

Slakkenmineralen van La Marsiliana in Toscane

Henk Smeets

Toscane is een van de meest geliefde en bezochte regio's in Italië. Wereldberoemd om haar kunst en cultuur, historische steden en prachtige landschappen met wijngaarden en cipressenlanen. Maar, dankzij restanten van intensieve mijnbouwactiviteit van de Etruskische beschaving is Toscane ook een interessante vindplaats voor liefhebbers van slakkenmineralen. In dit artikel wordt een aantal mineralen beschreven van La Marsiliana bij Massa Marittima, één van de vindplaatsen die vandaag de dag nog steeds bezocht kan worden. Mineralen en foto's zijn van de auteur, tenzij anders vermeld.



AFB. 1 | UITZICHT VANUIT
MASSA MARITTIMA, DE WEG BUIGT
ENIGSZINS NAAR NOORDWEST, ACHTER HET
HEUVELACHTIGE PLATEAU AAN DE RECHTERKANT
LIGT DE VINDPLAATS LA MARSILIANA.

Historische mijnbouw

Alle slakkenlocaties in Toscane zijn overblijfselen van de mijnbouw van de Etrusken. Archeologische en mineralogische vondsten dateren uit de 6e eeuw voor Christus, de meest bloeiende periode in de Etruskische cultuur, en geven aan dat er in die tijd een intensieve verwerking plaatsvond van erts van ijzer, koper en zilver. De Etruskische cultuur ontwikkelde zich in de pre-Romeinse tijd, rond de 7e eeuw voor Christus, tot aan het verval in de eerste eeuw voor Christus, toen de Etrusken steeds meer ingelijfd raakten in het Romeinse rijk. Hoewel de basis van de cultuur voornamelijk landbouw was (tarwe, wijn, veeteelt), maakte mijnbouw een groot deel uit van het bestaan ervan. Vooral toen ijzer steeds belangrijker werd en de overgang van de brons-tijd naar de ijzertijd werd ingezet, beleefde de cultuur haar hoogtijdagen. Het ijzererts werd voornamelijk op het eiland Elba gewonnen, maar werd voor een groot deel op het vasteland verwerkt, vooral rond Populonia, en ook verder landinwaarts. Slakkenplaatsen die vandaag de dag nog steeds bezocht kunnen worden zijn het strand van Baratti bij Populonia, Madonna di Fucinaia bij Campiglia Marittima, Podere del Cancellino bij Sassetta, en de plaats waarop dit artikel de nadruk legt, La Marsiliana bij Massa Marittima.

Geologische oorsprong

De ertsafzettingen (koper, lood en zilver) van het Massa Marittima mijnbouwdistrict zijn in de basis ontstaan uit de massale circulatie van hydrothermale vloeistoffen na magmatische activiteit tijdens het Pliocen in Zuid-Toscane.

Wat zijn slakkenmineralen?

Slakkenmineralen vinden hun oorsprong in de overblijfselen van oude ertswinning. Deze mineralen ontstaan in een later stadium, vaak na de extractie van waardevolle metalen uit erts, wanneer de slakken - restanten van het smeltproces - worden achtergelaten.

In de slakken zijn de nog aanwezige deeltjes erts, bijvoorbeeld koper of lood, geleidelijk omgezet tot secundaire mineralen onder invloed van contact met (zee)water, zuurstof en andere aanwezige elementen. Hoewel deze mineralen doorgaans niet veel groter zijn dan enkele millimeters, echte micromounts dus, zijn ze mineralogisch en esthetisch bijzonder interessant. De groeiende belangstelling voor slakkenmineralen bij mineralenverzamelaars hangt samen met factoren als goede vondstmogelijkheden, mooi uitgekristalliseerde mineralen en in een aantal gevallen de zeldzaamheid ervan. Bekende locaties van slakkenmineralen zijn bijvoorbeeld Lavrion (Griekenland), Letmathe (Duitsland), de Harz (Duitsland), Raurisdal (Oostenrijk), Moresnet (België), Wanlockhead (Schotland) en Toscane (Italië).

