

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXVII - ANNO 1970

PROCESSI VERBALI 1970

I N D I C E

MEMORIE

BOTTARI F., MACCHIA B. - Stereochimica delle reazioni con acido tricloroacetico e acido cloridrico di alcuni ossidi di stilbene sostituiti . . .	Pag. 1
LARDICCI L., MENICAGLI R. - Sulla correlazione tra il (—)(S)-2-metil-1-butano-1-olo e composti otticamente attivi contenenti gruppi fenilici: determinazione della relazione potere rotatorio-purezza ottica	» 25
CECCANTI G. M., GIACOMELLI G. P., LARDICCI L. - Su alcuni composti organometallici otticamente attivi contenenti gruppi fenilici	» 40
DI FRAIA T. - Resti di un villaggio della cultura tipo Serra d'Alto a Saldone presso Metaponto (Lucania)	» 54
GRIFONI CREMONESI R. - I materiali preistorici della Toscana esistenti al Museo Civico di Grosseto	» 78
RAU A., TONGIORGI M. - Tane ad U fossili del «genere» <i>Corophioides</i> negli «Scisti verdi» (Carnico inferiore) dei Monti Pisani	» 92
RAMA S., PAGGI A. - Sulla utilità dell'impiego di lasers nello studio di fumi da combustione	» 102
MENCHETTI S. - Sulla arsenopolibasite del Canale dell'Angina (Alpi Apuane)	» 111
BONATTI S., FRANZINI M., SCHIAFFINO L. - The Bagnone meteorite	» 123
CAPEDRI S. - Le geminazioni dei plagioclasti in relazione all'origine delle ofioliti appenniniche ad albite	» 134
BRONDI A., GHEZZO C., GUASPARRI G., RICCI C. A., SABATINI G. - Le vulcaniti paleozoiche nell'area settentrionale del Complesso effusivo atesino. Nota I - Successione stratigrafica, assetto strutturale e vulcanologico nella Val Sarentina	» 155
GRAZZINI M. - Idrogranati nelle brecce ofiolitiche di Vincigliata (Firenze)	» 201
MORI G., TOZZI C. - Resti di un insediamento piceno al Colle del Telegrafo a Pescara	» 217
FERRARI G. A., MAGALDI D., RASPI A. - Osservazioni micromorfologiche e sedimentologiche su alcuni paleosuoli dei dintorni di Grosseto	» 231
FONDI R. - <i>Prolagus sardus</i> WAGNER (<i>ochotonidae</i> , <i>lagomorpha</i> , <i>mammalia</i>) da una breccia ossifera della Montagnola senese	» 260
DI FRAIA T. - Tracce di uno stanziamento neolitico all'aperto presso Paterno (L'Aquila)	» 289

BRANDI G. P., CERRINA FERONI A., DECANDIA F. A., GIANNELLI L., MONTEFORTI B., SALVATORINI G. - Il Pliocene del bacino del Tevere fra Celleno (Terni) e Civita Castellana (Viterbo). Stratigrafia ed evoluzione tettonica	Pag. 308
SIGHINOLFI G. P. - Investigations into the deep levels of the continental crust: petrology and chemistry of the granulite facies terrains of Bahia (Brazil)	» 327
RIVALENTI G. - Genetical problems of banded amphibolites in the Frederikshåb district, South West Greenland	» 342
RIVALENTI G., SIGHINOLFI G. P. - Geochemistry and differentiation phenomena in basic dikes of the Frederikshåb district, South West Greenland	» 358

PROCESSI VERBALI

Adunanza del 15 gennaio 1970	Pag. 381
Adunanza del 12 marzo 1970	» 383
Adunanza del 14 maggio 1970	» 385
Adunanza del 9 luglio 1970	» 385
Adunanza del 12 novembre 1970	» 386
Adunanza straordinaria del 10 dicembre 1970	» 387
<i>Statuto</i>	» 389
<i>Regolamento</i>	» 395
<i>Elenco dei soci per l'anno 1970</i>	» 399

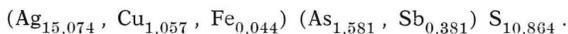
S. MENCHETTI (*)

SULLA ARSENPOLIBASITE DEL CANALE DELL'ANGINA
(ALPI APUANE)

Riassunto — In un campione proveniente dalla mineralizzazione del Canale dell'Angina (zona metallifera versiliese-apuana) è stata rinvenuta la arsenpolibasite. Questo minerale è nuovo per l'Italia.

