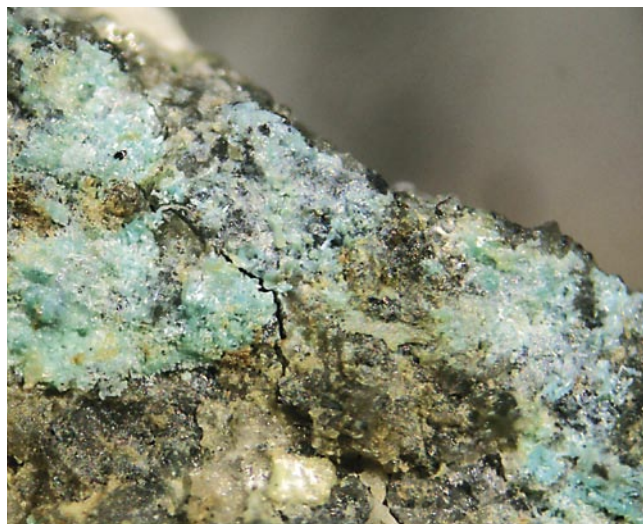


Fig. 45 - Parnauite (35x).
- *Parnauite* (35x).



Fig. 46 - Parnauite (40x).
- *Parnauite* (40x).



Fig. 47 - Quarzo con arseniati di Cu e Fe (25x).
- *Quartz with Cu and Fe arsenates* (25x).

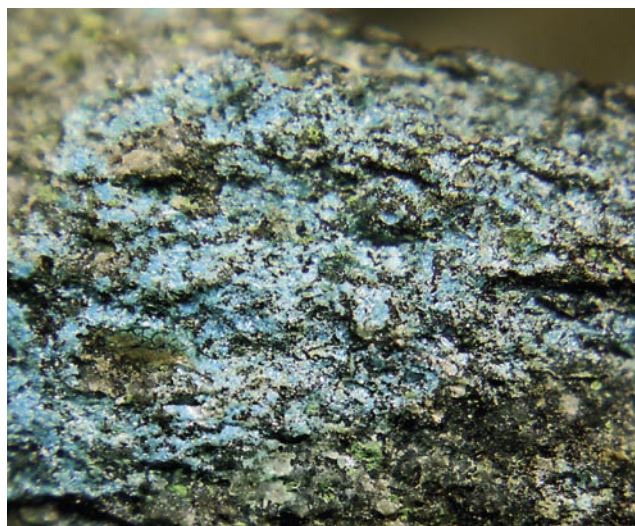


Fig. 48 - Richelsdorfite (25x).
- *Richelsdorfite* (25x).

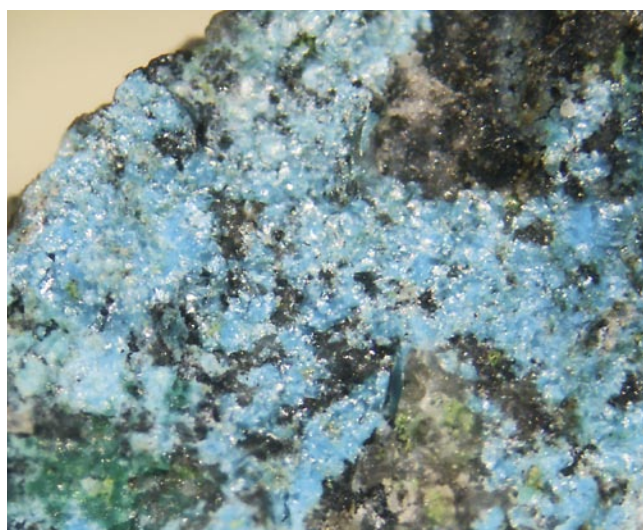


Fig. 49 - Richelsdorfite (35x).
- *Richelsdorfite* (35x).



Fig. 50 - Richelsdorfite con brochantite (30x).
- *Richelsdorfite with brochantite* (30x).

