



Minerali secondari in ambiente sotterraneo: la miniera dell'Argentiera (Sardegna nord-occidentale)

DANIELE ARA¹, LAURA SANNA^{1,2,5}, ANTONIO ROSSI³,
ERMANNO GALLI³, JO DE WAELE⁴

¹ Gruppo Speleo Ambientale Sassari, Sassari, Italia

² Water Resources and Environmental Geology Research Group, University of Almeria, Ctra Sacramento, s/n. – 04120 Almeria, Spain (speleokikers@tiscali.it)

³ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Modena e Reggio Emilia, Largo S. Eufemia 19 – 41100 Modena, Italia

⁴ Istituto Italiano di Speleologia, Via Zamboni 67 – 40126 Bologna, Italia (jo.dewaele@unibo.it)

⁵ Dipartimento di Scienze Botaniche, Ecologiche e Geologiche, Università di Sassari, Italia

Abstract

A series of mineral crusts and speleothems currently forming in the abandoned tunnels and shafts of the Pb-Zn-As-Sb Argentiera mine (Sassari) have been sampled and analysed. Over 20 crystalline phases have been determined, among which many sulphates (barite, copiapite, epsomite, gypsum, jarosite, melanterite, metavoltine, and sideronatrite) and carbonates (aragonite, calcite, dypingite, giorgiosite, hydromagnesite, and hydrozincite). Also several oxides (hematite, akaganeite, and pseudoboleite), hydroxides (goethite, lepidocrocite, and todorokite) and silicates (quartz, illite, and feldspar) have been found. The most interesting mineral paragenesis (akaganeite, dypingite, giorgiosite, and hydromagnesite) has been discovered on a nail that has given both iron and magnesium necessary to their formation.

Keywords

Artificial Caves, Mine, Secondary Minerals, Minerogenesis

Riassunto

Una serie di croste e speleotemi che stanno attualmente formandosi nelle gallerie della miniera abbandonata a Pb-Zn-As-Sb dell'Argentiera (Sassari) sono state campionate e sottoposte ad analisi mineralogiche. Oltre 20 fasi cristalline sono state determinate, tra cui molti solfati (barite, copiapite, epsomite, gesso, jarosite, melanterite, metavoltine, e sideronatrite) e carbonati (aragonite, calcite, dypingite, giorgiosite, hydromagnesite e idrozincite). Vari sono inoltre gli ossidi (ematite, akaganeite, e pseudoboleite), idrossidi (goethite, lepidocrocite e todorokite) e silicati (quarzo, illite, feldspato). L'associazione mineralogica più interessante (akaganeite, dypingite, giorgiosite, e hydromagnesite) è stata scoperta su un chiodo che ha fornito il ferro e il magnesio necessario alla loro formazione.

Parole Chiave

Cavità artificiali, miniera, minerali secondari, minerogenesi

Introduzione

Il giacimento a Pb-Zn-Ag-Sb dell'Argentiera, in provincia di Sassari, è noto dai tempi dei Romani, come testimoniano reperti (fibule e armi romane) rinvenuti da Alberto Lammarmora in vecchi scavi minerari con abbondanti scorie di lavorazione: "si trovò un mucchio di cadaveri da cui si raccolsero le fibule, ed armi che notavano un'epoca romana" (LAMARMORA, 1860; OTTELLI, 1997). Anche nel Medioevo la galena argentifera fu coltivata, e l'interesse nella zona è dimostrata da un documento del 1131 in cui si legge che il Monte dell'Argentiera venne ceduto alla Chiesa Maggiore di Pisa dal Giudice Gonario II di Torres. Come avvenne in molte altre parti dell'Isola furono infatti i Pisani a intraprendere numerosi scavi nella zona. La storia recente della miniera, invece, inizia nel 1867, quando l'area venne data in concessione alla Marchesa Caterina Angela Tola di San Saturnino che la tenne in gestione per circa 3 anni. Seguirono la Société Anonyme Minière et Metallurgique Sardo-Belge (1870-1872), la Società Luigi De Lamirne di Liegi (1872-1873), la Compagnia Generale delle Miniere (1874-1889) e la Società di Correboi (in seguito acquisita dalla franco-belga Penarroya)(1890-1963) (FADDA, 1997; RUJU, 1996). Nei suoi quasi 100 anni di attività, l'Argentiera è stata una delle più importanti miniere per l'estrazione del piombo argentifero nella Sardegna.