Dopo una breve revisione critica dei lavori relativi alla doppia serie *polibasite-arsenpolibasite* e *pearceite-antimonpearceite*, vengono descritte le caratteristiche ottiche, chimiche e cristallografiche del campione studiato.

L'analisi chimica (per spettrografia X, volumetria e spettrofotometria in assorbimento atomico) conduce alla seguente formula cristallografica:



L'indagine roentgenografica, condotta mediante fotogrammi di cristallo singolo e diffrattogrammi di polvere, ha permesso di stabilire che i cristalli hanno una cella di tipo «grande» con:

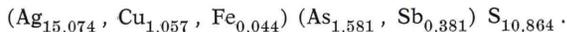
$$a = 26,03 \pm 0,01 \quad b = 15,03 \pm 0,01 \quad c = 24,02 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

Il rapporto Sb/As nel campione conferma l'ipotesi di Frondel circa la miscibilità completa nella serie dei cristalli misti.

Abstract — Arsenpolybasite has been found in a sample from Canale dell'Angina (Versilia-Alpi Apuane). This is the first occurrence in Italy.

After a critical review of the previous papers concerning the double series *polybasite-arsenpolybasite* and *pearceite-antimonpearceite*, the optical chemical and crystallographic properties of the arsenpolybasite from Canale dell'Angina are described.

The chemical analyses (by X spectrography, atomic absorption spectrophotometry and volumetric titrations) gave the following formula:



The X-ray study, by single-crystal photographs and powder diffractometry, gave the following lattice parameters:

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bari.

$$a = 26,03 \pm 0,01 \quad b = 15,03 \pm 0,01 \quad c = 24,02 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \beta = 90^\circ$$

The Sb/As ratio in the sample sample fully confirms the complete solid solution in the series, as suggested by Frondel.

Durante lo studio sistematico di alcuni campioni provenienti dalla zona metallifera versiliese-apuana (AMODIO MORELLI e MENCHETTI [1969]) è stato possibile porre in evidenza la presenza di *arsenpolibasite*, minerale definito da FRONDEL [1963].

Mi sembra che questa sia la prima segnalazione di tale minerale in Italia (pur essendo nota la presenza di «*polibasite*» (*) nelle mineralizzazioni del Sarrabus in Sardegna). Per questo motivo, ed anche per alcune particolarità circa la composizione chimica, si ritiene opportuno descrivere brevemente i risultati conseguiti nello studio chimico e cristallografico di tale sostanza.

* * *

I minerali polibasite e pearceite sono stati per molto tempo considerati come membri di un'unica serie di cristalli misti, di formula generale $(\text{Ag, Cu})_{16}(\text{As, Sb})_2\text{S}_{11}$, applicandosi il primo nome a termini con elevate percentuali di Sb ed il secondo invece a termini più arsenicali. Questa classificazione era giustificata dalle notevoli analogie di carattere chimico e morfologico esistenti fra i due minerali. Secondo PALACHE et Al. [1944] i dati chimici, noti fino a quella data, indicavano però la presenza di uno *hiatus* nella serie dei cristalli misti.

I primi dati roentgenografici sulla polibasite si devono a GOSNER e KRAUS [1934], che riportarono, per un campione proveniente da Guanajato, Messico, i seguenti valori delle costanti reticolari:

$$a = 13,02 \text{ \AA}; b = 7,52; c = 11,97; \beta = 90^\circ.$$

(*) E' stato possibile esaminare un campione originale descritto da PELLOUX (1909) proveniente da Serra S'Ilix (Sarrabus). Ad una analisi chimica qualitativa il minerale si è dimostrato particolarmente povero di As, ed all'esame diffrattometrico ha mostrato le caratteristiche proprie della serie della pearceite. Perciò, secondo la terminologia adottata nel presente lavoro, esso dovrebbe essere classificato come «*antimonpearceite*». Sono in corso ulteriori ricerche su questo minerale.