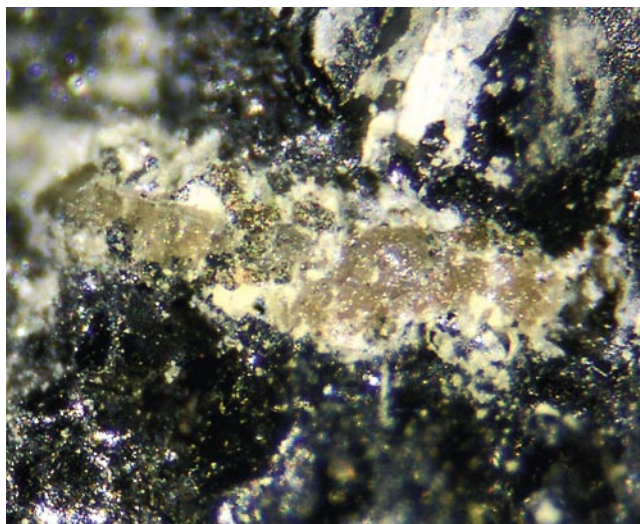


Fig. 51 - Scorodite (55x).
- *Scorodite* (55x).



Fig. 52 - Tennantite (20x).
- *Tennantite* (20x).

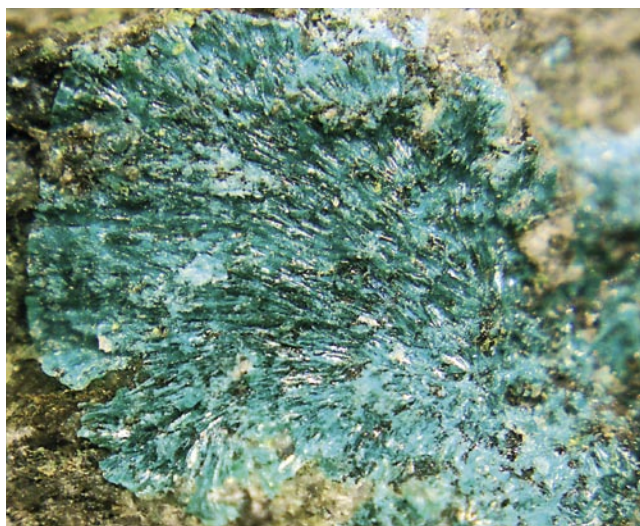


Fig. 53 - Tirolite-tangdanite con richelsdorfite (25x).
- *Tirolite-tangdanite with richelsdorfite* (25x).

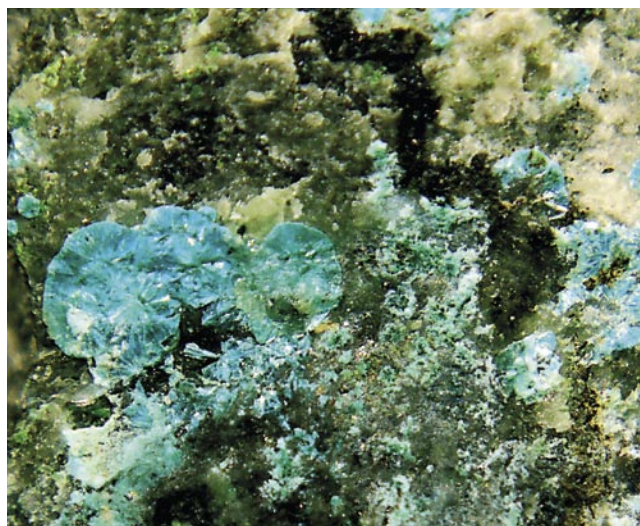


Fig. 54 - Tirolite-tangdanite con malachite (20x).
- *Tirolite-tangdanite with malachite* (20x).

al SEM mostrano l'aspetto di microscopiche roselline di cristalli tabulari che risultano intrecciati tra loro. L'analisi EDS ha fornito, come alternativa, la tirolite, che tuttavia, quasi sempre, si presenta con un aspetto diverso.

Come riportato in precedenza, sono stati accertati al SEM vari arseniati, non meglio identificati. Tra questi ne indichiamo almeno due, in attesa di eventuali future ulteriori analisi.

UK 1 - Solfato di Cu [Fig. 59]

Cristallini sub millimetrici bianco-grigiastri brillanti, associati a langite. Rari.

UK 2 - Arseniato di Cu e Fe [Fig. 60]

Croste microcristalline bruno-giallastre su tennantite. Relativamente comuni.