Dal punto di vista mineralogico oltre 40 specie minerali sono state segnalate nel giacimento minerario, nei vari scavi e nelle vecchie discariche (VENERANDI PIRRI, 1992; FADDA, 1997; ORLANDI & GELOSA, 2007). L'oggetto di questo studio sono le mineralizzazioni secondarie (croste e patine) e speleotemi (stalattiti, colate, vaschette) che si sviluppano in questi ambienti sotterranei in condizioni molto ossidanti, in un contesto per molti versi simile a quello che si trova in grotta.

Area di studio

Il distretto minerario dell'Argentiera si trova lungo la costa nord-occidentale della Sardegna, nella Nurra (Fig. 1). Quest'area costituisce un segmento del basamento Paleozoico sardo, composto per quasi l'80% da metasedimenti e metavulcaniti di età compresa tra l'Ordoviciano e il Carbonifero, strutturati in una successione di unità tettoniche alloctone con crescente grado metamorfico da sud verso nord. Su questo basamento poggiano, in discordanza, sedimenti carbonatici mesozoici e sedimenti continentali o transizionali plio-quadernari (depositi alluvionali ed eolici). Le mineralizzazioni a Pb-Zn sono legate alle fasi tardive erciniche e sono localizzate lungo le tipiche direttrici NNE-SSO (SIMPSON, 1998). Il filone mineralizzato, quasi