Successivamente PEACOCK e BERRY [1947] determinarono i valori delle costanti reticolari della pearceite ($a = 12,64 \text{ \AA}$; $b = 7,29$; $c = 11,90$; $\beta = 90^\circ$) e mostrarono chiaramente che questa sostanza ha simmetria monoclina (gruppo spaziale probabile $C2/m$) pur ammettendo una pseudo-simmetria reticolare esagonale. Quanto poi alla polibasite, essi trovarono la stessa simmetria monoclina pseudo-esagonale, ma i lati della cella tutti approssimativamente raddoppiati rispetto a quelli della pearceite: $a \sim 26 \text{ \AA}$; $b \sim 15$; $c \sim 24$; $\beta = 90^\circ$. I fotogrammi di cristallo rotante mostravano infatti la presenza costante di deboli stratolinee intermedie, con la eccezione di un campione proveniente da Las Chispas Mine (Messico), per il quale si aveva solamente il raddoppiamento dei lati a e b , e quindi una cella che definiremo di tipo «intermedio». Le osservazioni di carattere chimico e cristallografico inducevano PEACOCK e BERRY a considerare pearceite e polibasite come due specie mineralogiche non isotipe.

Il problema veniva successivamente ripreso in esame da FRONDEL [1963], in un articolo nel quale sono descritti i risultati chimico-cristallografici ottenuti nello studio di numerosi campioni provenienti da 22 diverse località. Questi risultati indicano chiaramente, secondo FRONDEL, la necessità di distinguere due serie isodimorfe: *pearceite-antimonpearceite* da un lato, *arsenpolibasite-polibasite* dall'altro. La distinzione fra le due serie si basa sul tipo di cella elementare: i termini della seconda serie hanno tutti i lati della cella raddoppiati rispetto a quelli della prima. I due nuovi nomi introdotti nella classificazione si applicano in questo senso:

antimonpearceite per i termini con cella «piccola» e più del 50% di Sb in atomi nella posizione (Sb, As);

arsenpolibasite per i termini con cella «grande» e più del 50% di As in atomi nella posizione (As, Sb).

Anche un semplice spettro di polvere permette facilmente di distinguere termini della serie con cella «piccola» da termini con cella «grande». In nessuno dei campioni analizzati viene sperimentalmente osservata una cella di tipo «intermedio».

Questa nuova classificazione proposta da FRONDEL è stata tuttavia posta in discussione da HARRIS et Al. [1965]. Prendendo lo spunto dal ritrovamento in natura di un termine selenifero (definito come Se-polibasite, mentre in realtà esso dovrebbe, secondo

FRONDEL, essere classificato come Se-antimonpearceite), detti Autori propongono di tornare alla vecchia classificazione non essendo giustificata, secondo loro, la distinzione proposta da FRONDEL. HARRIS et Al. giudicano infatti «less than fundamental» le differenze strutturali collegate alla presenza di deboli stratolinee intermedie. Inoltre la classificazione secondo FRONDEL sarebbe incompleta poiché non tiene conto della cella «intermedia», nuovamente osservata da HARRIS et Al. per alcuni cristalli ricavati dal campione originale di Las Chispas Mine, già studiato da PEACOCK e BERRY.

HARRIS et Al. ipotizzano infine una possibile correlazione fra alte percentuali di Sb e raddoppiamento dei lati della cella. Tuttavia tale conclusione non risulta confermata da un ulteriore studio di HALL [1967], nel quale, viceversa, risultano quasi completamente confermati i risultati ottenuti da FRONDEL. Nel lavoro di HALL vengono definiti i campi di stabilità delle varie fasi solide in relazione alle variazioni di composizione chimica. Per i prodotti artificiali si osserva miscibilità completa all'interno di ciascuna delle due serie proposte da FRONDEL, serie che tuttavia non sarebbero da definirsi dimorfe in senso stretto. Il rame è infatti un costituente fondamentale (e non un semplice sostituito di Ag) di tutti i composti considerati, ed i suoi tenori variano significativamente passando da una serie all'altra. I valori delle percentuali di Cu date da HALL sono infatti i seguenti (a 200°C):

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{polibasite: } 3,1 - 7,6\% \text{ in peso} \\ \text{arsenpolibasite: } 3,0 - 5,2\% \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{pearceite: } 5,5 - 19,7\% \\ \text{antimonpearceite: } 7,9 - 18,2\% \end{array} \right.$$

In detta ricerca lo studio roentgenografico dei prodotti di sintesi è stato limitato alla sola diffrattometria su polveri, e non ha quindi permesso l'osservazione di eventuali termini con cella «intermedia». Il problema relativo a tali termini resta pertanto aperto e resta pure sconosciuto il significato strutturale del raddoppiamento dei lati della cella.

Sembra comunque che la classificazione più coerente con i dati sperimentali resti quella proposta da FRONDEL ed in tale contesto verranno quindi inquadrati i risultati delle ricerche condotte sul campione apuano.