Considerazioni

I livelli radioattivi dell'Arenaria di Val Gardena

La stretta relazione fra minerali uraniferi e materiale organico è un dato consolidato, ma la conservazione e/o trasporto dell'uranio dipende dal clima, dalla topografia e dalla litologia dell'area interessata (AA. Vv. 1974, 1985). Ambienti favorevoli all'accumulo di questi minerali sono i sedimenti arenacei/argillosi ricchi in sostanza organica depositati in climi aridi, condizioni ambientali che nel Permiano superiore in Carnia vengono soddisfatte solo in parte (BACH 1980; BREGER 1974; MEUNIER et al. 1990; MITTEMPERGHER 1966, 1970, 1972; RAU & TONGIORGI 1972; TURNER-PETERSON et al. 1986).

Lo smantellamento dei rilievi costituiti da vulcaniti permiane presenti al limite occidentale dell'area carnica



Fig. 55 - Tirolite-tangdanite (35x).
- *Tirolite-tangdanite* (35x).

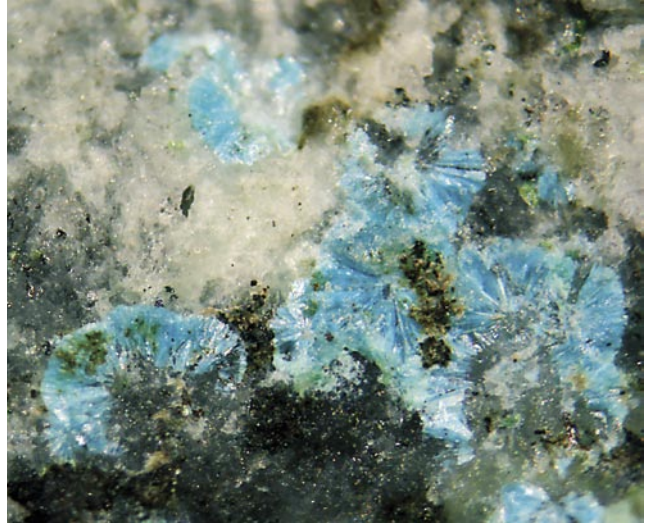


Fig. 56 - Tirolite-tangdanite (35x).
- *Tirolite-tangdanite* (35x).

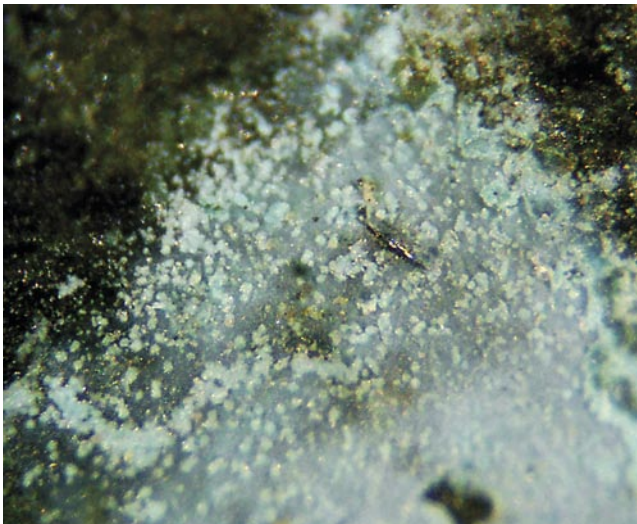


Fig. 57 - Zalesiite (35x).
- *Zalesiite* (35x).

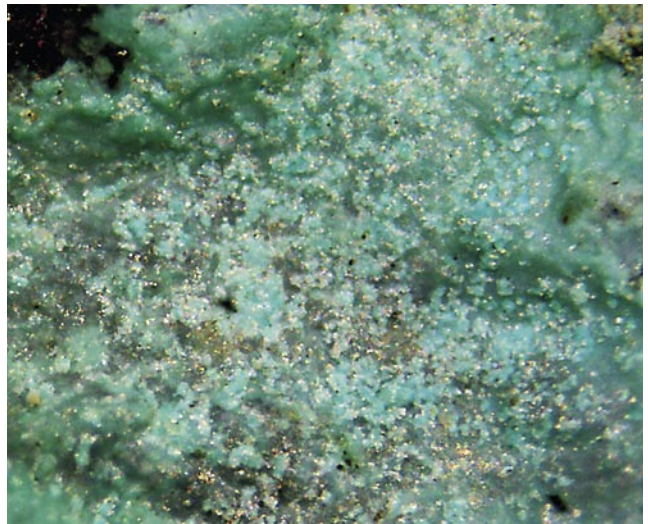


Fig. 58 - Zalesiite (50x).
- *Zalesiite* (50x).



