ATTI

DELLA

SOCIETÀ TOSCANA

DI

SCIENZE NATURALI

RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXV - ANNO 1978

ARTI GRAFICHE PACINI MARIOTTI - PISA - 1978

INDICE

CRIBARI E., FONTANA V., SCARTONI V., MORELLI I., MARSILI A. - Composti eterociclici azotati. Nota 8. Sintesi e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati

Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones . . . . . 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)

Studies on the Messinian Ichtyofaunas. I. . . . . . » 11

GIACOMELLI G. P., SABA A., LARDICCI L. - Coupling of optically active organoboranes: alkanes containing two chiral centres

Boro alchili otticamente attivi: sintesi di alcani con due centri chirali » 39

SIMONETTA A., DELLE CAVE L. - Notes on new and strange Burgess Shale fossils (Middle Cambrian of British Columbia)

Su due nuove specie di fossili del Cambriano Medio della Burgess Shale (Columbia Britannica) . . . . . » 49

FEDERICI P. R. - Una possibile copertura terziaria dell'unità Toscana delle Panie (A proposito di una morena di « macigno » nelle Alpi Apuane)

A possible tertiary covering of the Tuscan tectonic Unit of Panie (with reference to a « macigno » moraine in the Alpi Apuane) . . . . » 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)

Sedimentological and mineralogical studies of the Pisan Plain Recent sediments: The sediments from La Bigattiera well, S. Piero a Grado (Pisa) . . . . . » 61

RISTORI G. G., CECCONI S., DANIELE E. - Indagini sulle caratteristiche delle smectiti presenti in alcuni suoli italiani

Studies on characteristics of smectites of some italian soils . . . » 95

ZAMMIT-MAEMPEL G. - Laganum depressum AGASSIZ (Echinoidea, Laganidae), a new record from the Maltese Tertiary

Prima segnalazione di Laganum depressum AGASSIZ *nel Terziario dell'isola di Malta* . . . . . » 103

DUCHI V. - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS

Mercury extraction from natural acqueous solutions and its determination through AAS . . . . . » 117

DUCHI V. - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano

Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island . . . . . » 127

BENCINI R., CRISCUOLO A., FRANZINI M., LEONI L. - Cavità orientate nei pillows della formazione dei diabasi dell'Appennino centro-settentrionale

Orientated cavities in the pillow-lavas from Diabase formation of the Ligurian Ophiolitic series . . . . . » 135

BATTAGLIA S., FRANZINI M., LEONI L. - Preferred orientation effects in the calcite and dolomite quantitative x-Ray diffraction analysis
Effetti di orientazione nella analisi quantitativa della calcite e della dolomite in diffrattometria di polveri a raggi-X . . . . . » 147

DE POMPEIS C. - Resti di un villaggio della cultura di Ripoli a Città Sant'Angelo (Abruzzo)
Remains of a neolithic village belonging to the Ripoli culture found near Città S. Angelo (Abruzzo) . . . . . » 161

PENNACCHIONI M. - Ritrovamenti preistorici di superficie nel Comune di Scanno (Abruzzo)
Surface Prehistoric Findings in the Scanno Territory (Abruzzo, Italy) » 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
Recent excavation in the « Grotta dei Piccioni » near Bolognano (Pescara, Abruzzo) and reexamination of the human skeletal remains coming from the circle . . . . . » 175

BENCINI R., CRISCUOLO A., LEONI L. - La serie sedimentaria sovrastante la formazione dei diabasi a Pàstina (Pisa)
The sedimentary series overlying the diabase formation at Pastina (Pisa, Italy) . . . . . » 199

BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - I geodi del marmo di Carrara
Geodes of Carrara marble . . . . . » 221

BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara
A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes . . . » 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
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 . . . » 253

VANNUCCI S. - Applicazione della microscopia elettronica alle indagini mineralogiche: identificazione della nordstrandite
Application of the electron microscopy to the mineralogical investigations: identification of the nordstrandite . . . . . » 281

