

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

MEMORIE - SERIE A
VOL. LXXXV - ANNO 1978

I N D I C E

CRIBARI E., FONTANA V., SCARTONI V., MORELLI I., MARSILI A. - Composti eterociclici azotati. Nota 8. Sintesi e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati <i>Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones</i>	Pag. 1
LANDINI W., MENESINI E., SALVATORINI G. - Studi sulle Ittiofaune messiniane. I. Revisione delle collezioni « Capellini » e « De Bosniaski ». Studio di una nuova ittiofauna del « Tripoli » del Gabbro. (Nota preliminare) <i>Studies on the Messinian Ichthyofaunas. I.</i>	» 11
GIACOMELLI G. P., SABA A., LARDICCI L. - Coupling of optically active organoboranes: alkanes containing two chiral centres <i>Boro alchili otticamente attivi: sintesi di alcani con due centri chirali</i>	» 39
SIMONETTA A., DELLE CAVE L. - Notes on new and strange Burgess Shale fossils (Middle Cambrian of British Columbia) <i>Su due nuove specie di fossili del Cambriano Medio della Burgess Shale (Columbia Britannica)</i>	» 49
FEDERICI P. R. - Una possibile copertura terziaria dell'unità Toscana delle Panie (A proposito di una morena di « macigno » nelle Alpi Apuane) <i>A possible tertiary covering of the Tuscan tectonic Unit of Panie (with reference to a « macigno » moraine in the Alpi Apuane)</i>	» 51
SARTORI F. - Studi sedimentologici e mineralogici delle alluvioni recenti della pianura pisana. I sedimenti del sondaggio della Bigattiera, presso S. Piero a Grado (Pisa) <i>Sedimentological and mineralogical studies of the Pisan Plain Recent sediments: The sediments from La Bigattiera well, S. Piero a Grado (Pisa)</i>	» 61
RISTORI G. G., CECCONI S., DANIELE E. - Indagini sulle caratteristiche delle smectiti presenti in alcuni suoli italiani <i>Studies on characteristics of smectites of some italian soils</i>	» 95
ZAMMIT-MAEMPEL G. - <i>Laganum depressum</i> AGASSIZ (Echinoidea, Laganidae), a new record from the Maltese Tertiary <i>Prima segnalazione di Laganum depressum AGASSIZ nel Terziario dell'isola di Malta</i>	» 103
DUCHI V. - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS <i>Mercury extraction from natural aqueous solutions and its determination through AAS</i>	» 117
DUCHI V. - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano <i>Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island</i>	» 127
BENCINI R., CRISCUOLO A., FRANZINI M., LEONI L. - Cavità orientate nei pillows della formazione dei diabasi dell'Appennino centro-settentrionale <i>Orientated cavities in the pillow-lavas from Diabase formation of the Ligurian Ophiolitic series</i>	» 135

BATTAGLIA S., FRANZINI M., LEONI L. - Preferred orientation effects in the calcite and dolomite quantitative x-Ray diffraction analysis <i>Effetti di orientazione nella analisi quantitativa della calcite e della dolomite in diffrattometria di polveri a raggi-X</i>	» 147
DE POMPEIS C. - Resti di un villaggio della cultura di Ripoli a Città Sant'Angelo (Abruzzo) <i>Remains of a neolithic village belonging to the Ripoli culture found near Città S. Angelo (Abruzzo)</i>	» 161
PENNACCHIONI M. - Ritrovamenti preistorici di superficie nel Comune di Scanno (Abruzzo) <i>Surface Prehistoric Findings in the Scanno Territory (Abruzzo, Italy)</i>	» 171
RADMILLI A. M., MALLEGNI F., FORNACIARI G. - Recenti scavi nella Grotta dei Piccioni di Bolognano (Pescaro) e riesame dei resti scheletrici umani provenienti dai circoli <i>Recent excavation in the « Grotta dei Piccioni » near Bolognano (Pescara, Abruzzo) and reexamination of the human skeletal remains coming from the circle</i>	» 175
BENCINI R., CRISCUOLO A., LEONI L. - La serie sedimentaria sovrastante la formazione dei diabasi a Pàstina (Pisa) <i>The sedimentary series overlying the diabase formation at Pastina (Pisa, Italy)</i>	» 199
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - I geodi del marmo di Carrara <i>Geodes of Carrara marble</i>	» 221
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara <i>A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes</i>	» 243
GRIFONI CREMONESI R., MALLEGNI F. - Testimonianze di un culto ad incinerazione nel livello a ceramica impressa della grotta riparo Continenza di Trasacco (L'Aquila) e studio dei resti umani cremati <i>Evidences of a cultural pattern with incineration rites in the « impresso » pottery level found in the « Continenza » cave near Trasacco (L'Aquila) and anthropological analysis of the buried remains</i>	» 253
VANNUCCI S. - Applicazione della microscopia elettronica alle indagini mineralogiche: identificazione della nordstrandite <i>Application of the electron microscopy to the mineralogical investigations: identification of the nordstrandite</i>	» 281
DALLAN NARDI L. & NARDI R. - Il quadro paleotettonico dell'Appennino settentrionale: un'ipotesi alternativa <i>Paleotectonic picture of the Northern Apennines: an alternative hypothesis</i>	» 289
BALDI F., BARGAGLI R. - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.) <i>Sedimentological analysis and trace metals distribution in the recent near shore sediments of Maremma Park (Tuscany)</i>	» 299
Guido Tavani (1913-1978). Necrologio	» 315
Notiziario della Società	» 329
Elenco dei Soci per l'anno 1978	» 331
Statuto	» 343
Regolamento	» 349

G. BRACCI, D. DALENA, P. ORLANDI (*)

I GEODI DEL MARMO DI CARRARA

Riassunto — Con questa nota viene segnalata la presenza, nei marmi di Carrara, di tre tipi di geode morfologicamente diversi.

Questi tre differenti tipi sono:

- 1) Geodi in masse di dolomia fratturata, inglobate nel marmo.
- 2) Geodi in livelli di marmo (circa 4-10 cm di spessore), chiamati «macchia bianca».
- 3) Geodi in masse irregolari di calcite spatice.

Vengono riportate varie osservazioni di campagna e dati chimici, fisici e mineralogici di marmo, dolomia, macchia bianca, calciti spatice, dolomiti e di residui di marmo e macchia bianca.

E' data una interpretazione genetica dei geodi e della macchia bianca.

Abstract — *Geodes of Carrara marble*. Three morphologically different geodes were recognized in Carrara marble (Apuan Alps).