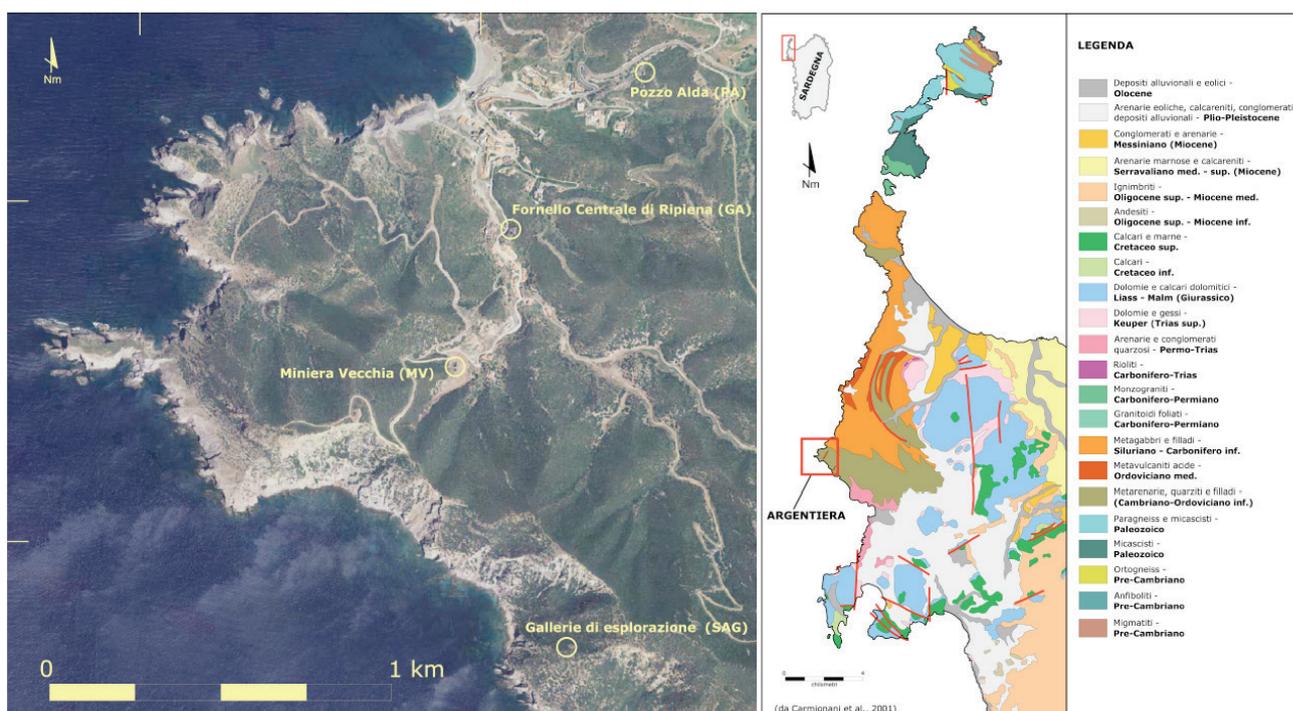


Fig. 1 Localizzazione della miniera dell'Argentiera e schema geologico dell'area

sempre accompagnato da due fasce di minerali argillosi al tetto e al letto, affiorava in due zone denominate la Vecchia Miniera (a sud dell'abitato) e La Plata (ad est), è inclinato circa 45° verso ovest con spessori tra 5-15 metri (in alcuni punti in profondità anche 35 metri). Le coltivazioni in questo filone si sono spinte oltre 500 metri sotto la superficie, ossia 365 metri al di sotto del livello del mare.

Materiali e metodi

I campioni di minerali e speleotemi sono stati prelevati su supporti lignei, su attrezzature minerarie abbandonate e sulle pareti dei pozzi e delle gallerie (Fig. 2). L'esplorazione degli ambienti minerari ha richiesto l'uso delle tecniche di progressione speleologica, in particolare per scendere i pozzi e i fornelli minerari. Sono state indagate quattro zone: Pozzo Alda (PA), Fornello Centrale di Ripiena (GA), Miniera Vecchia (MV), e piccole gallerie d'esplorazione lungo la costa (SAG) (Fig. 1 e Fig. 2).

Tutti i campioni sono stati osservati sotto uno stereoscopio per distinguere e separare tra loro le varie fasi minerali (Fig. 3F). Le polveri di tutti i separati sono state successivamente analizzate con Diffratometro a raggi X (Philips PW 1050/25), nel caso il materiale a disposizione fosse sufficiente, oppure in Camera Gandolfi (\varnothing : 114.6 mm, esposizione: 24/48 h) quando non lo era oppure risultava eterogeneo. In tutti i casi le condizioni sperimentali erano le seguenti: 40Kv e 20 mA tube, radiazione $\text{CuK}\alpha$ Ni filtrata ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Le analisi delle argille sono state eseguite sia sui campioni naturali, sia su frazione trattata con glicerina. Su quasi tutte le fasi identificate in Camera Gandolfi sono state eseguite in seguito le analisi chimiche qualitative e le fotografie con un microscopio elettronico a scansione (ESEM Philips XL40) equipaggiato con la microsonda (EDS-EDAX 9900) presso il Centro Interdipartimentale Grandi Strumenti dell'Università di Modena e Reggio Emilia.