DALLAN NARDI L. & NARDI R. - Il quadro paleotettonico dell'Appennino settentrionale: un'ipotesi alternativa
Paleotectonic picture of the Northern Apennines: an alternative hypothesis . . . . . » 289

BALDI F., BARGAGLI R. - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.)
Sedimentological analysis and trace metals distribution in the recent near shore sediments of Maremma Park (Tuscany) . . . . . » 299

Guido Tavani (1913-1978). Necrologio . . . . . » 315

Notiziario della Società . . . . . » 329

Elenco dei Soci per l'anno 1978 . . . . . » 331

Statuto . . . . . » 343

Regolamento . . . . . » 349

Atti Soc. Tosc. Sci. Nat., Mem., Serie A, **85** (1978)
pagg. 243-251, ff. 4, tab. 1.

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

ASSOCIAZIONE BLENDA-WURTZITE NEI GEODI DEL MARMO DI CARRARA

Riassunto — Viene segnalata la presenza di wurtzite nei geodi del marmo di Carrara (Alpi Apuane); di questo minerale vengono riportate le caratteristiche morfologiche, chimiche e fisiche.

In seguito al ritrovamento di una particolare associazione tra un cristallo di blenda ed uno di wurtzite, vengono fatte alcune considerazioni riguardanti l'equilibrio tra le due specie mineralogiche.

Abstract — *A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes.* The occurrence of wurtzite in the geodes of Carrara marble (Apuan Alps) is reported.

Morphological, chemical and X-ray data of the mineral are given.

Considerations about sphalerite-wurtzite equilibrium, based on a particularly sample where a cristal of wurtzite was terminated by a tetrahedron of sphalerite, are developed.

Già da molto tempo è nota la presenza della blenda nei geodi del marmo di Carrara (JERVIS, 1874). Questo è senz'altro uno fra i minerali più belli e conosciuti per questa giacitura per le sue perfette cristallizzazioni e varietà di colori.

Con questa nota viene segnalata per la prima volta la presenza di wurtzite nei geodi del marmo di Carrara. La wurtzite è stata identificata in base a misure goniometriche ottiche e a diffrattogrammi di polveri a raggi X eseguiti con camera Gandolfi. Le distanze reticolari di questo minerale, ricavate da tale indagine, sono in accordo con il politipo 2 H della wurtzite.

Utilizzando queste distanze, per mezzo di un programma di af-

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

finamento ai minimi quadrati, si sono ottenuti i seguenti valori per i parametri: a_o = 3.826 Å, c_o = 6.256 Å. L'abito più comune dei cristalli di wurtzite è quello derivante dall'associazione della piramide {201} con il pedio inferiore; più raramente sono presenti anche il prisma {100} e l'altro pedio.

L'orientazione morfologica è stata scelta arbitrariamente cosicché la piramide avesse indice 1 positivo.

Il colore dei cristalli di wurtzite è simile a quello delle blende che si ritrovano in questa giacitura: sono stati osservati cristalli con colori che vanno dal giallo miele al rosso bruno.

Questa uguaglianza di colore fra blende e wurtziti, aggiunta al fatto che le blende possono simulare una simmetria esagonale, ha nascosto per lungo tempo, nei geodi dei marmi, la presenza della wurtzite.

Un particolare campione (sigla B3-W3) in cui un cristallo di wurtzite era associato ad uno di blenda (fig. 1) ci ha indotto a fare una serie di considerazioni teoriche sulla possibile genesi della wurtzite nei geodi del marmo di Carrara.