The three different geodes are:

- 1) Geodes in fractured blocks of dolomia enclosed in the marble.
- 2) Geodes in a level of marble (about 4-10 cm thickness) called in this work «macchia bianca».
- 3) Geodes in irregular masses of spatic calcite.

Field observations, chemical, physical and mineralogical data of marble, dolomia, «macchia bianca», spatic calcites, dolomites and residua of marble and «macchia bianca» are reported.

A genetic interpretation of these geodes and of «macchia bianca» is given.

INTRODUZIONE

Oltre che come pietra ornamentale e da costruzione il marmo di Carrara è famoso per i minerali, perfettamente cristallizzati, che si rinvencono nei geodi del marmo stesso.

Numerosi sono stati gli autori che, fin dal secolo scorso, hanno studiato i minerali dei geodi, descrivendone le forme e riportando numerosi dati fisici e chimici.

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa. Centro di Studi per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino, Pisa (dir. P. Elter).

Molto scarse sono invece le notizie generali sui geodi e sulle cause della loro formazione.

Scopo di questa nota è di definire i processi che hanno condotto alla formazione dei geodi ed alla loro evoluzione nel tempo, sulla base di accurate osservazioni di campagna e di numerosi e diversi dati di laboratorio.

OSSERVAZIONI DI CAMPAGNA

Le osservazioni effettuate nelle varie cave aperte nella zona di Carrara ci hanno permesso di distinguere tre diversi tipi di geode; di seguito ne viene data una descrizione particolareggiata, specificando in quali cave essi si ritrovano.

I geodi nella dolomia

In alcuni livelli della formazione dei marmi si rinvencono delle masse più o meno irregolari di dolomia, di colore generalmente grigio o nocciola. Questi « arnioni » di dolomia sono sempre intensamente e caoticamente fratturati (fig. 1); nelle fratture, beanti,

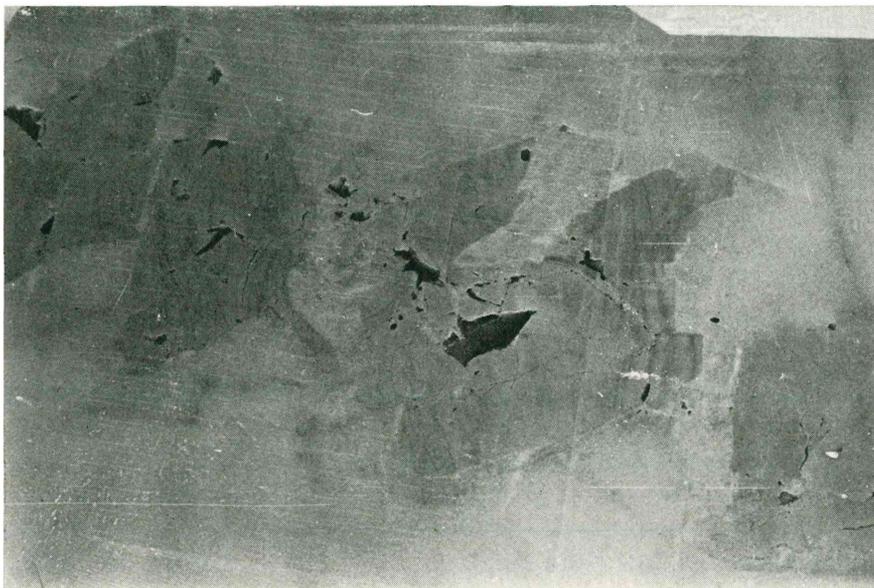


Fig. 1 - Cava Crestola Bassa (Pianello). Le masse più scure di dolomia sono intensamente fratturate; alcuni geodi si trovano anche lungo l'interfaccia marmo-dolomia.

di forme per lo più irregolari, si rinvencono cristalli ben formati di numerose specie mineralogiche.

Questa situazione è tipica nelle cave di Crestola Bassa, vicino al paese di Torano e nelle cave della zona di Colonnata (Calagio e Gioia).

I geodi nella « macchia bianca »

Per « macchia bianca » intenderemo delle sottili bande di marmo di 4-5 cm di spessore (eccezionalmente fino a 10 cm), caratteristiche per il loro candore che si staglia sul marmo circostante, mostrandoci un marcato aumento della grana dei cristalli di calcite, ben visibile ad occhio nudo.

Questa macchia bianca è parallela al « verso di macchia » del marmo, interpretabile come superfici di scistosità di prima fase (S_1) (*).

La macchia bianca è tipica di una zona abbastanza ristretta, situata ad est della sinclinale di Carrara, in prossimità del contatto tra calcare selcifero e marmo (cave di Lorano, Fossa degli Angeli, La Facciata, Pradetto).

La macchia bianca è caratterizzata dalla presenza costante di numerosi geodi, i quali si trovano in corrispondenza di assottigliamenti e strozzature di questa (fig. 2) tanto che, schematizzando la sezione dei geodi ad una circonferenza divisa in quattro quadranti, le pareti che li delimitano sono formate per due quadranti opposti da marmo, gli altri due da macchia bianca.

I geodi si presentano come cavità allungate, circa rettilinee, di sezione pressappoco circolare (fig. 3); hanno dimensioni variabili: il diametro varia da pochi centimetri a circa 10 cm, mentre la lunghezza, difficile comunque da stimare con precisione, può superare abbondantemente il metro.

Le pareti dei geodi sono tappezzate da piccoli cristalli di calcite sui quali si rinvencono tutte le altre specie mineralogiche descritte per questa giacitura.

Molto frequentemente, trasversali all'allungamento dei geodi, sono presenti delle fratture beanti di limitate dimensioni (qualche centimetro), che partono dai geodi stessi per chiudersi nel marmo

(*) Chiameremo S_0 le superfici sedimentarie, S_1 le scistosità di prima fase, S_3 le scistosità di terza fase.