Fig. 59 - UK1. Solfato di Cu (cristallini bianco-sericei) con langite (30x).
- UK1. *Cu sulfate (white-silky crystals) and langite* (30x).

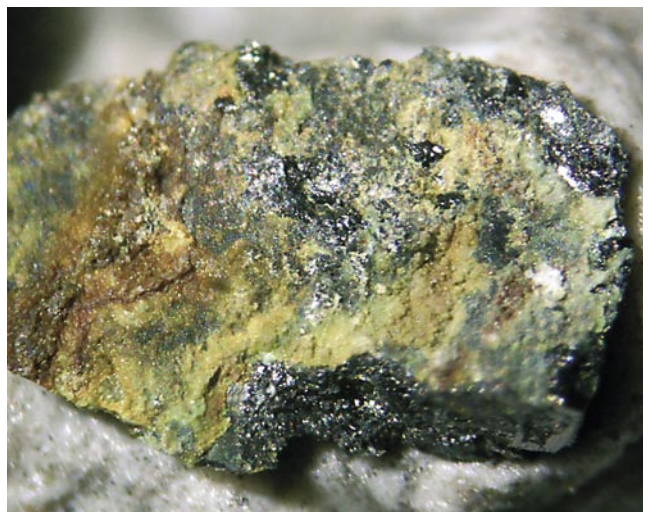


Fig. 60 - UK2. Arseniati di Cu e Fe (20x).
- UK2. *Cu and Fe arseniates* (20x).

(FONTANA & ZUFFA 1983; MAURITSCH & BECKE 1983; VENTURINI 1986, 1990), ha fornito non solo i materiali che andranno a costituire i depositi, ma la loro lisciviazione ha portato in soluzione anche ioni complessi che potrebbero precipitare in ambienti idonei dal punto di vista chimico.

Questa è, in realtà, una semplificazione di una situazione estremamente più complessa che, come detto, dipende dal controllo delle strutture stratigrafiche/sedimentarie, dal clima, dalla circolazione di acque ossidanti e dalla presenza di resti vegetali che, creando un ambiente riducente dove proliferano batteri anaerobici, permettono la precipitazione dell'uranio dalle acque circolanti.

La geochimica dell'uranio è estremamente complessa perché può presentare più stati di ossidazione, dando luogo a numerosi composti che risultano chimicamente molto stabili. Molti minerali di uranio che risultano insolubili in acqua, non lo sono in forma ionica, come per lo ione uranile (UO_2^{++}) che è altamente solubile quando costituisce solfati, carbonati e nitrati. La migrazione di questi ioni, dovuta ad acque freatiche alcaline, porta alla deposizione nei sedimenti dove i resti organici in decomposizione vanno a creare un ambiente acido (ANDREYEV & CHUMACHENKO 1964; SZALAY 1964).

Le precipitazioni, l'ossidazione delle arenarie rosse e delle arenarie grigie in condizioni di umidità ha permesso la deposizione anche di altri minerali associati all'uranio quali lo zinco il piombo e il rame, la cui deposizione dipende dalla variazione di pH.

Queste considerazioni generali valgono per l'intera formazione esaminata nel suo esteso areale di affioramento (cfr. CAMPOSTRINI 2013; ZORDAN & SACCARDO 2001).

I livelli del Rio Spinal da Ciare

Analizzando in dettaglio la genesi del sito, possiamo dire che la deposizione avviene in bacini che vengono riempiti con depositi continentali ossidati, di colore rosso mattone, che risentono di un clima da arido a semi arido, con lunghi periodi di siccità. Queste piane continentali sono interessate da alvei di corsi d'acqua simili agli attuali, che depositano argille e arenarie inglobanti resti di vegetali continentali strappati durante la fluitazione dei sedimenti.