De vloeistoffen circuleerden door een belangrijk NW-ZO breuksysteem dat ontstond door de diepe vorming van granietlichamen. De metasomatische activiteit produceerde onder anderen skarnafzettingen en diverse mineralisaties. De Serrabottini-breuk bijvoorbeeld wordt gekenmerkt door de aanwezigheid van een sfaleriet-galeniet-chalcopyriet kwartsdijk van enkele kilometers lang en enkele meters dik. Van noord naar zuid langs de Fenice-breuk verandert de

“De Marsiliana slakken bevatten overwegend secundaire kopermineralen..”

gemineraliseerde dijk van rijk aan chalcopyriet naar rijk aan sfaleriet en galeniet; als gevolg daarvan domineert koper in de Fenice Capanne-mijn en domineren lood en zink in de Accesa-mijn. De Marsiliana slakken bevatten overwegend secundaire koper mineralen. Het vaak voorkomen van verweerde koperfasen wordt aangetoond door frequente groene coatings (Manasse & Mellini, 2002).

Locatie

De storthopen liggen ongeveer 6 km ten westen van Massa Marittima en 3,5 km ten noordwesten van Valpiana. Vanuit Massa neem je de SP 143 bij de rotonde net buiten de stad. De weg gaat een paar honderd meter in noordelijke richting en draait dan naar het westen. Volg de weg ongeveer 5 km, tot de weg van Valpiana vanuit het zuiden komt. Blijf de SP 143 nog een paar honderd meter volgen en aan de rechterkant vind je een kleine onverharde weg die is afgesloten met een metalen ketting. Dat is waar je moet zijn, de slakken liggen in de struiken aan de rechterkant van de onverharde weg. Vanuit Follonica volg je de SS 3439, de hoofdweg naar Massa, tot Valpiana. Voor Valpiana verlaat je de hoofdweg en sla je rechtsaf het dorp in. Rij vervolgens door het hele dorp. Een paar honderd meter buiten het dorp neem je de weg naar links, en na zo'n 3,5 km kom

AFB. 2 | ATACAMIET. BB 0,5 MM.

AFB. 3 | ATACAMIET. BB 0,5 MM.

AFB. 4 | ATACAMIET. COLLECTIE FELIX MAASSEN, BB 2 MM

AFB. 5 | BROCHANTIET MET MALACHIET. BB 0,5 MM.

AFB. 6 | CALCIET. BB 3 MM

AFB. 7 | CHRYSOCOLLA OVERDEKT MET IJZER(HYDR)OXIDEN. BB 1 MM.

AFB. 8 | CONNELLIET. BB 0,8 MM.

AFB. 9 | CONNELLIET ALS SCHOVEN, 0,5 MM BREED.



je bij de SP 143, waar je linksaf slaat tot aan de onverharde weg met de ketting. Flink graven is overigens wel het devies. Het is bekend dat er nog meer storthopen in de omgeving liggen, waarvan drie aan de zuidkant van de SP 143, maar alle vondsten die in dit artikel worden gepresenteerd, zijn afkomstig van de beschreven locatie.

De mineralen

De lijst op Mindat.org vertelt ons dat er tot nu toe 45 geldige mineralen zijn gevonden in La Marsiliana. Op een paar uitzonderingen na, die worden genoemd in de bij-schriften van de foto's, beschrijft dit artikel alleen de vondsten uit mijn eigen collectie van een paar bezoeken in de

afgelopen 15 jaar, waaronder twee mineraalsoorten die in 2022 ter plaatse voor het eerst werden gevonden. Mijn Italiaanse collega-verzamelaar Marco Bonifazi en ik be-

AFB. 10 | CONNELLIET-NAALDEN IN BOLVORM, MET SPANGOLIET.
BB 0,5 mm.