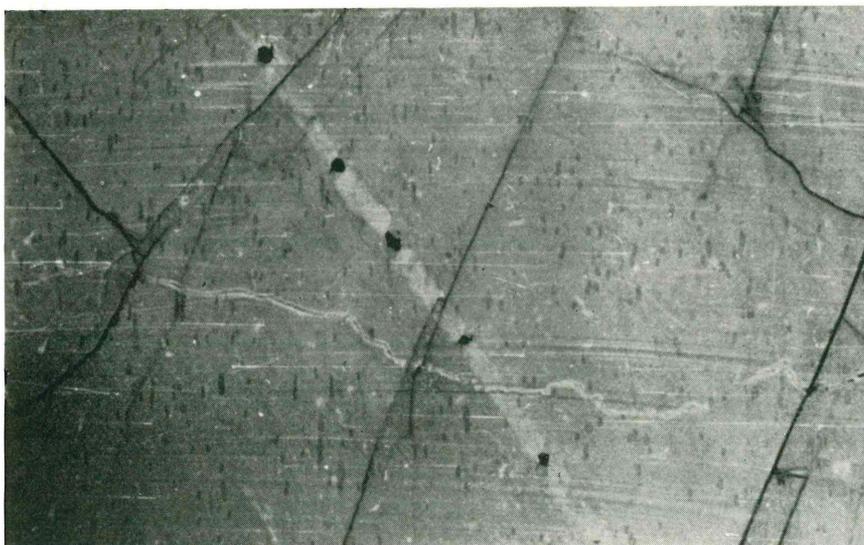


Fig. 2 - Cava di Lorano. Si nota la macchia bianca ed i geodi, disposti in corrispondenza di strozzature e assottigliamenti.



Fig. 3 - Cava di Lorano. Sezione di un masso lungo il piano della macchia bianca, che mostra la tipica forma dei geodi.

circostante (fig. 4). Quando queste fratture non sono presenti esistono ai lati del geode, impostate sulle pareti di marmo, delle superfici levigate e striate.



Fig. 4 - Campione conservato presso il Museo di Mineralogia della Università di Pisa. Sono evidenti le fratture, circa perpendicolari all'allungamento del geode.

I geodi di queste cave sono ben definibili da un punto di vista della loro orientazione nello spazio: le misure effettuate danno in pratica tutte i medesimi valori di $N 140^\circ$ per la direzione e 10° NW per l'inclinazione e l'immersione.

Una macchia bianca con le stesse caratteristiche di quelle affioranti nelle cave della zona di Lorano esiste anche alla cava La Tagliata, presso Fantiscritti; in questo caso però, al momento attuale della coltivazione, la macchia bianca non è interessata da geodi.

I geodi nella calcite spatica

Questo tipo di geode affiora nelle cave della zona di Fantiscritti; qui la massa del marmo è interessata da vistose « macchie », con dimensioni di qualche metro, di calcite spatica.

In questo tipo di giacitura i geodi non sono più qualcosa di geometricamente definibile, in quanto sono disposti casualmente all'interno della calcite spatica ed al contatto tra questa ed il marmo (fig. 5).



Fig. 5 - Cava Fantiscritti. I geodi sono disposti all'interno della massa di calcite spatica.

Le pareti di marmo che delimitano i geodi hanno un aspetto tipicamente brecciato e poi parzialmente ricementato; di solito i minerali si rinvergono nei geodi che sono delimitati sia da pareti di marmo che di calcite spatica.

CAMPIONATURA

Nelle cave di Lorano e Fossa degli Angeli sono stati raccolti campioni di macchia bianca e marmo immediatamente circostante, nonché una calcite spatica e una dolomite di geode per ciascuna cava. Nella cava Crestola Bassa è stato raccolto un campione di dolomia inglobata nel marmo, il marmo a contatto con questa e la calcite spatica presente nei geodi situati all'interfaccia marmo-do-

lomia. Per le restanti cave del bacino marmifero di Fantiscritti sono state campionate le calciti spatiche dei geodi ed il marmo immediatamente circostante, in un caso anche dolomite. Alla cava

TABELLA 1 - Sigle dei campioni, vari tipi litologici e località di provenienza; i campioni che hanno lo stesso numero di sigla sono stati raccolti uno adiacente all'altro.

SIGLA DEL CAMPIONE	TIPO LITOLOGICO	LOCALITA' DI PROVENIENZA
MB 1	Macchia Bianca	Lorano
M 1	Marmo	Lorano
MB 2	Macchia Bianca	Lorano
M 2	Marmo	Lorano
MB 3	Macchia Bianca	Lorano
M 3	Marmo	Lorano
CS 3	Calcite Spatica	Lorano
D 3	Dolomite	Lorano
ME 4	Macchia Bianca	Fossa degli Angeli
M 4	Marmo	Fossa degli Angeli
CS 4	Calcite Spatica	Fossa degli Angeli
D 4	Dolomite	Fossa degli Angeli
M 5	Marmo	Crestola Bassa
Dol5	Dolomia	Crestola Bassa
CS 5	Calcite Spatica	Crestola Bassa
M 6	Marmo	Fantiscritti
CS 6	Calcite Spatica	Fantiscritti
M 7	Marmo	Fantiscritti
CS 7	Calcite Spatica	Fantiscritti
D 7	Dolomite	Fantiscritti
M 8	Marmo	La Tagliata
CS 8	Calcite Spatica	La Tagliata
M 9	Marmo	La Tagliata
CS 9	Calcite Spatica	La Tagliata
MB10	Macchia Bianca	La Tagliata
M 10	Marmo	La Tagliata
M 11	Marmo	Lucchetti
CS11	Calcite Spatica	Lucchetti
M 12	Marmo	Canal Grande
CS12	Calcite Spatica	Canal Grande

La Tagliata è stata campionata anche la coppia macchia bianca-marmo.

In totale sono stati raccolti trenta campioni; in tab. 1 sono indicate le sigle dei campioni, le località di provenienza ed i vari tipi litologici.

DATI SPERIMENTALI

Analisi mineralogiche.

Di ogni campione sono state eseguite sulla roccia totale analisi mineralogiche in diffrazione di polvere a raggi X. Dei residui, ot-

TABELLA 2 - Percentuali in peso dei residui effettuati e relative composizioni mineralogiche; nella colonna della composizione mineralogica i minerali sono riportati in ordine decrescente di abbondanza.

