

# Secondo ritrovamento mondiale di middlebackite presso il Passo di San Lugano (Carano, Trento, Italia)

## Second global occurrence of middlebackite near the Passo di San Lugano (Carano, Trento, Italy)

→ Francesco Demartin<sup>1</sup>, Italo Campostrini<sup>1</sup>, Paolo Ferretti<sup>2</sup> & Ivano Rocchetti<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica, Italy; e-mail: francesco.demartin@unimi.it; italo.campostrini@unimi.it

<sup>2</sup> MUSE, Museo delle Scienze di Trento, Italy; e-mail: paolo.ferretti@muse.it; ivanorocchetti@tiscali.it

### RIASSUNTO

Viene qui riportato il secondo ritrovamento mondiale di middlebackite,  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ , un ossalato di rame(II) scoperto recentemente presso la Iron Monarch quarry (Iron Knob, Middleback Range, Eyre Peninsula, Australia) e rinvenuto successivamente a NE del Passo di San Lugano (Carano, TN) nei tronchi carbonificati alla base delle Arenarie di Val Gardena (Permiano superiore). Tramite diffrazione di raggi X su cristallo singolo si sono ottenuti i seguenti parametri della cella elementare monoclinica:  $a = 7.2669(11)$ ,  $b = 5.7451(9)$ ,  $c = 5.6782(9)$  Å,  $\beta = 104.48(1)^\circ$ , in ottimo accordo con quelli della località tipo, ed è stato effettuato un affinamento della struttura cristallina.

### PAROLE CHIAVI

ossalato, rame, tronchi carbonificati, Arenaria di Val Gardena, minerali supergenici

### ABSTRACT

We report here a second global occurrence of middlebackite,  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ , a copper(II) oxalate recently discovered at the Iron Monarch quarry (Iron Knob, Middleback Range, Eyre Peninsula, Australia) and subsequently found NE of the Passo di San Lugano (Carano, TN) in coalified woods at the base of Gröden/Val Gardena Sandstone (upper Permian). Through X-ray diffraction on single crystals the following parameters of the monoclinic unit cell were obtained:  $a = 7.2669(11)$ ,  $b = 5.7451(9)$ ,  $c = 5.6782(9)$  Å,  $\beta = 104.48(1)^\circ$ , in good agreement with those of the type locality. An accurate refinement of the crystal structure was also carried out.

### KEY WORDS

copper, oxalate, coalified woods, Gröden/Val Gardena Sandstone, secondary minerals