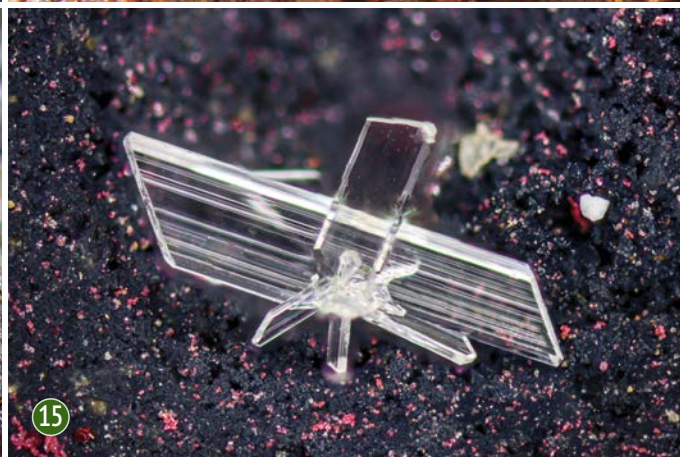
AFB. 11 | CUPRIET ALS OCTAËDRISCHE KRISTALLEN. BB 0,3 mm.

AFB. 12 | LICHT GEËTSTE CUPRIET IN EEN MEER KUBISCHE HABITUS, OP EEN BED VAN WAARSCHIJNLIJK (NIET GEANALYSEERD) SMECTIET.
BB 2 mm.

AFB. 13 | CUPRIETKRISTALLEN MET GEMENGDE HABITUS. BB 0,5 mm.

AFB. 14 | GEDEGEN KOPER, BB 0,5 mm.

AFB. 15 | GIPS, DUBBELEINDER, 1 mm LANG.



zochten de locatie twee keer in juli 2022. Sommige vondsten waren onbekend voor ons, ze zijn geanalyseerd met EDX en/of Raman Spectroscopie door Joy Desor van Mineralienanalytik in Duitsland.

AFB. 16 | GIPSKRISTALLEN, 1 MM HOOG, MET KLEINE CUPRIET-KRISTALLETJES EROP.

FIG. 17 | LANGIET, BB 1 MM.

AFB. 18 | BOLVORMIG MALACHIET, 0,3 MM BREED, BEVESTIGD VIA EDX EN RAMAN.

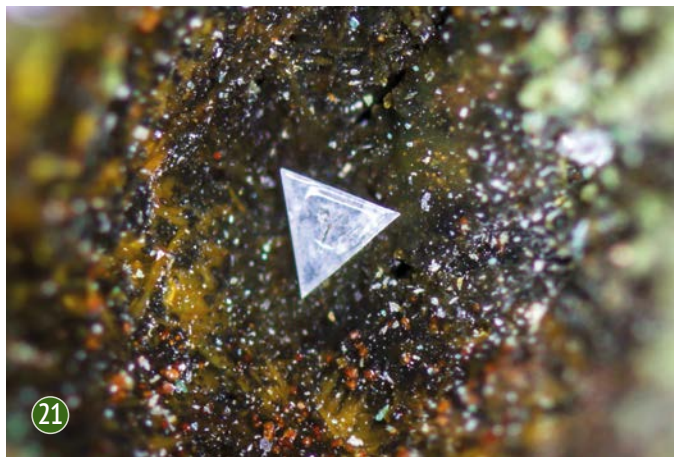
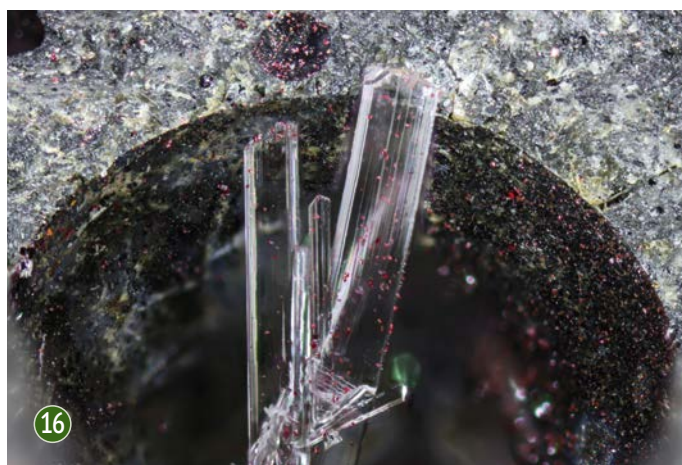
AFB. 19 | MALACHIET, BB 0,8 MM.