Nessuna delle specie mineralogiche identificate, come evidenziato in precedenza, contiene uranio o suoi derivati, risulta quindi ipotizzabile la presenza di radionuclidi di uranio nel materiale organico.

Nello specifico, l'affioramento oggetto del presente studio mostra, come già indicato, livelli a stratificazioni incrociate di colore grigio con spessore di circa 1,5-2 m nei quali si sono depositati anche resti vegetali di tipo continentale: si tratta di una porzione rappresentativa

di un canale stagnante con uno spessore complessivo intorno ai 6 m. Il lento scorrimento dell'acquifero, la profondità e l'accumulo di materiale vegetale trasformatosi poi in carbone, favoriscono la formazione di un ambiente riducente alla base del canale. Il perdurare della lisciviazione delle rocce madri (*Source Rock*) da parte delle acque continentali freatiche, ha permesso poi la deposizione in questo microambiente (*Host Rock*) di modeste concentrazioni di uranio e rame.

Il piccolo orizzonte con le manifestazioni metallifere, rappresenta una condizione ambientale favorevole all'accumulo, ma la specificità paleoambientale dell'area carnica e le ridottissime quantità di uranio presenti nelle acque fluviali, ormai molto diluite a causa della lontananza dei livelli vulcanici del Permiano inferiore che ne sono la fonte originaria, riducono la presenza del minerale a semplici tracce, concentrate in un ridottissimo punto⁽⁶⁾.

Queste considerazioni possono anche spiegare la mancanza di specie minerali uranifere, presenti invece nella stessa formazioni ma in aree con tenori di uranio ben più elevati (cfr. Val Rendena in Trentino: CAMPOSTRINI 2013).

Manoscritto pervenuto il 2.VII.2018 e approvato il 16.VII.2018.

Ringraziamenti

Si ringraziano Dario Cericola per il supporto nell'identificazione di alcune specie e la dr.ssa Sabrina Nazareni dell'Università di Perugia, per l'identificazione, in particolare, della richelsdorffite.

La ricerca è stata svolta nell'ambito del Progetto Interreg "Geoparco Transfrontaliero delle Alpi Carniche (GeoTrAC)", finanziato dal programma di cooperazione territoriale europea Interreg V-A Italia-Austria 2014-2020.

Un grazie ad Adalberto D'Andrea per la collaborazione durante le ricerche.

Un particolare e sentito ringraziamento a Giuseppe Cadel, già geologo dell'AGIP, per le fondamentali informazioni fornite, per la disponibilità nell'accompagnarci durante una delle escursioni e per la revisione del manoscritto.

Bibliografia

- AA. Vv. 1966. *Le risorse uranifere nella comunità europea*. Comunità Europea dell'Energia Atomica - EURATOM.
AA. Vv. 1974. *Formation of uranium ore deposits. Proc. of a symposium. Athens 6-10 may 1974*. Wien: I.A.E.A.

⁽⁶⁾ I campioni provenienti dal Rio Minischitte (cfr. pag. 78) mostrano, già ad un esame sommario, la presenza di minerali di un certo interesse: qualora le ricerche in corso consentissero di individuare l'esatta località di provenienza, anch'essa verrà indagata approfonditamente e la descrizione di questo ulteriore sito potrebbe utilmente integrare le conoscenze sulla presenza di livelli radioattivi nell'Arenaria di Val Gardena in Friuli.