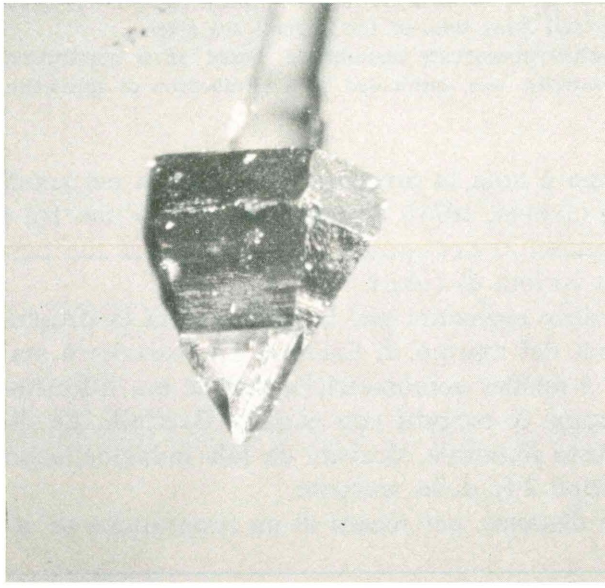

Fig. 1 - Foto di un'associazione tra un cristallo di wurtzite (camp. W3) e uno di blenda (camp. B3). (x 20).

Nel campione in esame il cristallo di blenda era impiantato sulla matrice del marmo con un vertice del tetraedro; la wurtzite

era impostata sulla blenda mettendo a comune il pedio superiore con una faccia di tetraedro della blenda.

Si tratta di un tipico esempio di epitassia. L'isorientazione interessa tre piani di simmetria della blenda e i 3P' della wurtzite; inoltre particolarmente evidente è il parallelismo tra asse senario della wurtzite e asse ternario della blenda (fig. 2).

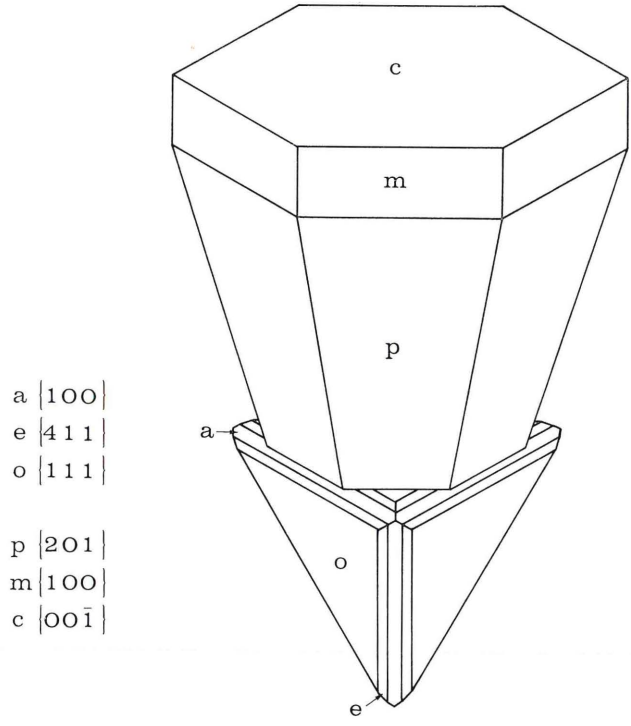

Fig. 2 - Rappresentazione dei cristalli di blenda e wurtzite riprodotti in fig. 1. Gli spigoli del tetraedro di blenda sono smussati, nella realtà, dal cubo e dai triacistetraedri {811}, {411}, {311}, {944}. In figura viene riportato solo il cubo e il triacistetraedro {411}.

Questo tipo di epitassia si realizza in quanto le strutture dei due minerali nel piano (001) della wurtzite e (111) della blenda sono uguali; differiscono invece nella sequenza di strati in direzione perpendicolare a questi piani, avendosi nella wurtzite ripetizione dopo due strati e nella blenda dopo tre strati (MITCHELL e COREY, 1954).

Altri esempi di epitassia, con le stesse caratteristiche isorientazioni, sono stati osservati nei geodi del marmo di Carrara tra cristalli di blenda e di wurtzite con cristalli tetraedrici di un minerale con struttura tipo colusite, attualmente in fase di studio da parte degli Autori di questa nota.

Da un punto di vista chimico le wurtziti dei geodi dei marmi di Carrara sono caratterizzate da maggiori contenuti in elementi minori rispetto alle blende della stessa giacitura (tab. 1).

TABELLA 1 - Analisi chimiche di campioni di blenda e wurtzite, eseguite in microsonda elettronica presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena; analista Dott.ssa G. Vezzalini.