AFB. 20 | MALACHIET MET CONNELLIET-KRISTALLETJES, BB 0,8 MM.

AFB. 21 | NANTOKIET, KRISTAL 0,3 MM.

Atacamiet - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

Atacamiet is zeer overvloedig aanwezig, zo niet het meest voorkomende mineraal op deze vindplaats. Het kan vrij veel verschillende vormen aannemen, wat het moeilijk maakt om het visueel als zodanig te herkennen. Het kan verschijnen als dikke prisma's (Afb. 2), plaatvormige kristallen (Afb. 3), het kan zelfs lijken op de bladeren van een plant (Afb. 4). De kleur is altijd groen, maar hoe dikker de kristallen worden, hoe minder transparant en donkerder ze worden - sommige lijken zelfs bijna zwart. Atacamiet kan gemakkelijk verward worden met andere groene mineralen zoals malachiet of brochantiet.



Brochantiet - $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$

Brochantiet is meestal niet erg aantrekkelijk, maar relatief gemakkelijk te herkennen. De kristallen vertonen een kleurverschuiving van donkerder naar lichter groen, ze zijn meestal langwerpig plat met onregelmatige beëindiging, en bijna altijd in de aanwezigheid van veel lichter gekleurd malachiet.

“Connelliet is een van de meest voorkomende mineralen in La Marsiliana.”

Calciet - CaCO_3

Calciet lijkt in La Marsiliana vrij zeldzaam te zijn, tot nu toe hebben we slechts één monster gevonden dat bevestigd werd door EDX en Raman spectroscopie - met een morfologie die er niet uitziet zoals je normaal zou verwachten van calciet, reden waarom we visueel geen idee hadden wat het zou kunnen zijn.

Chrysocolla - $\text{Cu}_{2-x}\text{Al}_x(\text{H}_{2-x}\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $x < 1$

Afbeelding 7 toont langwerpige prismatische chrysocolla, die is overdekt door ijzer(hydr)oxiden - vandaar de kleur van het specimen. Op het eerste gezicht zou chrysocolla zeker niet in ons hoofd zijn opgekomen, maar EDX-analyse gaf deze onverwachte uitkomst.

Connelliet - $\text{Cu}_{19}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{32}\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Connelliet is een van de meest voorkomende mineralen in La Marsiliana. Het vormt altijd naalden die zijn gerangschikt in bolvormige aggregaten of in bundels, die nooit groter zijn dan een halve millimeter.

Cupriet - Cu_2O

De isometrische structuur van cupriet is altijd duidelijk zichtbaar, van octaëdervormig tot kubisch en tussenvormen daarvan - maar altijd erg klein en gemakkelijk over het hoofd te zien.

Gedegen koper - Cu

Natuurlijk is gedegen koper een van de hoofdbestanddelen van koperhoudende slakken zoals deze, maar toch zijn goed ontwikkelde kristallen vrij zeldzaam. Het meeste zichtbare koper zijn spikkels of brokkelig materiaal. Exemplaren zoals op afbeelding 14 komen dus niet al te vaak voor op deze locatie.

Gips - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Gips is vrij gemakkelijk te herkennen, omdat de kristallen bijna altijd precies overeenkomen met de ideale vorm.

Langiet - $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Hoewel niet volledig geanalyseerd, komt dit specimen voldoende overeen met de kenmerken van langiet: blok-vormige kristallen in de typische kleur die langiet min of meer de enige kandidaat maken.