- AA. VV. 1977. *International Uranium Resources Evaluation Project*. National Favourability Studies Italy.
- AA. VV. 1985. *Geological Environments of Sandstone Type Uranium Deposits Report of the Working Group on Uranium Geology*. Wien: I.A.E.A.
- ANDREYEV, P.F., & A.P. CHUMACHENKO. 1964. Reduction of uranium by natural organic substances. *Geokhimiya* 1: 12-22.
- BACH, A. 1980. *Evolution dans les conditions d'affleurement de shales uranifères à matière organique (Bassin permien de l'Aumance)*. Ph.D. thesis. Nancy: INPL.
- BORTOLOZZI, G.M., M.E. CIRIOTTI, E. BITTARELLO & S. MOECKEL. 2015a. Monte Avanza, Forni Avoltri; Carnia (Udine, Friuli Venezia Giulia): conferme e nuovi ritrovamenti. *Micro* 2015 (1): 2-39.
- BORTOLOZZI, G.M., M. PONDRELLI & L. VIDUS. 2015b. I minerali della Creta di Timau (Lago Avostanis, Paluzza, Udine): riscoperta di un'antica località mineraria. *Gortania Geologia, Paleontologia, Paleontologia* 37: 15-31.
- BORTOLOZZI, G.M., R. BRACCO, F. DE TUONI, L. VIDUS, E. BITTARELLO, A. MARENGO, M.E. CIRIOTTI & F. ZORZI. 2018. Antiche miniere e affioramenti metalliferi a Comeglians (Val Degano, Friuli-Venezia Giulia): recenti ritrovamenti. *Micro* 2018 (1): 2-37.
- BREGER, I.A. 1974. The role of organic matter in the accumulation of uranium. The organic geochemistry of the coal uranium association. In *Formation of Uranium Ore Deposits: Proc. of a symposium, Athens 1974*, 99-124. Athens: I.A.E.A.
- CAMPOSTRINI, I. 2013. Minerali secondari dei giacimenti uraniferi nelle Arenarie di Val Gardena del Trentino occidentale (Alpi meridionali, Italia). *Studi Trent. Sc. Nat. Acta Geologica* 93: 89-114.
- CARULLI, G.B., & M. PONTON. 1989. Assetto tettonico dell'area di Paularo (Carnia). *Rend. Soc. Geol. It.* 11: 247-50.
- DI COLBERTALDO, D., & G.B. FERUGLIO. 1964. Le manifestazioni metallifere di Comeglians nella media Val Degano (Alpi Carniche). *Atti Soc. It. di Sc. Nat. e del Museo Civico di St. Nat. in Milano* 103 (2): 165-96.
- FONTANA, D., & G.G. ZUFFA. 1983. Composizione e provenienza delle Arenarie della Val Gardena e del Verrucano Lombardo (Permiano, Alpi). *Mem. Soc. Geol. It.* 24: 51-64.
- IPPOLITO, F., P. BAGGIO, S. LORENZINI, G. MARINELLI, M. MITTEMPERGHER & F. SILVESTRI. 1956. Studi sulla mineralizzazione di uranio in Italia. *L'Industria Mineraria* 7 (9): 627-34.
- IPPOLITO, F. 1962. Le formazioni uranifere comprese nei sedimenti del tardo Paleozoico alpino. *Mem., Note, Saggi e Studi di Geologia, Ist. Geol. Univ. Napoli* 8: 258-82.
- LANDAIS, P. 1996. Organic geochemistry of sedimentary uranium ore deposits. *Ore Geology Reviews* 11: 33-51.
- MARTELLI, G., & R. MERIGGI. 1987. Soffusione ed erosione interna nei colluvi delle arenarie della val Gardena. *Geol. Appl. e Idrogeol.* 22: 151-62.
- MAURITSCH, H.J., & M. BECKE. 1983. A magnetostratigraphic profile in the Permian (Groeden Beds, Val Gardena Formation) of the Southern Alps near Paularo (Carnic Alps, Friuli, Italy). In *IGCP Project N° 5 Correlations of Prevariscan and Variscan events of the Alpine-Mediterranean mountain belt*, cur. F.P. SASSI & T. SZEDERKENYI, 80-6.
- MEUNIER, J.D., P. LANDAIS & M. PAGEL. 1990. Experimental evidence of uraninite formation from diagenesis of uranium-rich organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54: 809-17.
- MITTEMPERGHER, M. 1968. Le mineralizzazioni ad uranio delle Alpi Italiane. In *Atti Symp. Intern. sui Giacimenti Minerari delle Alpi, Trento 1966*, 2: 319-33. Trento: Provincia Autonoma di Trento e CCIAA.