CAMP. N°	% RESIDUO	COMP. MINER.	MINERALI IDENTIFICATI CON CAMERA GANDOLFI
MB 1	0.25	Ab	Blenda, Colusite
M 1	0.04	Ab, Mu, Pi, Qu	
MB 2	0.08	Ab, Qu, Pi, Mu	Clorite
M 2	0.09	Ab, Mu, Pi, Qu	
MB 3	0.21	Ab, QU	Blenda, Pirite
M 3	0.17	Ab, Pi, Mu, Qu	
MB 4	0.15	Ab, Qu, Pi	Blenda
M 4	0.06	Ab, Mu, Pi, Cl, Qu	
M 5	0.07	Ab, Mu, Pi	
M 6	0.17	Ab, Mu, Qu, Pi	
M 7	0.19	Ab, Ad, Pi, Mu, Qu	
M 8	0.20	Ab, Zi Mu, Pi	
M 9	0.12	Ab, Mu, Pi, Qu	Andularia
MB10	0.14	Qu, Bl, Ab, Pi	
M 10	0.07	Ab, Mu, Pi, Bl, Qu	
M 11	0.22	Ab, Pi	
M 12	0.04	Ab, Qu, Pi, Mu	

Ab-Albite Ad-Adularia Bl-Blenda Cl-Clorite Mu-Muscovite

Pi-pirite Qu-Quarzo Zi-Zircone

Ab = Albite; Ad = Adularia; Bl = Blenda; Cl = Clorite; Mu = Muscovite; Pi = Pirite; Qu = Quarzo; Zi = Zircone.

tenuti attaccando a freddo circa 400 gr di granulato (≈ 1 cm di diametro) con HCl diluito, è stata effettuata una analisi mineralogica semiquantitativa in diffrattometria di polveri a raggi X. L'osservazione al microscopio binoculare e diffrattogrammi con camera Gandolfi hanno consentito di identificare anche i minerali molto scarsi nel residuo (tab. 2).

Osservando la tab. 2 si nota che i valori del residuo si mantengono sempre molto bassi, tuttavia i campioni di macchia bianca hanno in generale un residuo più abbondante e con una composizione mineralogica marcatamente diversa in rapporto ai rispettivi marmi. I residui dei campioni di macchia bianca sono composti prevalentemente da albite e quarzo; la muscovite è invece abbondante nei residui di marmo e manca in quelli di macchia bianca, tranne nel camp. MB 2 dove comunque è presente in piccolissima quantità. Ciò può essere dovuto alla non perfetta separazione meccanica tra marmo e macchia bianca.

Viene riportata ora una descrizione generale dei minerali che compongono i vari residui:

L'albite è sempre ben cristallizzata e geminata albite e Roc-Tournè; i cristalli più piccoli hanno un abito tozzo mentre i più grandi, che possono raggiungere anche 3-4 mm lungo l'asse *c* (camp. MB1 e camp. MB3), hanno un abito tabulare determinato dal preponderante sviluppo delle facce {010}. Il quarzo invece non è mai ben cristallizzato, ma sempre in granuli xenomorfi od in masserelle microcristalline. La pirite è presente in tutti i residui, spesso ben cristallizzata (le forme più frequenti sono il pentagonododecaedro ed il cubo); altre volte invece è in masserelle prive di un netto abito cristallino od in aggregati microcristallini; spesso è parzialmente limonitizzata. In alcuni residui è presente della blanda perfettamente cristallizzata in tetraedri di colore giallo paglierino; questi inglobano sovente cristalli di pirite e, nel caso del camp. MB 1, cristalli di un solfosale appartenente al gruppo della Colusite. L'adularia è sempre perfettamente cristallizzata con l'abito tipico per la specie; alcune volte mostra inclusioni rossastre di materiale limonitico. Nel residuo M 4 è presente clorite in laminette verdi brillanti. In un caso (camp. M 8) è stato rinvenuto dello zirconio.

I dati relativi all'analisi mineralogica quantitativa, ottenuta in diffrattometria di polveri a raggi X, ed alla quantità di $MgCO_3$ (J. R. GOLDSMITH *et Al.*, 1961) contenuta nei reticoli di dolomite e calcite sono riportati in tab. 3.

TABELLA 3 - Composizione mineralogica quantitativa della roccia totale e contenuti di $MgCO_3$ (moli %) nei reticoli di calcite e dolomite; una analisi mineralogica qualitativa, preliminare, ha messo in evidenza che i campioni studiati sono composti solo da calcite con eventuale dolomite, per cui è stato riportata in tabella solo la percentuale di dolomite.

CAMP. N°	% DOLOMITE	% $MgCO_3$ IN CALCITE	% $MgCO_3$ IN DOLOMITE
MB 1	-	0.9	-
M 1	-	0.9	-
MB 2	-	1.5	-
M 2	-	1.5	-
MB 3	-	1.6	-
M 3	-	1.6	-
CS 3	1.0	1.5	49.1
D 3	90.0	1.2	49.1
MB 4	-	1.5	-
M 4	-	1.5	-
CS 4	1.1	0.9	48.9
D 4	96.0	0.6	49.9
M 5	-	1.7	-
Do15	90.0	2.0	49.6
CS 5	2.9	1.5	50.0
M 6	4.2	0.9	49.9
CS 6	7.1	1.7	50.0
M 7	2.0	1.7	48.9
CS 7	3.8	0.9	48.9
D 7	90.0	1.2	49.1
M 8	1.0	1.7	48.9
CS 8	1.4	0.9	48.9
M 9	-	2.0	-
CS 9	2.3	0.6	48.9
MB10	-	1.5	-
M 10	-	1.5	-
M 11	-	1.5	-
CS11	1.5	0.9	49.1
M 12	-	2.6	-
CS12	3.3	0.9	49.0

Da questa risulta evidente che le calciti spatiche sono in realtà due fasi mineralogiche distinte: calcite e dolomite molto subordinata. Anche le dolomiti di geode sono associazioni di dolomite e calcite.

Il contenuto di Mg nella calcite è abbastanza variabile: si va da 2.6 moli % (camp. M12) a 0.6 moli % (camp. D4 e camp. CS9).

Considerando le coppie macchia bianca-marmo, si nota come i contenuti in $MgCO_3$ di calcite siano gli stessi per le rispettive coppie, pur variando da coppia a coppia. Per quanto riguarda poi le coppie calcite spatica-marmo, i contenuti in Mg delle prime sono sempre più bassi di quelli della calcite del marmo rispettivo.

Il contenuto di $MgCO_3$ nel reticolo della dolomite si mantiene abbastanza costante e vicino al valore teorico di 50 moli %, considerando anche l'errore di misura di circa 1 mole %.

Analisi chimiche.

In tabella 4 sono riportate le analisi chimiche dei campioni raccolti, ottenute in fluorescenza ai raggi X.

A parte il camp. D4 (dolomite) e il camp. Dol5 che è risultato essere una dolomia, tutte le restanti analisi sono molto vicine ad un $CaCO_3$ puro.

SiO_2 ed Al_2O_3 si mantengono sempre molto bassi, così come K_2O , che è presente in quantità al limite di rilevabilità. TiO_2 è presente solo nel camp. Dol 5, a confermare il fatto che nella località di provenienza si rinviene nei geodi abbondante rutilo. Fe_2O_3 , MnO , P_2O_5 , Na_2O , sono praticamente assenti.