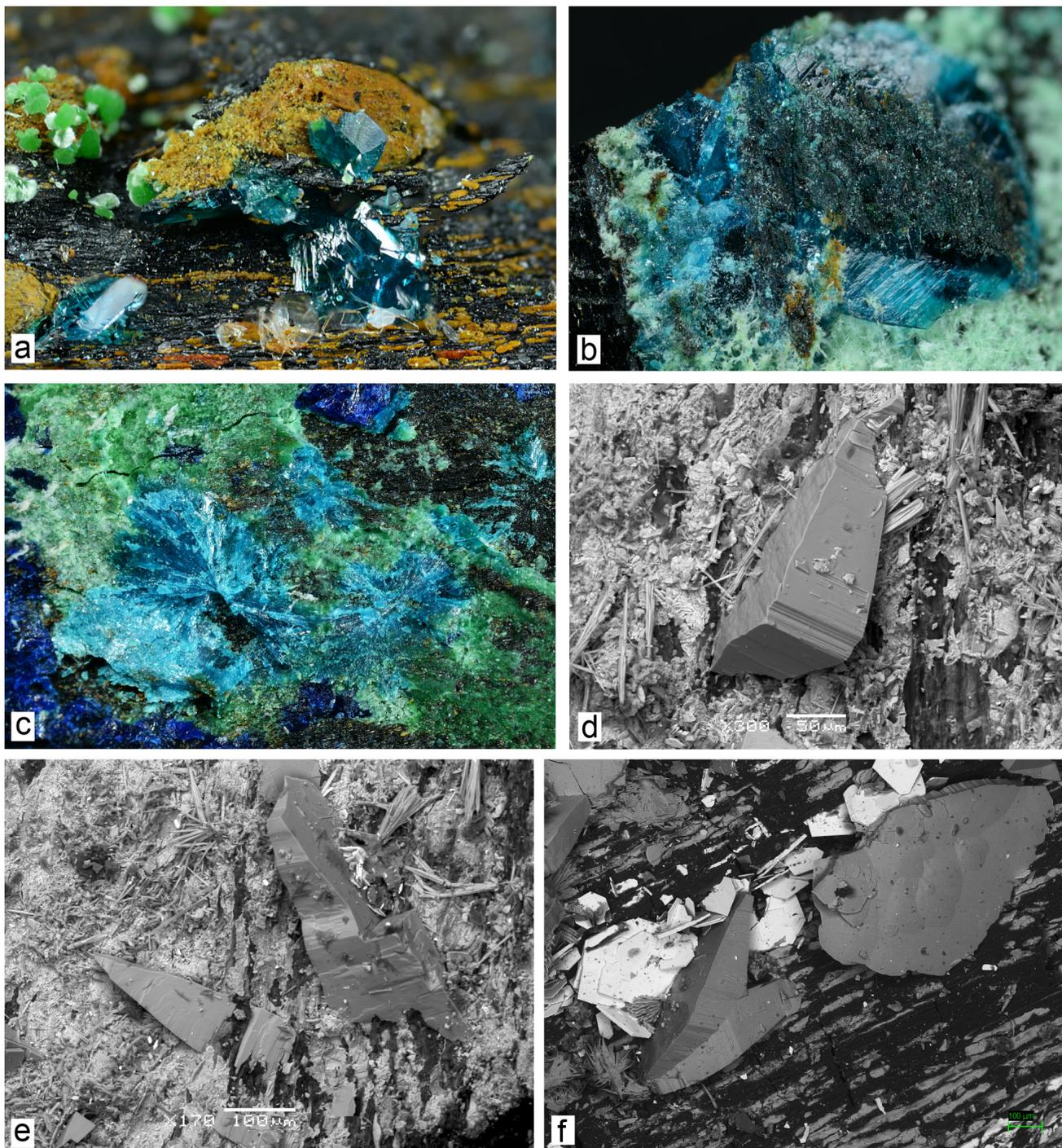
La middlebackite,  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ , è un ossalato di rame(II) recentemente scoperto alla Iron Monarch quarry (Iron Knob, Middleback Range, Eyre Peninsula, Australia) ed in seguito approvato dall'IMA come nuovo minerale nell'aprile 2016 (IMA2015-115) (Elliott, 2016). Un secondo ritrovamento di questa specie è stato effettuato dagli autori nei livelli a tronchi carbonificati alla base delle Arenarie di Val Gardena (Permiano superiore), affioranti lungo i rilievi a NE del Passo di San Lugano, nel territorio del Comune di Carano (TN). Il minerale mostra una particolare colorazione azzurra e si presenta ben cristallizzato, sebbene gli individui, traslucidi, siano ben al di sotto del millimetro di sviluppo (Fig. 1a–b). Talora i cristalli possono essere molto serrati, andando a formare aggregati con struttura interna fibroso-raggiata (Fig. 1c). La forma è lanceolata o "a cuneo", con terminazioni acute e facce mai perfettamente lisce (Fig. 1d–e); piuttosto sono interessate da striature e irregolarità interpretabili come strutture di crescita alternata. Si è anche osservato un caso in cui l'associazione di due cristalli sviluppa quello che a prima vista può essere interpretato come un geminato "a coda di rondine" (Fig. 1f). L'associazione è con azzurrite, malachite, brochantite, barite e cuprite.

L'analisi chimica qualitativa, evidenziando la presenza di soli Cu, O e C, se da un lato portava inizialmente ad ipotizzare che si trattasse di un semplice carbonato, per contro non vedeva confermata questa ipotesi in virtù degli spettri Raman privi degli assorbimenti caratteristici dello ione carbonato (intervallo

tra 1051 e 1089  $\text{cm}^{-1}$ ). Lo spettro Raman (Fig. 2), non presenta riscontro nel database RRUFF, essendo questa fase di recentissima scoperta. La qualità dei cristalli ha permesso la determinazione dei parametri della cella elementare mediante diffrazione di raggi X su cristallo singolo ed il successivo affinamento strutturale. I parametri della cella elementare monoclinica ottenuti dallo studio di diffrazione di raggi X su cristallo singolo, sono stati ottenuti utilizzando un diffrattometro Bruker Apex II con rivelatore areale e radiazione monocromatica Mo-K $\alpha$ : essi sono in ottimo accordo con quelli della middlebackite della località tipo (Tab. 1).