Camp.	B1	B2	B3	W3	W4
Mn	-	-	-	-	-
Fe	0.02	5.06	-	0.02	-
Ni	-	0.02	0.01	0.02	-
Cu	0.12	0.07	0.02	0.27	0.21
Zn	67.58	63.73	68.34	65.77	64.71
S	33.13	32.70	32.82	33.31	32.76
Pb	-	-	-	-	-
Cd	2.70	0.34	2.03	3.37	5.93
Sb	0.01	0.01	-	-	0.01
Ag	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
As	0.03	0.04	-	0.02	0.01
	103.60	101.98	103.23	102.79	103.64
Colore	giallo	rosso	giallo	rosso	rosso
W-Wurtzite					
B-Blenda					

Formule cristallochimiche calcolate dalle analisi

B1 $Zn\ Cd_{0.02}S$ W3 $Zn_{0.96}Cd_{0.05}S$

B2 $Zn_{0.95}Fe_{0.08}S$ W4 $Zn_{0.96}Cd_{0.05}S$

B3 $Zn_{1.02}Cd_{0.02}S$

In particolare le analisi della blenda B3 e della wurtzite W3 si riferiscono al campione precedentemente descritto.

L'EQUILIBRIO BLENDA-WURTZITE

La wurtzite e la blenda sono considerate comunemente come la fase di alta e di bassa temperatura del solfuro di Zn. Tuttavia esperimenti di sintesi idrotermale hanno dimostrato che la wurtzite può essere stabile anche a basse temperature e che l'equilibrio blenda-wurtzite è una funzione univariante della f_{S2} e della temperatura (S. D. SCOTT e H. L. BARNES, 1972) (fig. 3).

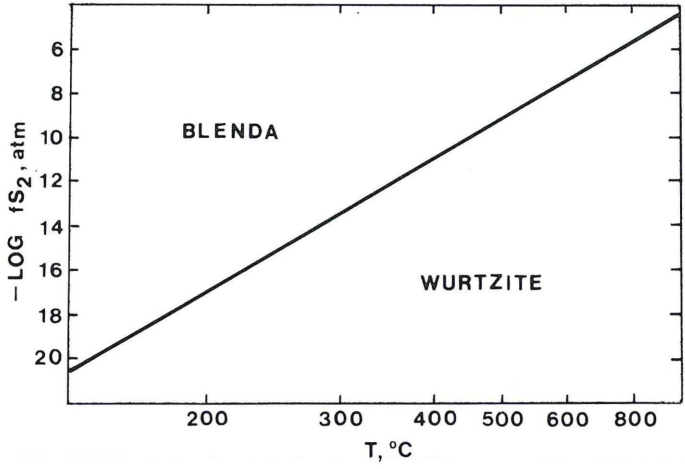

Fig. 3 - Equilibrio blenda-wurtzite come funzione del log f_{S2} e della temperatura. Da S. D. SCOTT, H. L. BARNES (1972), modificato.

K. V. SHALIMOVA e H. L. MOROZOVA (1965) hanno riscontrato cambiamenti di fase in una misura di blenda e wurtzite quando questa viene sottoposta a pressione parziale di Zn o S. Nel caso di esperimenti condotti con pressione parziale di S, gli Autori hanno notato un aumento della fase di blenda fino al 100% e viceversa in casi di pressione parziale di Zn.

La dipendenza dell'equilibrio blenda-wurtzite dalla f_{S2} è anche provata dal fatto che le blende e le wurtziti non hanno il rapporto molare S/(Zn+ ...) unitario ma rispettivamente maggiore e minore di uno (E. H. NICKEL, 1965). Dati di conduttività di H. BABA

(1963) mostrano come questo sia il risultato di vacanze di Zn nella blenda piuttosto che di S interstiziale e di vacanze di S nella wurtzite piuttosto che di Zn interstiziale.