Malachiet - $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$

Malachiet op de vindplaats is bijna altijd heel lichtgroen gekleurd, en daarom vrij gemakkelijk te onderscheiden van de andere groene mineralen zoals atacamiet en brochantiet. Voor de zekerheid is een van de exemplaren bevestigd met EDX.

Nantokiet - CuCl

Hoewel deze specimens niet formeel zijn geanalyseerd, spreken ze voor zich. Nantokiet is vrij zeldzaam in La Marsiliana, maar toch is de identificatie eenvoudig: de driehoekige kristalvorm is zo karakteristiek dat misinterpretatie niet mogelijk is. Nantokiet is erg gevoelig: kristallen moeten zoveel mogelijk in het donker worden bewaard, omdat ze snel vervallen als ze aan te veel licht worden blootgesteld.

Rhodochrosiet - MnCO_3

Deze was nogal een verrassing, want rhodochrosiet was tot nu toe niet beschreven van La Marsiliana. Identificatie was dan ook pas mogelijk na analyse. Uit de EDX-analyse bleek bovendien dat het wat zink bevat, waardoor het niet helemaal zuiver is, maar wel “zinkhoudende rhodochrosiet” genoemd zou kunnen worden. Het is nog onduidelijk of dat de bruine kleur verklaart.

Smectiet Groep - $\text{A}_{0.5}\text{D}_{2-3}[\text{T}_4\text{O}_{10}]\text{Z}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Mineralen van de smectietgroep werden in verschillende habitus gevonden. Het meest waargenomen werden bruin-gele bolletjes, als zodanig bevestigd door EDX, met de opmerking dat verdere analyse door XRD nodig is om de exacte smectietvariëteit te achterhalen.

AFB. 22 | NANTOKIET, KRISTAL 0,2 MM.

AFB. 23 | RHODOCHROSIET, MET ENIG ZN, BB 0,5 MM.

AFB. 24 | BOLVORMIGE AGGREGATEN VAN SMECTIET, BB 1 MM.

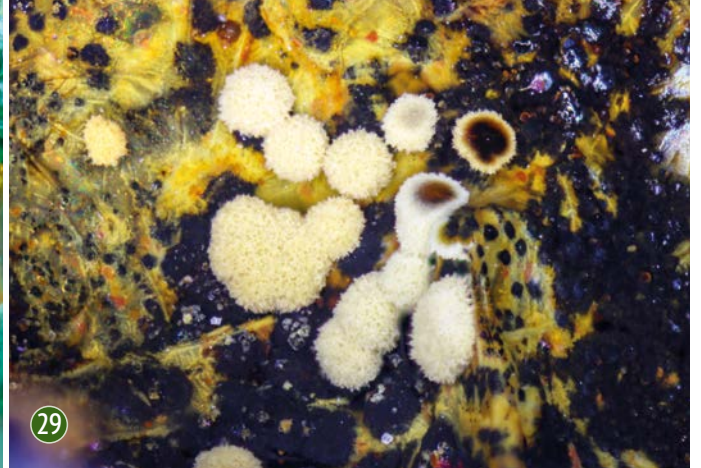
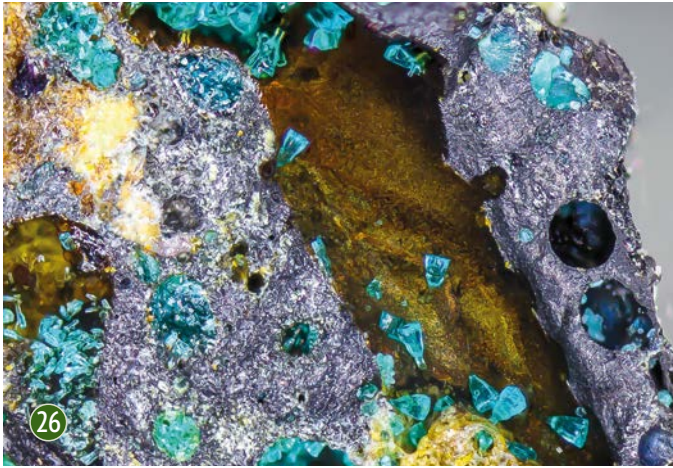
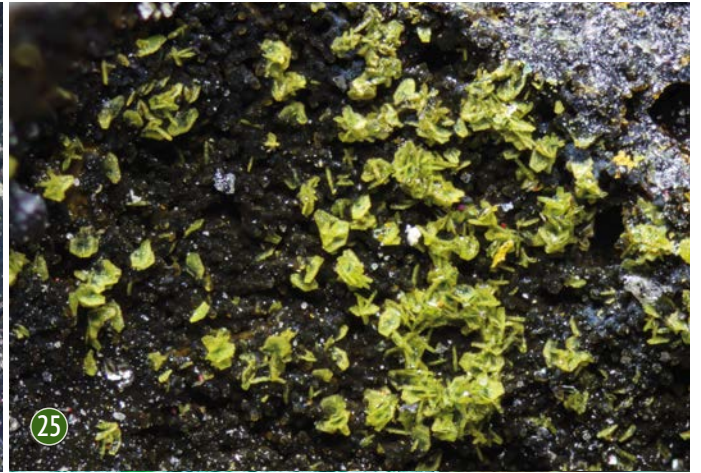
AFB. 25 | ATACAMIET MET SMECTIET COATING. BB 1 MM.