Per la risoluzione strutturale sono stati raccolti 1080 frames con un tempo di esposizione di 5 secondi ciascuno che hanno permesso di ottenere, dopo integrazione con il programma Bruker SAINTPLUS e correzione per l'assorbimento con il programma SADABS, 2304 riflessi fino a  $2\theta = 62.60^\circ$ , di cui 727 indipendenti ( $R_{\text{int}} = 0.016$ ). La struttura è stata risolta mediante metodi diretti ed il affinamento condotto mediante il programma SHELXTL fino a valori di  $R=0.0259$ ,  $R_w=0.0659$  e  $\text{GOF} = 1.096$  per 681 riflessi aventi  $I > 2\sigma(I)$  e 50 parametri. Le coordinate atomiche ed i parametri termici ottenuti dal affinamento strutturale sono riportati in Tabella 2.

La struttura mostra la presenza di ioni  $\text{Cu}^{2+}$  in una geometria bipiramidale distorta, derivante dalla coordinazione di ioni ossalato e idrossido, del tipo 4+2, con quattro distanze Cu-O equatoriali corte, nell'intervallo 1.955(1)–2.014(1) Å e due distanze



**FIG. 1:** a) Middlebackite: cristalli azzurri con barite e malachite su legno carbonificato (campione slu\_pf05). Base foto 2,5 mm; b) Middlebackite con malachite. Base foto 4 mm; c) Middlebackite: aggregati fibroso-raggiati con malachite e azzurrite. Base foto 5 mm; d) Immagine SEM di middlebackite: la faccia a sinistra presenta le caratteristiche irregolarità, le altre sono striate; e) Immagine SEM di middlebackite in cristalli con terminazioni acute; f) Immagine SEM di middlebackite: a sinistra un "geminato a coda di rondine", a destra un tipico cristallo con superfici irregolari e striate.

**FIG. 1:** a) Middlebackite: light blue crystals with baryte and malachite on coalified wood (sample slu\_pf05). Picture size 2.5 mm; b) Middlebackite with malachite. Picture size 4 mm; c) Middlebackite: radial-fibrous aggregates with malachite and azurite. Picture size 5 mm; d) SEM image of middlebackite: the face on the left is typically irregular, the other faces are striated; e) SEM image of middlebackite crystals with acute terminations; f) SEM image of middlebackite: a "swallowtail twins" (left) and a typical crystal with irregular and striated surfaces (right).

apicali più lunghe asimmetriche di 2.429(1) e 2.745(1) Å, rispettivamente, a seguito dell'effetto Jahn-Teller (Burns & Hawthorne, 1996). La presenza di ioni idrossido a ponte tra atomi di rame adiacenti, che distano tra loro 2.848(1) Å, dà origine a dimeri uniti da ioni ossalato in modo da formare catene infinite (Fig. 3). Tali catene sono interconnesse tra loro dando origine a canali che si estendono lungo [1 0 1] entro i quali sono collocati gli atomi di idrogeno dello ione idrossido (Fig. 4). Successiva-

mente la middlebackite è stata osservata anche nella Miniera del Taubenleck (Gola del Bletterbach, Aldino, BZ) sotto forma di masse traslucide mal cristallizzate di una tonalità di azzurro molto intensa, adagiate sulla consueta matrice carboniosa (Ferretti et al., 2017); la caratteristica tonalità di colore permette di distinguerla visivamente con una certa facilità da strashimirite e brochantite con cui è associata, ma anche dagli altri minerali secondari di Cu presenti in questa località. L'omogeneità degli