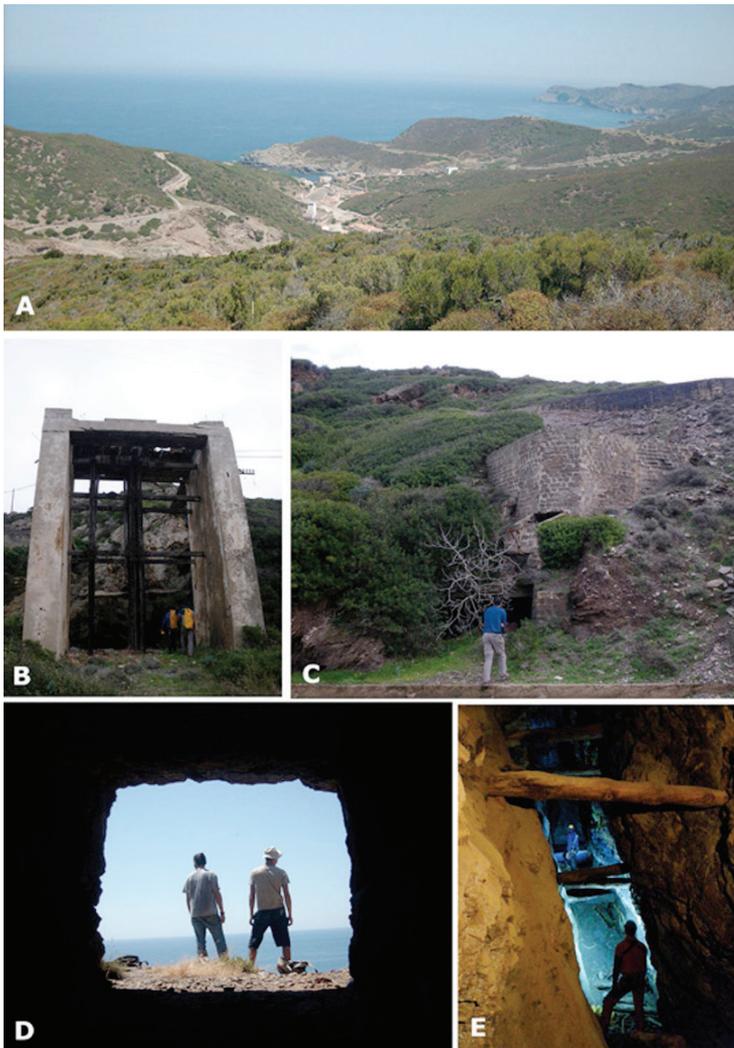


Fig. 2 Le zone minerarie indagate.

A) il villaggio abbandonato dell'Argentiera con lo scavo a cielo aperto della Miniera Vecchia (a sinistra dell'abitato).

B) la struttura di carico all'ingresso di Pozzo Alda.

C) il Fornello Centrale di Ripiena quasi completamente occultato dalla vegetazione.

D) uno degli accessi alle piccole gallerie d'esplorazione lungo la costa.

E) la galleria più profonda attualmente percorribile nel Pozzo Alda.

Tabella 1 Minerali identificati nelle gallerie minerarie abbandonate dell'Argentiera

| ID | ZONA | MINERALI |
|----------|------|---|
| ARG 1 | PA | Gesso, Jarosite, Illite e Quarzo |
| ARG 3 | PA | Gesso, Jarosite, Quarzo e Illite |
| ARG 4 | PA | Illite e Jarosite |
| ARG 5 | PA | Melanterite-Mn |
| ARG 6 | PA | Epsomite |
| ARG 7a | PA | Illite, Feldspati e Gesso |
| ARG 7b | GA | Calcite, Illite, Quarzo e Ematite |
| ARG 8 | GA | Illite, Quarzo, Dypingite, Goethite, Jarosite, Gesso |
| ARG 1 | PA | Gesso, Jarosite, Illite e Quarzo |
| ARG 9a | GA | Gesso |
| ARG 10 | GA | Idrozincite |
| ARG 11 | GA | Aragonite, Gesso |
| ARG 12 | GA | Gesso, Aragonite e Calcite |
| ARG 13 | PA | Aragonite |
| ARG 14 | PA | Todorokite, Ematite, Goethite |
| ARG 15 | PA | Dypingite, Illite, Quarzo, Akaganeite, Giorgiosite, Idromagnesite, Muscovite, Aragonite, Goethite |
| SAG 1/1 | SAG | Jarosite, Quarzo, Illite, Feldspati |
| SAG 1/2 | SAG | Jarosite, Illite, Quarzo e Gesso |
| SAG 1/3 | SAG | Amorfo |
| SAG 1/5 | SAG | Quarzo, Illite, Feldspati, Jarosite, Gesso |
| SAG 1/6 | SAG | Quarzo, Illite, Feldspati, Jarosite, Gesso |
| SAG 1/7 | SAG | Metavoltina |
| SAG 1/9 | SAG | Sideronatrite e Metavoltina |
| SAG 2/10 | SAG | Quarzo, Jarosite, Illite, Gesso e Feldspati |
| SAG 2/11 | SAG | Quarzo, Illite, Gesso, Feldspati, Jarosite |
| SAG 2/12 | SAG | Illite, Quarzo, Gesso, Jarosite e Feldspati |
| SAG 3/13 | SAG | Pirite e Illite |
| SAG 3/14 | SAG | Pirite, Illite, Gesso e Quarzo |
| PA 2007 | PA | Copiapite |
| Argent 1 | MV | Quarzo |
| Argent 2 | MV | Barite |
| PA 1B | PA | Lepidocrocite, Goethite |
| PA 2B | PA | Gesso, Jarosite, Quarzo, Illite, Goethite |
| PA 3B | PA | Goethite |
| P1 | PA | Pseudoboleite, Bournonite |
| P2 | PA | Dypingite, Jarosite |
| P3 | PA | Jarosite, Gesso, Illite, Quarzo, Feldspato, Caolinite, Clorite |