STUDIO MORFOLOGICO ED OTTICO

L'arsenpolibasite del Canale dell'Angina si presenta normalmente in masse compatte con lucentezza semimetallica e colore nero. Sono però talvolta presenti minuti cristalli euedrali, sempre inferiori al millimetro, con contorno esagonale, fortemente appiattiti; sulle facce basali si notano spesso andamenti terrazzati con motivi triangolari. Il minerale è opaco, benché in frammenti molto sottili appaia quasi traslucido con forti tonalità rosse.

Data la piccolezza e la scarsa perfezione dei cristalli non è stato possibile effettuare misure goniometriche.

In sezione lucida (AMODIO MORELLI e MENCHETTI [1969]) il minerale ha i caratteri ottici consueti. Si notano spesso fratture e microfaglie; sono presenti geminati di due individui e lamelle di geminazione polisintetica.

Associati alla arsenpolibasite si notano aggregati di cristalli di marcasite, blenda scarsamente ferrifera e qualche sottile incrostazione di minerali secondari cupriferi. La ganga è carbonatica.

STUDIO CHIMICO

L'analisi chimica ha presentato particolari difficoltà di carattere sperimentale legate alla scarsa quantità di sostanza disponibile e alla natura chimica degli elementi da dosare.

Anche dopo accurata purificazione al microscopio binoculare si è constatato che qualche minuscola impurezza accoppiava ancora il minerale da analizzare. Si trattava essenzialmente di blenda così intimamente frammista alla arsenpolibasite da risultare pressoché ineliminabile. La quantità di sostanza raccolta per l'analisi era di circa 0,45 gr.

Sono state usate tre diverse tecniche sperimentali di analisi: spettrografia per fluorescenza di raggi X, analisi volumetrica, spettrofotometria in assorbimento atomico.

1) *Spettrografia X*. Una prima analisi qualitativa è stata effettuata mediante uno spettrografo a raggi X di costruzione Philips. Questa analisi ha messo in evidenza: Ag (in altissima percentuale), Cu, As, Sb, piccole quantità di Fe e tracce di Zn verosimilmente imputa-

bili a impurezze di blenda. Particolarmente bassi risultavano i picchi di Sb, molto probabilmente a causa della scarsa eccitabilità di questo elemento con la radiazione del wolframio e per il forte assorbimento selettivo operato da Ag sulle lunghezze d'onda emesse da Sb.

La spettrografia X è stata usata, in seguito, anche per determinazioni quantitative al fine di controllare i risultati ottenuti con altre tecniche di lavoro.

2) *Titolazione volumetrica di Ag.* Questa determinazione è stata condotta, secondo Volhard, titolando con NH_4SCN N/20. Sono stati disciolti in HNO_3 conc. a caldo gr 0,06640 di sostanza. La soluzione nitrica è stata portata a volume e suddivisa in due frazioni su cui sono state eseguite le determinazioni. Per entrambe si sono avuti risultati perfettamente coincidenti, corrispondenti ad una percentuale in peso:

$$\text{Ag} = 72,80\%$$

3) *Determinazione di Cu, As, Sb, Fe, Zn mediante spettrofotometria in assorbimento atomico.* Queste determinazioni sono state condotte su un apparecchio Unicam S.P. 90, messo gentilmente a disposizione dal Prof. F. Mazzi dell'Università di Pavia (*).

Sono stati disciolti in HNO_3 conc. a caldo gr 0,3454 di sostanza, in beuta collegata ad un refrigerante a ricadere al fine di minimizzare eventuali perdite di As. Parti aliquote della soluzione ottenuta sono state poi variamente diluite, in modo da entrare nei campi di concentrazione ottimale per i vari elementi da dosare. Gli standard sono stati ottenuti portando in soluzione opportuni composti di As, Sb, Fe, Zn ad elevato grado di purezza; per lo standard del rame è stato portato in soluzione Cu elettrolitico.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

$$\text{Cu} = 3,00\%$$

$$\text{As} = 4,70$$

$$\text{Sb} = 2,08$$

$$\text{Fe} = 0,11$$

$$\text{Zn} = 0,75$$

(*) Ringrazio sentitamente il Dott. L. Ungaretti dell'Università di Pavia e il Dott. M. Moresi dell'Università di Bari per la fattiva collaborazione datami in questa fase del lavoro.