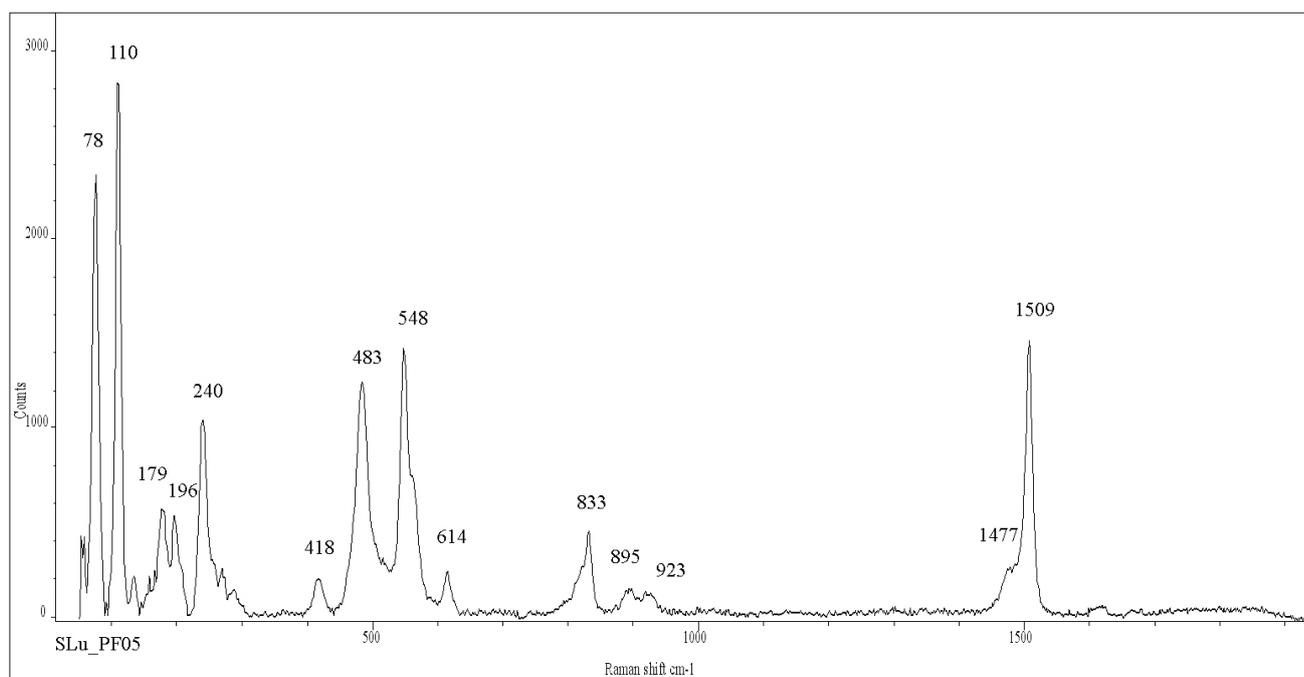


FIG. 2: Spettro Raman del campione di middlebackite sl\_u\_PFO5.  
 FIG. 2: Raman spectrum of the middlebackite sample sl\_u\_PFO5.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ (°)
Iron Monarch quarry	7.268(1)	5.749(1)	5.684(1)	104.51(2)
San Lugano	7.2669(11)	5.7451(9)	5.6782(9)	104.48(1)

TABELLA 1: Confronto tra i parametri della cella elementare della middlebackite della località-tipo (Elliott, 2016) e quelli della middlebackite di San Lugano.  
 TABLE 1: Comparison between the unit-cell parameters of middlebackite from the type locality and from San Lugano.

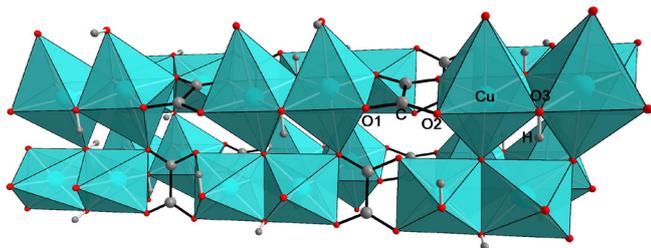
Atomo	X/a	Y/b	Z/c	Ueq
Cu	0.66865(3)	0.52081(5)	0.19104(4)	0.01081(12)
C	1.0435(3)	0.5686(3)	0.4105(3)	0.0090(3)
O1	0.93070(19)	0.6268(3)	0.2146(2)	0.0109(3)
O2	1.21873(19)	0.6091(3)	0.4744(2)	0.0111(3)
O3	0.41861(18)	0.3858(3)	0.1499(2)	0.0101(3)
H	0.373(6)	0.477(6)	0.222(7)	0.033(10)

Atomo	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Cu	75(2)	150(2)	88(2)	29(1)	-2(1)	-28(1)
C	103(8)	79(8)	90(8)	-6(6)	29(6)	-3(7)
O1	91(6)	131(6)	93(6)	29(5)	1(5)	-16(5)
O2	86(6)	141(7)	104(6)	17(5)	18(5)	-20(5)
O3	91(7)	116(7)	96(6)	2(5)	23(5)	-16(5)

TABELLA 2: Coordinate atomiche e parametri termici anisotropi ( $\times 10^4$ ) della middlebackite.  
 TABLE 2: Atomic coordinates and anisotropic displacement parameters ( $\times 10^4$ ) for middlebackite.