Le calciti spatiche hanno concentrazioni di SiO_2 e Al_2O_3 più basse dei corrispondenti campioni di marmo e macchia bianca. Invece i contenuti di MgO sono simili rispetto a quelli dei rispettivi marmi; bisogna però considerare che l' MgO delle calciti parte è nel reticolo, parte è dovuto alla presenza di dolomite, mentre nei marmi è solo sotto forma di $MgCO_3$ nel reticolo della calcite, se si escludono i camp. M6, M8, M7, che contengono dolomite, i quali comunque hanno contenuti più alti di MgO delle rispettive calciti.

I valori di Sr e Ba sono abbastanza omogenei per tutti i campioni, tuttavia si nota un leggero incremento, per quanto riguarda lo Sr, nei campioni di macchia bianca rispetto ai relativi di marmo. Questo può riflettere una originaria eterogeneità geochimica del deposito, non riequilibrata in fase metamorfica.

TABELLA 4 - Analisi chimiche dei campioni studiati, effettuate in fluorescenza ai raggi X; le concentrazioni relative a Sr e Ba sono riportate in p.p.m.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	Ba	Sr
MB 1	0.13	0.00	0.06	0.0	0.00	0.74	55.61	0.00	0.00	0.00	43.45	25	164
M 1	0.10	0.00	0.04	0.0	0.00	0.73	55.01	0.00	0.01	0.00	44.09	18	159
MB 2	0.11	0.00	0.04	0.0	0.00	0.66	55.09	0.00	0.01	0.00	44.08	24	219
M 2	0.11	0.00	0.05	0.0	0.00	0.74	55.07	0.00	0.02	0.00	44.01	21	188
MB 3	0.13	0.00	0.04	0.0	0.00	0.63	55.12	0.00	0.01	0.00	44.07	20	182
M 3	0.21	0.00	0.08	0.0	0.00	0.67	55.22	0.00	0.02	0.00	43.78	24	163
CS 3	0.05	0.00	0.02	0.0	0.00	0.93	54.73	0.00	0.01	0.00	44.25	23	173
MB 4	0.14	0.00	0.06	0.0	0.00	0.74	55.11	0.00	0.01	0.00	43.94	26	183
M 4	0.07	0.00	0.03	0.0	0.00	0.79	55.01	0.00	0.02	0.00	44.07	20	171
CS 4	0.04	0.00	0.02	0.0	0.00	0.85	54.36	0.00	0.01	0.00	44.70	23	174
D 4	0.14	0.00	0.11	0.0	0.00	20.87	31.40	0.02	0.01	0.00	47.43	17	119
M 5	0.06	0.00	0.03	0.0	0.00	0.90	54.54	0.00	0.01	0.00	44.44	12	159
Do15	1.90	0.05	1.00	0.4	0.02	19.65	30.78	0.00	0.29	0.02	45.89	30	65
CS 5	0.04	0.00	0.02	0.0	0.00	1.18	54.39	0.00	0.01	0.00	44.35	16	183
M 6	0.13	0.00	0.06	0.0	0.00	1.69	53.01	0.00	0.02	0.00	45.08	20	143
CS 6	0.08	0.00	0.03	0.0	0.00	1.02	53.93	0.00	0.01	0.00	44.91	21	175
M 7	0.08	0.00	0.02	0.0	0.00	0.94	54.24	0.00	0.01	0.00	44.69	13	169
CS 7	0.04	0.00	0.02	0.0	0.00	0.90	54.57	0.00	0.00	0.00	44.45	22	206
M 8	0.15	0.00	0.06	0.0	0.00	0.77	54.59	0.00	0.01	0.00	44.40	25	152
CS 8	0.08	0.00	0.02	0.0	0.00	0.79	54.71	0.00	0.00	0.00	44.37	19	166
M 9	0.09	0.00	0.05	0.0	0.00	0.75	54.56	0.00	0.02	0.00	44.52	17	144
CS 9	0.04	0.00	0.02	0.0	0.00	0.77	54.11	0.00	0.00	0.00	45.04	22	144
MB10	0.10	0.00	0.01	0.0	0.00	0.75	54.45	0.00	0.00	0.00	44.68	21	233
M 10	0.07	0.00	0.03	0.0	0.00	0.78	54.54	0.00	0.01	0.00	44.55	24	156
M 11	0.06	0.00	0.03	0.0	0.00	0.71	54.58	0.00	0.01	0.00	44.60	17	124
CS11	0.05	0.00	0.01	0.0	0.00	0.71	54.32	0.00	0.00	0.00	44.89	16	128
M 12	0.04	0.00	0.02	0.0	0.00	0.93	53.45	0.00	0.01	0.00	45.54	19	155
CS12	0.05	0.00	0.02	0.0	0.00	0.95	54.24	0.00	0.00	0.00	44.72	20	166

Osservazioni petrografiche

Sono state effettuate delle sezioni sottili in due orientazioni diverse, una parallela al piano della macchia bianca ed una ad

esso perpendicolare, delle seguenti coppie marmo-macchia bianca: MB1-M1, MB3-M3, MB4-M4, MB10-M10.

Caratteristiche comuni per tutti i campioni sono la scarsissima quantità di minerali accessori e la mancanza di orientazioni preferenziali dei cristalli di calcite. La descrizione petrografica dei campioni osservati è riportata in tab. 5.

TABELLA 5 - Descrizione petrografica schematica di campioni di marmo e macchia bianca.

CAMP. N°	TESSITURA	MINERALI ACCESSORI O PRESENTI IN SCARSE QUANTITA'
MB 1	XENOBLASTICA	ALBITE ID., PIRITE XEN.
M 1	XENOBLASTICA	ALBITE ID., PIRITE SUB-ID.
MB 3	XENOBLASTICA	BLENDA ID., ALBITE ID.
M 3	INTERMEDIA TRA XENO. E GRANOBLASTICA	PIRITE ID., ALBITE ID.
MB 4	INTERMEDIA TRA XENO. E GRANOBLASTICA	PIRITE ID., ALBITE ID.
M 4	INTERMEDIA TRA XENO. E GRANOBLASTICA	PIRITE ID.
MB10	XENOBLASTICA	ALBITE ID., PIRITE XEN., BLENDA ID., QUARZO XEN.
M 10	XENOBLASTICA	PIRITE XEN., MUSCOVITE

Sono state misurate le dimensioni dei cristalli di calcite, per la macchia bianca ed il marmo; i valori medi, ottenuti misurando circa cinquanta cristalli per campione, sono riportati in tab. 6.