AFB. 26 | SPANGOLIET, BB 1,2 MM.

AFB. 27 | SPANGOLIET MET ZONAIRE VLAKKEN, MET BROCHANTIET. EN MALACHIET, BB 0,5 MM – VERVANGEN.

AFB. 28 | SPANGOLIET, KRISTAL 0,2 MM.

AFB. 29 | YAKHONTOVIET, BB 0,5 MM.



Een bijzonderheid is deze: plaatjes atacamiet, bedekt met een laagje van een smectietgroep mineraal, geanalyseerd met EDX en Raman spectroscopie.

Spangoliet - $\text{Cu}_6\text{Al}(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

De aantrekkelijkste en daarom waarschijnlijk meest gezochte soort in de slakken van La Marsiliana is ongetwijfeld spangoliet. Het komt voor in kleurvariaties van blauw tot diepgroen en vormt bijna altijd tolvormige kristallen met trigonale of pseudohexagonale vlakken. Ze zijn altijd erg klein, waardoor het fotograferen ervan geen gemakkelijke opgave is.

Yakhontovite - $(\text{Ca},\text{Na})_{0.5}(\text{Cu},\text{Fe},\text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Yakhontoviet is een lid van de smectiet-groep, dat bijna nooit zichtbare kristallen vormt. De specimens op de foto's zijn daarom in twee opzichten een geweldige vondst: ze laten goede kristallen zien en zijn voor het eerst in deze locatie beschreven. De analyse is echter niet helemaal sluitend: EDX bevestigt dat het inderdaad om yakhontoviet gaat, maar desondanks wordt verder onderzoek aanbevolen.

Naschrift

De slakkenmineralen van Toscane, waaronder van de vindplaats die in dit artikel wordt beschreven, kwamen al eerder in GEA aan bod, in 1998 en 2007. Met name de korte historische beschrijving is daaruit afgeleid. Een Engelstalige versie van dit artikel verscheen eerder in het Italiaanse tijdschrift *Relazioni Mineralogiche Libvrna*, in het septembernummer van 2023.