Risultati

Questa ricerca ha messo in evidenza una grande ricchezza di minerali per questi ambienti sotterranei abbandonati: sono state identificate poco più di 20 fasi cristalline (Tabella 1), 13 delle quali sono abbastanza rare per l'ambiente sotterraneo artificiale (akaganeite, copiapite, dypingite,

giorgiosite, idromagnesite, idrozincite, jarosite, lepidocrocite, melanterite, metavoltine, pseudoboleite, sideronatrite, todorokite). Due di questi furono citati in precedenza ma descritti inadeguatamente in letteratura (giorgiosite e todorokite) (Tabella 1) (Fig. 4C e D). Diversi sono i minerali che compongono parte delle rocce incassanti (quarzo, muscovite, feldspato, illite) (Fig. 3E), mentre altri sono tipici di ambienti ipogei naturali (calcite e aragonite) (Fig. 5A). Molti dei minerali scoperti risultano essere solfati: barite, copiapite, epsomite (Fig. 3C), gesso, jarosite (Fig. 5C), melanterite (Fig. 5B), metavoltine e sideronatrite (Figg. 5D e 3F). Non secondaria è la presenza di carbonati quali aragonite, calcite, dypingite (Fig. 4B), giorgiosite, idromagnesite, idrozincite (Fig. 3D), ma ci sono anche ossidi (ematite e akaganeite) (Fig. 4A), idrossidi (goethite, pseudoboleite, lepidocrocite e todorokite) e silicati (quarzo, illite, feldspati). Sono anche stati trovati alcuni metalli amorfi (Fig. 3A). Sia quarzo sia illite sono ubiquitari.

La paragenesi minerale più comune è costituita da akaganeite, dypingite, giorgiosite e idromagnesite, che si riscontra su supporti metallici (p.e. chiodi) (Fig. 3B e Figg. 4A, B, C) che hanno reso disponibile il ferro e il magnesio necessario alla loro formazione. Molti solfati ritrovati sono invece il risultato dell'ossidazione dei solfuri presenti nella roccia incassante (pirite, sfalerite, galena, bournonite, ecc.) e possono avere carattere stagionale a seconda del grado di umidità riscontrato all'interno delle gallerie minerarie (Fig. 3C).

Tabella 2 I 70 minerali attualmente noti dalla Miniera dell'Argentiera. In grassetto sono riportati i 14 minerali secondari trovati per la prima volta in questo studio

| GRUPPI | MINERALI |
|---------------------|--|
| Elementi | Zolfo |
| Solfuri | Antimonite (Stibnite), Argentite, Arsenopirite, Boulangerite, Bournonite, Calcopirite, Cervantite, Galena, Jamesonite, Mackinawite, Marcassite, Pirargirite, Pirite, Pirrotina, Sfalerite, Tetraedrite, Ullmannite, Willyamite |
| Alogenuri | Fosgenite, Paratacamite |
| Ossidi Idrossidi | Akaganeite , Bindheimite (Oxylumboroméite), Ematite, Fraipontite, Goethite, Lepidocrocite , Linarite, Massicotite, Pirolusite, Pseudoboleite , Stibiconite, Tantalite, Todorokite , Valentinite |
| Carbonati | Aragonite, Auricalcite, Azzurrite, Calcite, Cerussite, Dypingite , Giorgiosite , Idromagnesite , Idrozincite , Malachite, Siderite, Smithsonite |
| Solfati | Anglesite, Barite, Berthierite, Caledonite, Cianotrichite, Copiapite , Epsomite , Gesso, Goslarite, Jarosite , Leadhillite, Linarite, Melanterite, Metavoltina , Ramsbeckite, Sideronatrite |
| Fosfati | Piomorfite |
| Silicati | Cronstedtite, Emimorfite, Feldspato, Grossularia, Illite, Quarzo, Muscovite |