Come si vede esiste una netta differenza tra marmo e macchia bianca per quanto riguarda la grana dei cristalli di calcite. Questa differenza non esiste invece da un punto di vista tessiturale; cambiano un poco i minerali accessori, a conferma di quanto ottenuto sui residui in diffrazione X.

Dei camp. CS3, CS9, CS12, (calciti spatiche) e del camp. D7 (dolomite di geode) sono state seguite sezioni sottili colorate con una soluzione acida di rosso di alizarina, allo scopo di mettere in evidenza i rapporti di giacitura che intercorrono tra la dolomite contenuta nelle calciti spatiche e la calcite contenuta nella dolomite.

TABELLA 6 - Dimensioni dei cristalli di calcite di campioni di marmo e macchia bianca.

CAMP. N°	DIMENSIONI MEDIE microns
MB 1	751
M 1	349
MB 3	1087
M 3	497
MB 4	1023
M 4	315
MB10	837
M 10	359

L'esame di queste sezioni ha rivelato la presenza, all'interno della calcite, di grani discreti di dolomite, disposti casualmente; nessun rapporto di orientazione preferenziale esistente tra la calcite e la dolomite. All'interno della dolomite sono stati notati dei grani di calcite, non orientati.

Queste osservazioni escludono che si tratti di smescolamenti di dolomite da una calcite originaria più magnesiaca e di calcite da dolomiti non stechiometriche. (J. R. GOLDSMITH, 1960).

CONCLUSIONI

Riassumendo i dati relativi alle coppie marmo-macchia bianca, si può notare come questi due tipi litologici, assai simili per molte loro caratteristiche, siano nettamente differenziabili sulla base della natura e abbondanza del residuo insolubile, dimensioni dei cristalli di calcite e contenuto di Sr.

L'interpretazione di questi dati e quindi la formulazione di una ipotesi genetica della macchia bianca deve tener conto dell'evoluzione strutturale che ha subito la sequenza marmifera apuana.

Come è noto il marmo era in origine un sedimento calcareo di ambiente reefale, molto puro e di composizione chimica abbastanza omogenea, deposto in un ambiente di piattaforma continentale.

L'intera sequenza sedimentaria della quale i marmi fanno parte ha subito una serie di deformazioni compressive associate a ricristallizzazioni metamorfiche durante l'orogenesi appenninica, conseguenza della convergenza tra la placca europea e quella Apulica.

All'interno della deformazione compressiva si riconoscono tre fasi tettoniche distinte, la seconda delle quali limitata ad una ristretta zona delle Apuane. (L. CARMIGNANI *et Al.*, 1978)

La prima fase, contemporanea alla massima intensità metamorfica, ha dato nel marmo delle pieghe isoclinali molto acute con sviluppo di una scistosità di flusso di piano assiale. In pratica questa S_1 è parallela ad un'originaria superficie sedimentaria S_0 , tranne che nelle zone prossimali alle cerniere delle pieghe.

A questo stadio dell'evoluzione la macchia bianca, coincidente con le superfici S_1 , si era già individualizzata; poiché le superfici S_1 sono in generale parallele alle S_0 , si può pensare che la macchia bianca esistesse già, almeno allo stato embrionale, al momento della sedimentazione del calcare massiccio.

In seguito, l'originaria differenza sedimentaria sarebbe stata esaltata da un processo di differenziazione in fase metamorfica.

La grana più grossa dei cristalli di calcite della macchia bianca rispetto al marmo circostante può essere dovuta alla maggiore abbondanza di residuo (fig. 6-a) ma soprattutto alla diversa composizione mineralogica di questo (fig. 6-b). Non è escluso che alla formazione della grana più grossa abbia contribuito anche un gradiente locale di tensione, nonché una maggiore abbondanza di fluidi interstiziali.

Durante questa fase iniziale di deformazione e ricristallizzazione i geodi non si erano ancora formati: prova di questo è data dalle misure effettuate nelle cave di Lorano, Fossa degli Angeli, La Facciata, i cui valori, precedentemente riportati, sono tipici, per la zona di Carrara, degli assi delle pieghe della terza fase tettonica, sinmetamorfica.

Per quanto riguarda le cause ed il meccanismo di formazione, si possono osservare a proposito le fig. 2 e 7, l'esame delle quali suggerisce che il fenomeno che ha condotto alla formazione dei geodi è riconducibile ad un boudinage. In queste figure si nota come i geodi siano in corrispondenza di assottigliamenti della macchia bianca e come, ben visibili in fig. 7, ci siano dei rifluimenti del marmo circostante verso i geodi.

Una conclusione che si può trarre da queste osservazioni è che la macchia bianca si è comportata più rigidamente rispetto