Questi valori sono stati controllati mediante spettrografia X, per confronto con una miscela di solfuri della stessa composizione. Per Ag, Cu, Sb, Fe, Zn i risultati precedenti sono stati sostanzialmente confermati, mentre la percentuale di As determinata in assorbimento atomico sembra significativamente inferiore a quella reale, probabilmente per piccole perdite di tale elemento nella fase di disgregazione del campione. Una prima conferma di questa ipotesi si è avuta confrontando lo spettro di fluorescenza del minerale in polvere con lo spettro ottenuto dopo aver evaporato su di un supporto in plastica alcune gocce della soluzione sulla quale era stato determinato l'arsenico. Il rapporto fra le elongazioni $AsK\alpha/CuK\alpha$ nel campione in polvere era infatti sensibilmente più elevato del corrispondente rapporto nell'altro spettro. Sono state allora preparate diverse miscele artificiali di solfuri dei vari elementi presenti nel campione in esame, con percentuali di As oscillanti intorno al valore di 4,7%. Confrontando i rapporti di intensità delle righe $AsK\alpha/CuK\alpha$ nelle varie miscele e nel campione studiato si ottiene per As il valore:

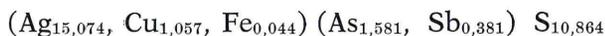
$$As = 5,3\%$$

che sembra più attendibile di quello determinato per spettrofotometria in assorbimento atomico.

Assumendo quest'ultimo valore per As, dando S per differenza, togliendo Zn sotto forma di ZnS e riportando a 100 si hanno le seguenti percentuali e rapporti atomici:

	%	R.A.
Ag	73,62	0,682425
Cu	3,04	0,047844
Fe	0,11	0,001970
As	5,36	0,071552
Sb	2,10	0,017247
S	15,77	0,491798

da cui, sulla base di 29 atomi, si ha la formula cristallografica:



Si deriva inoltre:

$$Ag \text{ in atomi in } (Ag, Cu, Fe) = 93,2\%$$

$$As \text{ in atomi in } (As, Sb) = 80,6\%$$

STUDIO ROENTGENOGRAFICO

Oltre alla identificazione iniziale, lo studio roentgenografico ha permesso una accurata valutazione delle costanti reticolari.

Sono stati eseguiti fotogrammi di cristallo oscillante e di precessione su due cristalli, dal caratteristico abito pseudo-esagonale, prelevati in punti diversi del campione in esame. Ambedue i cristalli mostravano la presenza di deboli stratolinee intermedie caratteristiche della serie polibasite- arsenopolibasite. Pur non costituendo un esame molto generalizzato, questo studio a cristallo singolo sembra pertanto escludere nel campione appunto una cella di tipo «intermedio» o «piccolo».

Le costanti reticolari sono state calcolate, con il metodo dei minimi quadrati, a partire dai dati ottenuti tramite diffrazione su polvere. Lo spettro di polvere (Tab. 1) è stato indicizzato sulla

TABELLA 1
Diffratogramma di polvere della arsenopolibasite

<i>I</i>	$d_{\text{oss.}}$	$d_{\text{calc.}}$	<i>h k l</i>
10	3,26	3,254	40 $\bar{4}$ 0
10	3,184	3,185	22 $\bar{4}$ 4
60	3,139	3,141	40 $\bar{4}$ 2
100	3,002	3,003	0008
30	2,895	2,898	32 $\bar{5}$ 2
50	2,861	2,861	40 $\bar{4}$ 4
15	2,790	2,788	11 $\bar{2}$ 8
50	2,676	2,681	31 $\bar{4}$ 6
		2,674	32 $\bar{5}$ 4
10	2,565	2,568	41 $\bar{5}$ 4
50	2,527	2,525	40 $\bar{4}$ 6
25	2,409	2,410	42 $\bar{6}$ 2
20	2,346	2,346	22 $\bar{4}$ 8
5	2,253	2,254	20 $\bar{2}$.10
25	2,207	2,207	40 $\bar{4}$ 8