Fig. 3 Alcune delle fasi minerali secondarie che attualmente si formano sulle pareti, sui pavimenti, sulle strutture dismesse in legno e in metallo negli ambienti sotterranei della Miniera dell'Argentiera.

A) stalattiti costituite da numerosi e sottili strati metallici amorfi.

B) concrezione mamelonare su chiodo infisso nella parete.

C) stagionalmente le pareti delle gallerie si ricoprono di sottili cristalli di epsomite.

D) piccola stalattite e incrostazione di idrozincite.

E) ganga di galena argentifera con laminette di barite e cristallo idiomorfo di quarzo.

F) immagine con stereoscopio di un aggregato di esilissimi cristalli aciculari giallo-arancione di metavoltine e sideronatrice giallo-rosacea granulare (freccia) con isole verdi sericee.

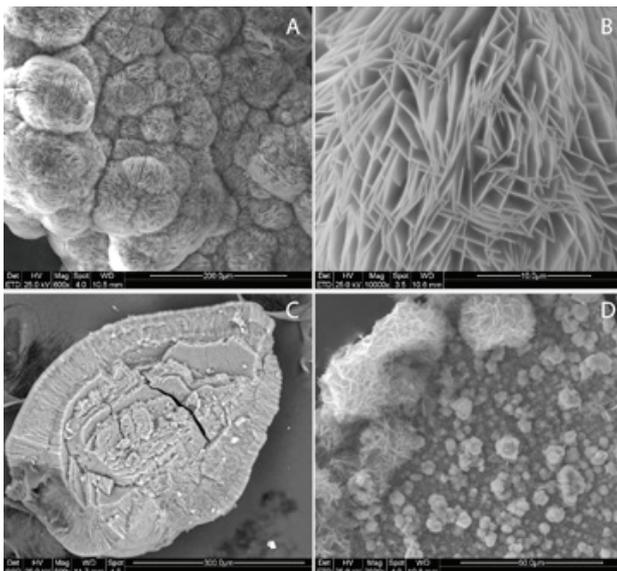


Fig. 4 Immagini SEM della paragenesi più comune.

A) Akaganeite, **B)** Dypingite, **C)** Giorgiosite e idromagnesite, **D)** Todorokite

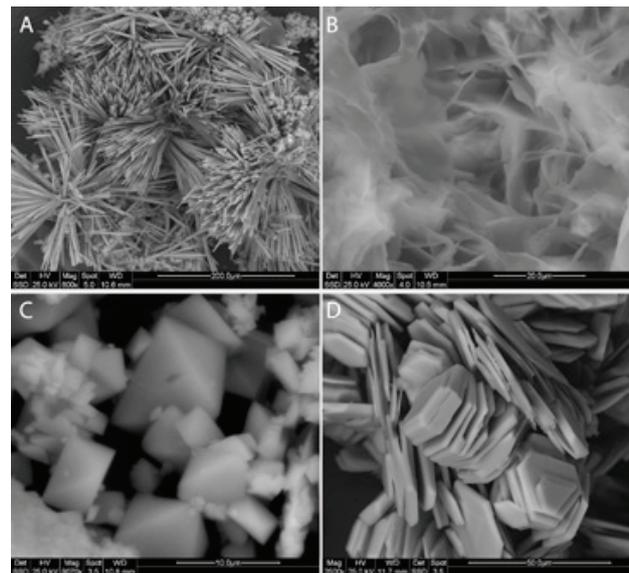


Fig. 5 Immagini SEM di alcune mineralizzazioni secondarie più caratteristiche.