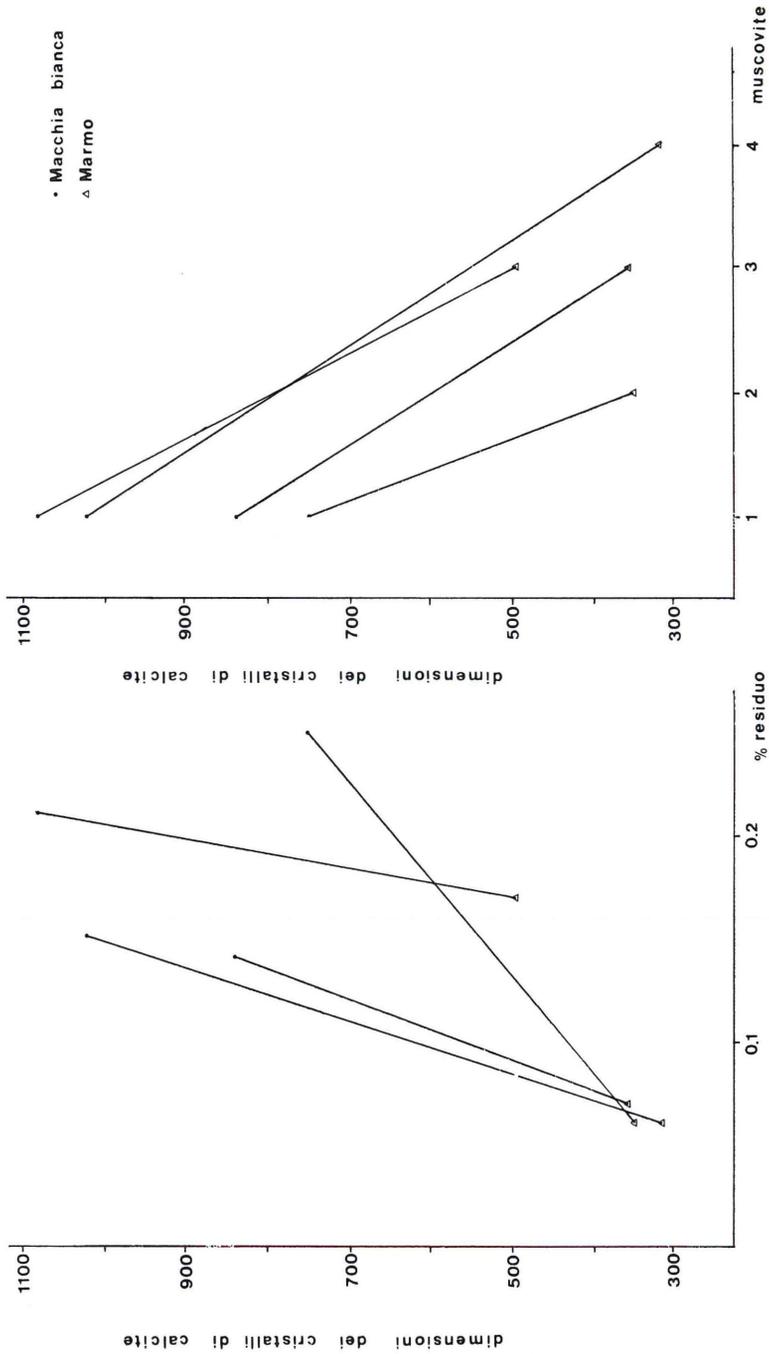


Fig. 6 - a) l'abbondanza di residuo è messa in relazione con le dimensioni dei cristalli di calcite; b) le dimensioni dei cristalli di calcite sono correlate al contenuto di muscovite nel residuo (ascisse); il punto 1 corrisponde a 0% di muscovite, il punto 4 alla massima percentuale riscontrata di muscovite.

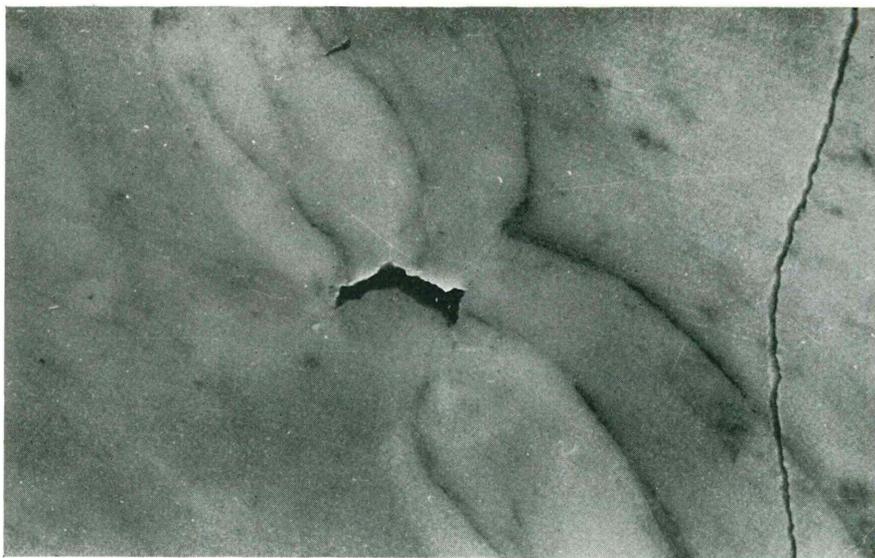


Fig. 7 - Cava di Lorano. Il geode si trova in corrispondenza dell'assottigliamento della macchia bianca; si notano anche dei rifluimenti di marmo verso il geode, indicati da livelletti più scuri.

al marmo circostante; a giustificare la differenza di competenza sta una grana molto più grossa ed un residuo più abbondante e di natura mineralogica diversa. Una conferma indiretta può venire dall'osservazione della fig. 8, dove è riprodotta una lente di dolomia, forse un frammento di boudin di prima fase, che ha subito boudinage.

Una fase successiva alla terza, non contemporanea al metamorfismo, ha poi formato le fratture all'incirca perpendicolari all'allungamento dei geodi. La non contemporaneità tra la fase che ha dato fratture e la fase che ha dato boudinage è provata, oltre che dalla differenza di comportamento del marmo rispetto alle due sollecitazioni, anche dal fatto che i minerali sono impiantati sulle pareti dei geodi e non nelle fratture, dove si possono trovare sporadici cristallini di minerali che hanno cristallizzato per ultimi.

In fig. 9 vengono riassunte schematicamente le varie tappe evolutive della formazione della macchia bianca e dei geodi.

Per i geodi nella dolomia il discorso è abbastanza diverso, anche se le cause di formazione sono probabilmente le stesse.

Anche in questo caso esiste un materiale più competente, rap-



Fig. 8 - Cava Calagio. Boudinage ruotato di una lente di dolomia, che come la macchia bianca si è comportata più rigidamente rispetto al marmo circostante.

presentato da arnioni di dolomia inglobati nel marmo; una volta sottoposti a tensioni in un ambiente caratterizzato da condizioni P-T tali da far comportare rigidamente la dolomia, questi si sono fratturati caoticamente. Per queste strutture non è possibile stabilire quale evento tettonico le abbia causate, anche se l'attribuzione alla terza fase, per analogia con gli altri tipi di geode, è molto probabile.

L'interpretazione dei geodi presentati nei marmi del bacino di Fantiscritti non è altrettanto agevole come per gli altri tipi di fratture.