- MITTEMPERGHER, M. 1970. Characteristics of uranium ore genesis in the Permian and Lower Triassic of the Italian Alps. In *Uranium Exploration Geology, Proc. of the Panel, Wien 1970*, 233-64. Wien: I.A.E.A.
- MITTEMPERGHER, M. 1972. The Paleogeographical, Lithological and Structural Controls of Uranium Occurrences in the Alps. *Geologija* 15: 63-76.
- NERI, C. 2006. Arenaria di Val Gardena. In *Carta geologica d'Italia - 1:50.000. Catalogo delle Formazioni. Unità tradizionali (2)*, cur. M.B. CITA SIRONI, E. ABBATE, M. BALINI, M.A. CONTI, P. FALORNI, D. GERMANI, G. GROPPPELLI, P. MANETTI & F.M. PETTI, 52-63. Quad. del Serv. Geol. It. s. 3, 7 (7).
- RAU, A., & M. TONGIORGI. 1972. The Permian of the Middle and Northern Italy. In *Rotliegend, Essays on European Lower Permian*, cur. H. FALKE, 217-59. Leiden: Brill.
- SELLI, R. 1963. Schema geologico delle Alpi Carniche e Giulie occidentali. *Giorn. Geol.*, s. 2, 30: 1-136.
- SZALAY, A. 1964. Cation exchange properties of humic acids and their importance in the geochemical enrichment of UO_2^{++} and other cations. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 1605-14.
- TURNER-PETERSON, C.E., N.S. FISHMAN, P.G. HATCHER & E.C. SPIKER. 1986. Origin of organic matter in sandstone uranium deposits of the Morrison formation, New Mexico: geologic and chemical constraints. In *Organics and Ore Deposits. Proc. Denver Region Exploration Geology Society Symposium*, cur. W.E. DEAN, 185-96.
- VAN WAMBEKE, L. 1977. *Mineralogia e giacimenti dell'uranio e del torio*. Dispense del seminario tenuto presso la "Scuola Enrico Mattei". San Donato Milanese: SOMIREN Spa.
- VENERANDI PIRRI, I. 1977. Le paragenesi a Zn, Cu, Pb, Sb, Hg, Ni, As, fluorite, barite nel Devonico della Catena Carnica. *Rendic. Soc. Ital. Mineral. e Petrol.* 33 (2): 821-44.
- VENTURINI, C. 1990. The Val Gardena Stage (Upper Permian). In *Field Workshop on Carboniferous to Permian sequence of the Pramollo-Nassfeld Basin (Carnic Alps), Guidebook*, cur C. VENTURINI, 137-43.
- VENTURINI, C. 1986. Permian red beds of the Carnic Alps (Val Gardena Sandstone). In *Field Conf. on Permian and Permo-Triassic boundary in the Western Tethys (N Italy and N Yugoslavia), July 1986, Excursion Guidebook*, 58-69. Italian IGCP 203 Group.
- VENTURINI, C. 2006. *Evoluzione geologica delle Alpi Carniche*. Udine: Pubblicazioni del Museo Friulano di Storia Naturale 48.
- VENTURINI, C., & D. GARUTI. 2009. Arenaria di Val Gardena. In *Note Illustrative del Foglio 031 Ampezzo. Carta Geologica d'Italia alla scala 1:50000*, cur. C. VENTURINI, 64-67. Roma: ISPRA, Servizio Geologico d'Italia.
- ZORDAN, A., & D. SACCARDO 2001. I minerali delle arenarie di contrada Cortiana nel Vicentino. *Riv. Mineral. It.* 25 (2): 109-13.
- ZUCCHINI, R. 1998. *Miniere e mineralizzazioni nella Provincia di Udine. Aspetti storici e mineralogici*. Udine: Pubblicazioni del Museo Friulano di Storia Naturale 40.

Indirizzi degli Autori - Authors' addresses:

- Giorgio M. BORTOLOZZI
via Dogali 20, I-31100 TREVISO
e-mail: gmbortolozzi@alice.it
- Maurizio PONTON
Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università degli Studi
via Weiss 2, I-34128 TRIESTE
e-mail: ponton@units.it
- Luigi VIDUS
c/o Museo Friulano di Storia Naturale
via Sabbadini 22-32, I-33100 UDINE
e-mail: luigividus@alice.it
- Roberto ZUCCHINI
c/o Museo Friulano di Storia Naturale
via Sabbadini 22-32, I-33100 UDINE
e-mail: cg.gortani@libero.it