Il colore delle blende è un indicatore della non stechiometricità di queste e quindi delle f_{S2} a cui si sono formate, nel senso che maggiore è la f_{S2} più sicuro è il colore; una blenda gialla contenente Fe, riscaldata in soluzione acquosa a 200°C per settimane sotto pressione di H_2S, diviene più scura in funzione della durata dell'esperimento. Poiché il contenuto di Fe rimane costante, quest'ultimo non può essere il responsabile della variazione di colore (S. D. Scott e H. L. Barnes, 1972).

In fig. 3 si osserva come blende di alta temperatura si formano ad elevate f_{S2}. E' inoltre noto come il Fe che una blenda può contenere in sostituzione isomorfa dello Zn dipenda dalla temperatura di formazione del minerale. Per questi motivi il contenuto in Fe è sempre stato associato al colore delle blende; è evidente però come possano esistere blende di colore scuro ma con bassi tenori in Fe.

Una mancanza di correlazione tra colore e quantità di Fe contenuto nelle blende dei geodi del marmo di Carrara è stata riscontrata da L. Leoni e P. Orlandi (1975); questi Autori, nel loro lavoro, non presero in considerazione un fattore molto importante che influenza il colore delle blende e cioè la f_{S2}.

In questi geodi si rinvengono blende di colore variabilissimo, da giallo molto chiaro a rosso quasi nero; questo fatto testimonia che la f_{S2} non è stata la stessa da geode a geode nel momento di cristallizzazione delle varie blende. Quindi particolarmente significativo è il ritrovamento di wurtzite associata a blenda di colore giallo molto chiaro che indica una relativa bassa f_{S2}.

La genesi della wurtzite viene associata comunemente ad ambienti acidi; al contrario A. S. Corey (1953) ha provato che non esiste relazione tra soluzioni acide e stabilità di wurtzite e che questa si può formare indifferentemente anche da soluzioni basiche.

Facendo riferimento al camp. B3-W3, per spiegare la presenza di wurtzite nei geodi del marmo di Carrara, vengono utilizzati come dati il colore giallo della blenda e il fatto che questa abbia cristallizzato prima della wurtzite.

In fig. 4 viene mostrato come varia la f_{S2} in funzione della f_{O2} e del pH a temperatura costante (250°C).

Considerando che molto probabilmente la temperatura di for-

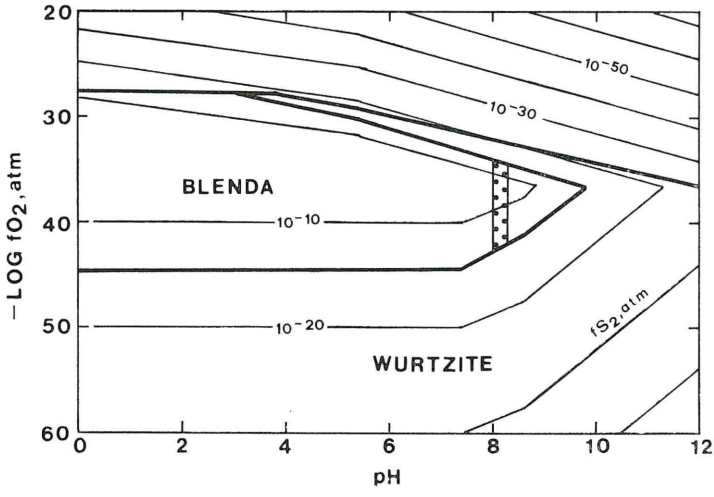

Fig. 4 - Andamento della f_{S2} come funzione del log f_{O2} e del pH alla temperatura di 250°C .E' stata disegnata la linea di confine tra i campi di stabilità di blenda e wurtzite ricavandola da un simile diagramma, tratto da S. D. Scott, H. L. Barnes (1972), ottenuto alla temperatura di 250°C. Da S. D. Scott, H. L. Barnes (1972), modificato.

mazione di questi due minerali è stata inferiore a 200°C (G. Bracci *et Al.*, 1978) (L. Leoni, P. Orlandi, 1975), questa figura serve solo come modello di riferimento in quanto, pur simile nella configurazione, al diminuire della temperatura variano i rapporti delle singole fasi.