A) Aragonite, **B)** Melanterite, **C)** Jarosite, **D)** Metavoltine

Conclusioni

L'esplorazione di gallerie e pozzi minerari abbandonati della Miniera dell'Argentiera ha consentito di campionare diverse fasi minerali secondarie che attualmente si formano sulle pareti e sui pavimenti degli ambienti sotterranei ma anche sulle strutture dismesse in legno e in metallo. Tra questi minerali 14 non furono mai segnalati per questa miniera (Tabella 2). Molti di questi sono minerali tipici di ambienti di grotta, come la calcite e l'aragonite, che probabilmente traggono il calcio dalle coperture sedimentarie che contengono piccole quantità di calcite (come per esempio calcareniti eoliche). Altre sono semplici alterazioni dei solfuri, come l'idrozincite, jarosite ed epsomite.

Di particolare interesse è l'associazione mineralogica costituita da akaganeite, dypingite, giorgiosite e idromagnesite, scoperta su un chiodo che ha fornito il ferro e il magnesio necessario alla loro formazione. Di simile origine sono la copiapite e la jarosite, cresciuti su supporti

metallici, mentre la lepidocrocite, sotto forma di stalattite, è un tipico componente della limonite (idrossido di ferro).

Le pseudoboleite, metavoltina e sideronatrice, invece, sono prodotti di ossidazione in ambiente molto ventilato e arido, dove il Na e il Cl arrivano da spray marino (FITZPATRICK et alii., 2010).

Grazie a questi studi attualmente sono noti 70 minerali per l'Argentiera e ulteriori ricerche sicuramente incrementeranno questo numero.

Ringraziamenti

Hanno partecipato, assidui, alle varie fasi di campionamento Fiorella Caria e Stefano Cherchi del Gruppo Speleo Ambientale Sassari saltuariamente accompagnati da Giulio Casini, Stefano Schintu, Laura Dotti e Marco Barra. I racconti di Marco Marrosu del Gruppo Speleologico Sassarese hanno invece permesso l'esplorazione di alcune gallerie minerarie di difficile localizzazione.

BIBLIOGRAFIA

- CARMIGNANI L., OGGIANO G., BARCA S., CONTI P., SALVADORI I., ELTRUDIS A., FUNEDDA A., PASCI S., 2001 – *Geologia della Sardegna*. Memorie Descrittive della Carta Geologica d'Italia, Serv. Geol. Naz., Ist. Poligr. Zecca dello Stato.
- FADDA A.F., 1997 – *Siti minerari in Sardegna. Ambiente e riutilizzo dopo l'abbandono*. Coedisar, Cagliari, 1-208.
- FITZPATRICK R., SHAND P., RAVEN M., MCCLURE S., 2010 – *Occurrence and environmental significance of sideronatrice and other mineral precipitates in acid sulfate soils*. 19th World Congress of Soil Science, Soil solutions for a changing world, 1-6 august 2010, Brisbane, Australia. Published on dvd, 80-83.
- LAMARMORA A., 1860 – *Itinéraire d'île de Sardaigne pour faire suite au voyage en cette contrée*. 2 Voll. Torino. Ed. Bocca. 619 + 603 pp.
- ORLANDI P. & GELOSA M., 2007 – *Argentiera della Nurra. I minerali di alterazione della miniera di sfalerite e galena argentifera*. Rivista Mineralogica Italiana, 31(1), 22-31.
- OTTELLI L., 1997 – *L'Argentiera. Il giacimento, la miniera, gli uomini*. Casa Editrice Gallizzi, Sassari, 1-103.
- RUJU S., 1996 – *L'Argentiera. Storia e memoria di una borgata mineraria in Sardegna 1864-1963*. Casa Editrice Franco Angeli Storia, Milano, 1-416.
- SIMPSON G. D. H., 1998 – *The role of the fluid phase during deformation and low grade metamorphism*. PhD thesis at the Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 1-129.
- VENERANDI PIRRI I. 1992 – *Willyamite from the Pb-Zn-Ag-Sb deposit of Argentiera, Nurra, NW Sardinia*. European Journal of Mineralogy, 4, 395-397.