base della pseudo-cella esagonale, seguendo lo schema indicato da FRONDEL. E' da osservare la presenza dei riflessi $31\bar{4}6 + 32\bar{5}4$ (intensità 50), $32\bar{5}2$ (intensità 30), $11\bar{2}8$ (intensità 15) e $41\bar{5}4$ (intensità 10), caratteristici della serie della polibasite. Sono tuttavia presenti anche due riflessi ($d = 3,139$ e $d = 2,253$ Å) non riportati da Frondel nello spettro di polvere dei termini a cella «grande». Il primo di essi è peraltro molto prossimo ad un riflesso con $d = 3,184$ Å ed il secondo è di intensità molto debole: si giustifica perciò come la loro presenza possa essere sfuggita a FRONDEL. Una spiegazione alternativa potrebbe essere costituita dalla simultanea presenza, nella polvere analizzata, di cristalli con cella «grande» e cristalli con cella «piccola»; tali riflessi compaiono infatti negli spettri di polvere pubblicati da PEACOCK e BERRY [1947] e BERRY e THOMPSON [1962] relativamente alla pearceite. Tale ipotesi sembra da escludere per due motivi:

- a) il contenuto in Cu è tale da escludere, secondo HALL [1967], la presenza di un termine a cella piccola;
- b) i due riflessi sono stati osservati su altri due campioni (provenienti da Arizpe, Messico, e Freiberg, Sassonia) esaminati per confronto e risultati sicuramente a cella «grande».

I due riflessi suddetti devono perciò essere aggiunti agli altri, caratteristici della serie della polibasite, elencati da FRONDEL.

Altre differenze fra lo spettro di polvere del campione in esame e gli spettri di riferimento riguardano le intensità relative di alcuni effetti di diffrazione; differenze verosimilmente da attribuire alla diversa composizione chimica.

Va inoltre messo in evidenza che nessuna riga del diffrattogramma mostra ancorché deboli tendenze a suddividersi in doppietti o tripletti di righe, fino ai limiti di risoluzione dello strumento; sembra quindi che il minerale ammetta una pseudo-cella perfettamente esagonale.

I valori delle costanti reticolari della cella monoclina sono i seguenti:

$$a = 26,03 \pm 0,01 \text{ \AA}; \quad b = 15,03 \pm 0,01; \quad c = 24,02 \pm 0,01; \quad \beta = 90^\circ$$

mentre la pseudo-cella esagonale è definita da:

$$a = 15,03 \text{ \AA}; \quad c = 24,02$$

Questi valori sono molto vicini a quelli trovati da FRONDEL per una arsenopolibasite proveniente da Freiberg, Sassonia:

$$a = 15,04 \text{ \AA}; \quad c = 24,00$$

Il valore di c particolarmente elevato è sicuramente legato alla notevole percentuale di Ag presente sia nel campione del Canale dell'Angina che nel campione di Freiberg descritto da FRONDEL.

CONCLUSIONI

I risultati chimici e cristallografici sopra descritti sono riportati nei due diagrammi (fig. 1, fig. 2) derivati da FRONDEL [1963] e da HALL [1967]. Si vede chiaramente che il campione apuano cade nel campo caratteristico della arsenopolibasite. E' interessante notare che il valore di Sb in (As, Sb) cade per il campione apuano, in una zona del diagramma di FRONDEL completamente priva di punti sperimentali: questa è dunque una ulteriore prova che nella serie si verifica una completa miscibilità, come ipotizzato da FRONDEL e dimostrato da HALL sui prodotti sintetici.

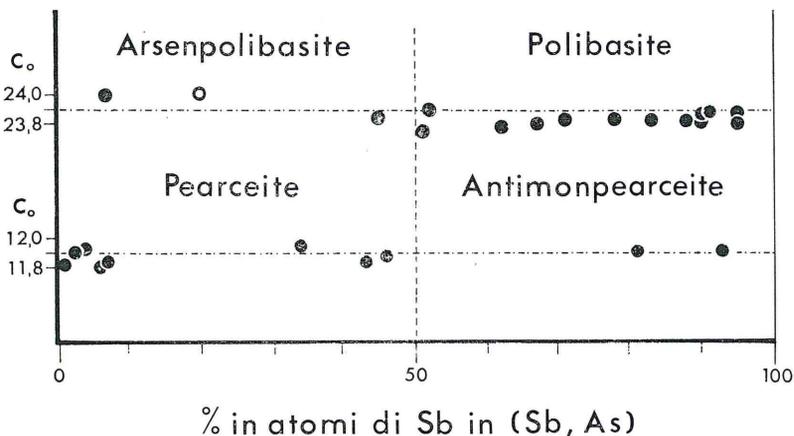


Fig. 1 - Classificazione dei membri della doppia serie pearceite-antimonpearceite e polibasite-arsenopolibasite in base al contenuto in Sb e al valore della costante c (da Frondel, 1963). Il cerchietto bianco si riferisce al materiale del Canale dell'angina, i cerchietti neri ai campioni descritti da Frondel.