Dato il particolare ambiente di cristallizzazione, il pH della soluzione dalla quale sono cristallizzate la blenda e la wurtzite può essere ritenuto con certezza il pH di una soluzione satura di $CaCO_3$ alla temperatura considerata. Questo pH rimane praticamente costante nel range di temperature in cui si pensa sia avvenuta la cristallizzazione.

Le condizioni iniziali di cristallizzazione della blenda (camp. B3), facendo riferimento alla fig. 4, sono localizzate nell'area punteggiata.

Il passaggio al campo di stabilità della wurtzite può essere imputato ad una diminuzione della f_{S2} o ad una variazione della f_{O2}.

Una diminuzione di temperatura favorisce la stabilità della blenda (fig. 3). Per cui anche se una diminuzione di temperatura vi è stata durante la cristallizzazione, i suoi effetti sono stati meno importanti di quanto determinato da altri fattori.

In soluzioni acquose la f_{S_2} è correlata alla f_{O_2}, al pH e alla concentrazione di S (ΣS) dalla relazione:

$$f_{S_2} = \left(\frac{K_{hs} \cdot X_{H_2S} \cdot m\Sigma_S \cdot \gamma_{H_2S}}{a_{H_2O}} \right)^2 f_{O_2}$$

nella quale K_{hs} è la costante di equilibrio della reazione $H_2S(aq) + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O(l) + \frac{1}{2}S_2$ e X_{H_2S} è la frazione molare di $H_2S(aq)$ (H. OHMOTO, 1972).

Ipotizzando il geode e il marmo immediatamente circostante come un sistema chiuso, durante il corso della cristallizzazione la concentrazione dello S totale in soluzione diminuisce; diminuisce di conseguenza la f_{S_2}.

Eventuali variazioni di f_{O_2} in un senso o nell'altro portano comunque verso il campo di stabilità della wurtzite (fig. 4).

Da un punto di vista chimico bisogna inoltre considerare che il Cd, che è più solubile nel reticolo della wurtzite piuttosto che nella blenda, può stabilizzare la wurtzite (P. B. BARTON, P. TOULMIN, 1966). Ciò è verificato nei campioni analizzati e significativamente per la coppia B3-W3 (tab. 1).

RINGRAZIAMENTI

Gli Autori ringraziano la Dott.ssa G. Vezzalini per le analisi chimiche eseguite, il Prof. M. Franzini e il Dott. G. Cortecci per i preziosi suggerimenti.

BIBLIOGRAFIA

BABA H. (1963) - Some effects of zinc atmospheres on zinc sulfide. *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 79-81.

BARTON P. B., TOULMIN P. (1966) - Phase relations involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.*, **61**, 815-849.

BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. (1978) - I geodi del marmo di Carrara. In corso di stampa.

COREY A. S. (1953) - Note on sphalerite and wurtzite. *Amer. Mineral.*, **38**, 141-143.

DANA J. D. (1892) - The system of Mineralogy. *John Wiley & Sons*, New York.

JERVIS G. (1874) - I tesori sotterranei dell'Italia. Parte II. Ed. Loescher, Torino.

LEONI L., ORLANDI P. (1975) - Le blende dei marmi di Carrara. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **31**, 65-71.

MITCHELL R., COREY A. S. (1954) - The coalescence of hexagonal and cubic polymorphs in tetrahedral structures as illustrated by some wurtzite-sphalerite crystal groups. *Amer. Mineral.*, **39**, 773-782.

NICKEL E. H. (1965) - A review of the properties of zinc sulphide. *Depth. Mines Tech. Surveys,* Ottawa, Inf. Circ., 170 pp.

OHMOTO H. (1972) - Systematics of Sulfur and Carbon isotopes in hydrothermal deposits. *Econ. Geol.*, **67** (5), 551-578.

SCOTT S. D., BARNES H. L. (1972) - Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. *Geochim. Cosmo. Acta,* **36**, 1275-1295.

SHALIMOVA K. V., MOROZOVA N. K. (1965) - Effect of excess zinc on the crystal structure of ZnS. *Sov. Phys.-Crystallog.*, **9**, 471-472.

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