Infatti non si riconosce un livello più competente che si sia comportato rigidamente; quindi bisogna pensare che il marmo si sia fratturato abbastanza casualmente per gradienti locali di tensione. Non si deve poi dimenticare che le tensioni all'interno del marmo potevano essere anche drasticamente diverse da zona a zona; a proposito basta pensare alle opposte sollecitazioni che si hanno all'intradosso ed all'estradosso di una piega: nel primo caso si ha compressione, nel secondo estensione. Questo spiegherebbe come certi tipi di geode si trovino solo in ben determinate zone e

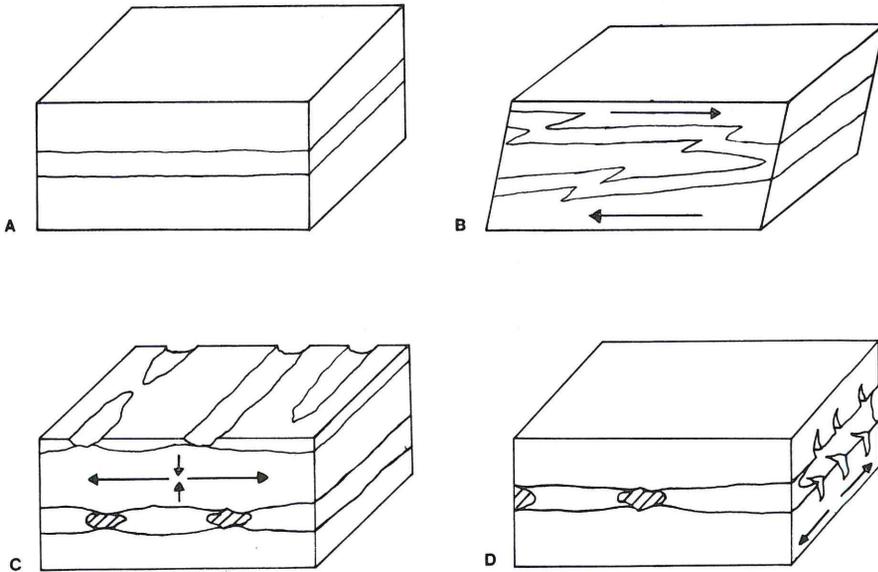


Fig. 9 - Schema riassuntivo dell'evoluzione della macchia bianca e dei geodi. a) Fin dalla sedimentazione del calcare massiccio si individua un livelletto caratterizzato da una minore presenza di minerali argillosi rispetto al sedimento circostante. b) Durante la prima fase tettonica una deformazione compressiva forma, per taglio semplice, delle pieghe isoclinali; lontano dalle cerniere abbiamo $S_0 = S_1$. E' in questa fase, sinmetamorfica, che si individua la macchia bianca. c) Terza fase tettonica: il livelletto più competente (macchia bianca) subisce boudinage; la direzione di maggior estensione è perpendicolare all'allungamento dei geodi. d) Una fase successiva rimaneggia le strutture precedenti, fratturando i geodi.

non in altre: una macchia bianca con le stesse caratteristiche di quelle che sono presenti nelle cave della zona di Lorano affiora alla cava La Tagliata, ma non è interessata da boudinage e quindi da geodi.

Per quanto concerne le coppie marmo-calcite spatica, c'è da notare che quest'ultime contengono sempre minore $MgCO_3$ dei rispettivi marmi. Questo può suggerire temperature di deposizione delle calciti inferiori alle temperature metamorfiche raggiunte dai marmi.

Infatti la quantità di $MgCO_3$ contenuta nel reticolo della calcite, in presenza di dolomite, è funzione essenzialmente della temperatura, essendo trascurabile l'influenza della pressione e la presenza di ioni Fe^{++} , Mn^{++} , Sr^{++} , per concentrazioni inferiori a 2 moli % (S. M. F. SHEPPARD & H. P. SCHWARCZ, 1970).

Una indicazione delle temperature di deposizione delle calciti, cristallizzate in equilibrio con dolomite, si può ottenere utilizzando l'equazione proposta da SHEPPARD & SCHWARCZ (1970), estrapolata da LIBORIO & MOTTANA (1973) per temperature inferiori ai 400°C. Le temperature ottenute sono comprese tra 250° C e 100° C, le più frequenti essendo queste ultime. Le differenze di temperature relativamente ampie ottenute con questa metodologia, unitamente alle caratteristiche paragenetiche riscontrate, fanno ritenere probabile che i minerali dei geodi siano il risultato di un processo di lenta diffusione ionica piuttosto che di una segregazione da fluidi circolanti.

La presenza dei vari minerali, come le loro temperature di deposizione, sarebbe in questo modello controllata essenzialmente dalle diverse attività degli elementi e dai prodotti di solubilità dei composti che precipitano, a parità di altri parametri come, ad esempio, pH e pressione.

RINGRAZIAMENTI

Gli Autori ringraziano il Prof. M. Franzini, il Prof. F. Innocenti, il Dott. L. Carmignani, i Dott. L. Giuntini e I. Rossi e il Sig. G. Bianchi, che hanno contribuito alla realizzazione di questo lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F., GIGLIA G. (1965) - La serie scistosa basale dell'Autoctono delle Alpi Apuane. *Boll. Soc. Geol. It.*, **84**, 41-92.
- CARMIGNANI L., GIGLIA G. (1975) - Le fasi tettoniche terziarie dell'Autoctono delle Alpi Apuane: studio delle strutture minori della zona centro-meridionale. *Boll. Soc. Geol. It.*, **94**, 1957-1981.
- CARMIGNANI L., GIGLIA G., KLIGFIELD R. (1978) - Structural evolution of the Apuan Alps: an example of continental margin deformation in the northern Apennines, Italy. *Journ. Geol.*, 1978, **86**, 487-504.
- CRISCI G. M., LEONI L., SBRANA A. (1976) - La formazione dei marmi delle Alpi Apuane (Toscana). Studio petrografico, mineralogico e chimico. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, ser. A, **82**, 199-236.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972) - A full matrix correction in X-Ray fluorescence analysis of rock samples. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, ser. A, **79**, 7-22.
- GOLDSMITH J. R. (1960) - Evolution of dolomite from calcite. *Journ. Geol.*, **68**, 103-109.
- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L. (1958) - Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. *Am. Min.*, **43**, 84-101.

- GOLDSMITH J. R., GRAF D. L., HEARD H. C. (1961) - Lattice constants of the Calcium-Magnesium carbonates. *Am. Min.*, **46**, 453-457.
- LIBORIO G., MOTTANA A. (1973) - I carbonati dei calcescisti in relazione alla distribuzione delle temperature metamorfiche alpine. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **29**, 43-80.
- RAMBERG H. (1952) - The origin of metamorphic and metasomatic rocks. *The University of Chicago Press*, Chicago, 1952.
- RAMSAY J. G. (1967) - Folding and fracturing of rocks. *Mc Graw-Hill*, New York, 1967.
- SHEPPARD S. M. F., SCHWARCZ H. P. (1970) - Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contr. Miner. Petrol.*, **26**, 161-198.

(ms. pres. il 19 dicembre 1978; ult. bozze il 9 febbraio 1979).