Al di là del valore naturalistico della segnalazione di un minerale infrequente, finora non descritto per la zona versiliese-apuana e, a quanto sembra, per nessuna altra località italiana, questo stu-

dio può avere quindi un certo interesse anche dal punto di vista classificativo.

Resta aperto il problema dei termini a cella «intermedia» e del significato strutturale legato al raddoppiamento dei lati della cella elementare; ma è chiaro che tali problemi non possono essere risolti sulla base di ipotesi a livello chimico-reticolare.

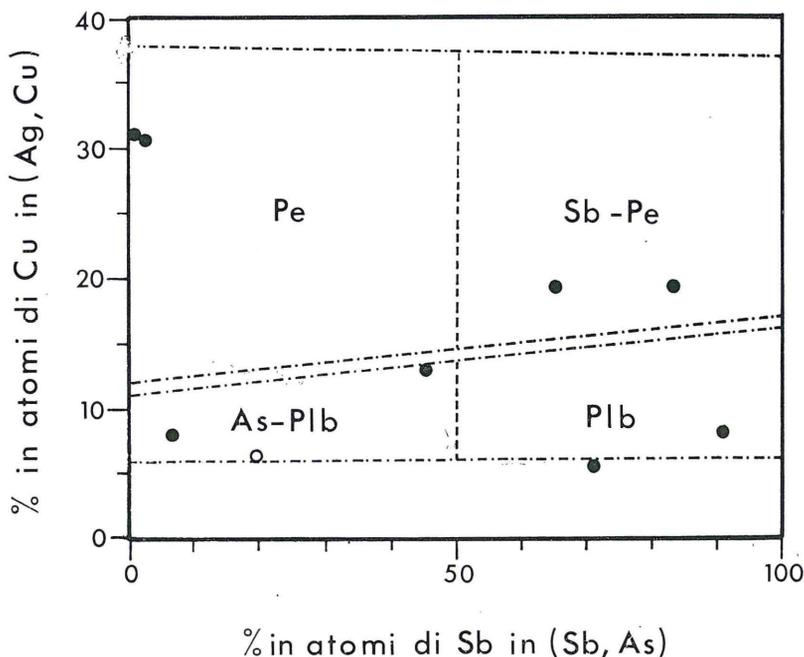


Fig. 2 - Campi di stabilità delle varie fasi solide sintetiche in relazione alla composizione chimica (da Hall, 1967). Il cerchietto bianco rappresenta il materiale del Canale dell'Angina, i cerchietti neri si riferiscono ad altri materiali naturali descritti in letteratura.

BIBLIOGRAFIA

- AMODIO MORELLI L., MENCHETTI S. (1969) - Su alcuni minerali della zona del Bottino e del Canale dell'Angina-Zulfello (Alpi Apuane). *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, Ser. A, 76, 417-445.
- BERRY L. G., THOMPSON R. M. (1962) - X-Ray Powder Data for Ore Minerals: the Peacock Atlas. *Geol. Soc. Amer. Memoir* 85.
- FRONDEL C. (1963) - Isodimorphism of the polybasite and pearceite series. *Amer. Mineral.*, 48, 565-572.
- GOSSNER B., KRAUS O. (1934) - In PALACHE et Al. (1944).

- HALL H. T. (1967) - The pearceite and polybasite series. *Amer. Mineral.*, **52**, 1311-1321.
- HARRIS D. C., NUFFIELD E. W., FROHBERG M. H. (1965) - Studies of mineral sulphosalts: XIX - Selenian polybasite. *Can. Mineral.*, **8**, 172-184.
- PALACHE C., BERMAN H., FRONDEL C. (1944) - Dana's System of Mineralogy, **1**, 350-355. John Wiley and Sons, New York.
- PEACOCK M. A., BERRY L. G. (1947) - Studies of mineral sulphosalts: XII - Polybasite and pearceite. *Mineral. Mag.*, **28**, 2-13.
- PELLOUX A. (1909) - Spangolite di Arenas e Polibasite del Sarrabus in Sardegna. *Ann. Museo Civ. St. Nat. Genova. Serie 3^a*, **4**, 194-200.

(*ms. pres. il 15 gennaio 1970; ult. bozze il 14 maggio 1970*)