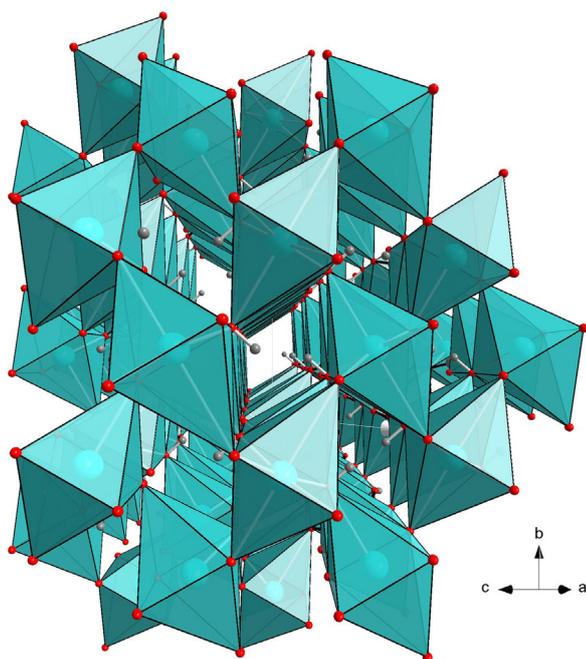
spettri Raman ed EDS tra i campioni provenienti dalla Miniera del Taubenleck, che non hanno dato cristalli singoli di qualità adatta per uno studio diffrattometrico, e quelli dei campioni di San Lugano, di identificazione certa, ha permesso di confermare che anche i campioni rinvenuti nella Miniera del Taubenleck sono middlebackite. Negli spettri Raman sono presenti le seguenti bande (in  $\text{cm}^{-1}$ ): 78, 110, 179, 196, 240, 418, 483, 548, 614, 833, 895, 923, 1477 e 1509 (Fig. 2). La presenza di un ossalato

di rame associato ai tronchi carbonificati alla base delle Arenarie di Val Gardena 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. La middlebackite risulta essere pertanto il terzo esempio di minerale contenente ioni ossalato e rameici assieme alla moolooite  $\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Clarke & Williams, 1986), di cui non è nota la struttura, e



**FIG. 3:** Porzione della struttura della middlebackite in cui è evidente la coordinazione bipyramidale degli ioni rameici e gli ioni ossalato a ponte tra le unità dimere, in modo da formare catene infinite.

**FIG. 3:** Portion of the crystal structure of middlebackite showing the bipyramidal coordination of the copper(II) ions and the bridging oxalate ions, arranged to form infinite chains.



**FIG. 4:** La struttura cristallina della middlebackite vista approssimativamente lungo [101]: sono evidenti i canali in cui si collocano gli atomi di idrogeno degli ioni idrossido.

**FIG. 4:** The crystal structure of middlebackite seen approximately along [101]: the infinite channels where the hydroxyl hydrogens are located are clearly evident.

alla wheatleyite  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Rouse et al., 1986), in cui gli ioni rameici, in coordinazione bipyramidale trigonale, sono invece ben separati tra di loro anziché costituire unità dimere come nella middlebackite.

#### RINGRAZIAMENTI/ACKNOWLEDGEMENTS

Si ringraziano Cristian Biagioni (Università di Pisa) per i preziosi suggerimenti e per la revisione del lavoro; Stefano Dallabona (Gruppo Mineralogico Fassa e Fiemme) per averci accompagnato sul luogo dove è stata poi rinvenuta la middlebackite.

#### BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- Burns, P.C., Hawthorne, F.C. (1996): Static and dynamic Jahn-Teller effects in  $\text{Cu}^{2+}$  oxysalt minerals. – *Canadian Mineralogist*, 34: 1089–1105.
- Clarke, R.M., Williams, I.R. (1986): Moolooite, a naturally occurring hydrated copper oxalate from western Australia. – *Mineralogical Magazine*, 50: 295–298.
- Elliott, P. (2016): Middlebackite, IMA 2015-115. CNMNC Newsletter No. 30, April 2016. – *Mineralogical Magazine*, 80: 407–413.
- Ferretti, P., Campostrini, I., Demartin, F., Rocchetti, I. (2017): Nota preliminare sui minerali della Miniera del Taubenleck (Gola del Bletterbach, Aldino, BZ). – *Geo.Alp*, 14: 25–33, Innsbruck/Bozen.
- Rouse, R.C., D.R. Peacor, P.J. Dunn, W.B. Simmons, and D. Newbury (1986): Wheatleyite,  $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , a natural sodium copper salt of oxalic acid. – *American Mineralogist*, 71: 1240–1242.

#### ARTICLE HISTORY

Received 13 March 2017

Received in revised form 04 October 2017

Accepted 31 October 2017

Available online 31 December 2017