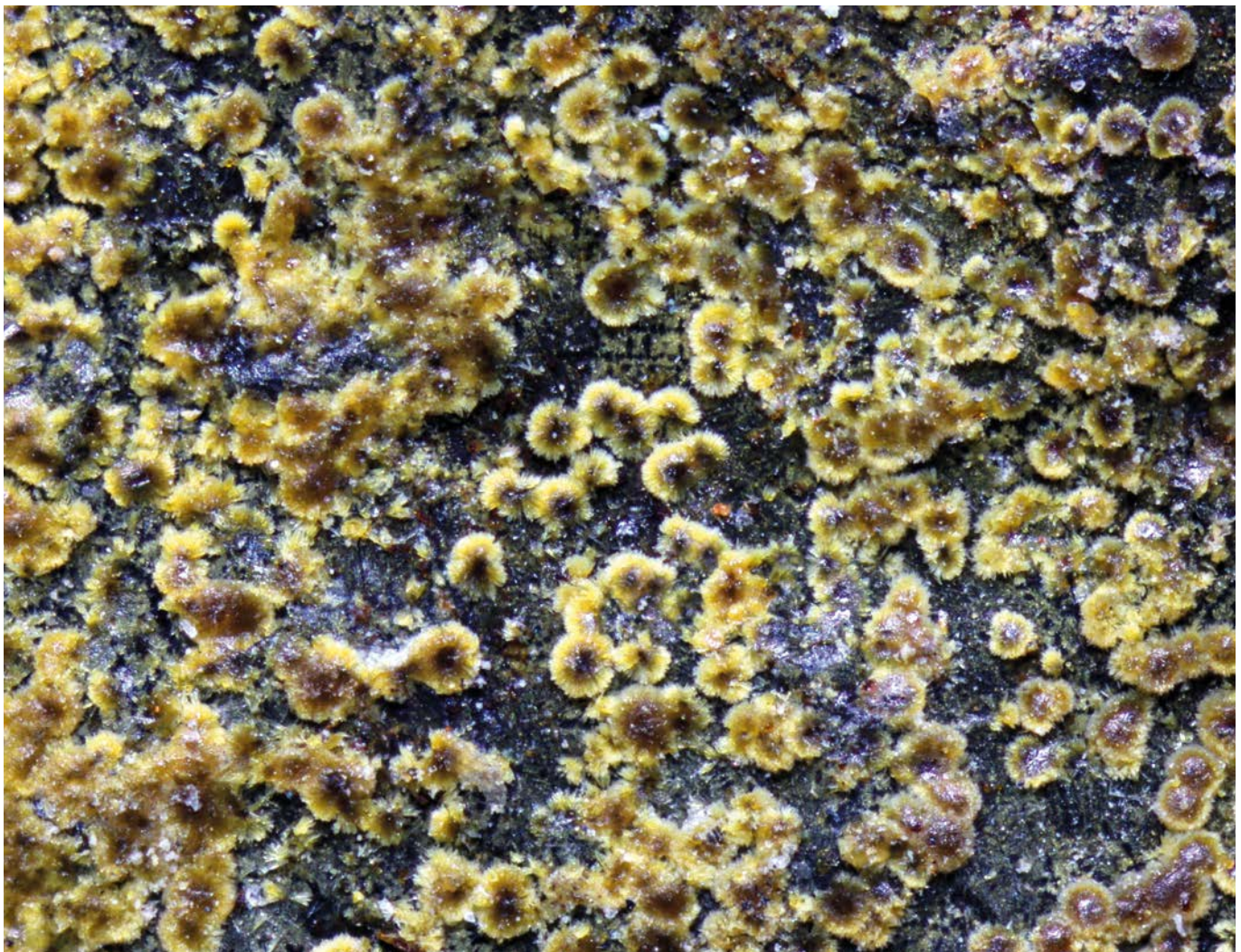
Henk Smeets (www.tomeikminerals.com)

Bronnen

Jansen, H. & van den Berg, W.R. (1998). *Slakkenmineralen in Toscane (Italië)*. *Gea*, 31(4), 109–117.

Jansen, H. & van den Berg, W. (2007). *Antieke slakkenmineralen in Toscane, Italië*. *Gea*, 40(3), 96–100.

Manasse, A. & Mellini, M. (2002). *Chemical and textural characterisation of medieval slags from the Massa Marittima smelting sites (Tuscany, Italy)*. *Journal of Cultural Heritage*: 3: 187–198.



AFB. 30 | YAKHONTOVIEET, BB 3 MM.