

P. ORLANDI (1), G. BRACCI, D. DALENA, G. DUCHI (2), G. VEZZALINI (3)

I MINERALI DELLE GEODI DELLA FORMAZIONE MARMIFERA DI CARRARA

Riassunto — In questa nota viene fornito un quadro completo ed aggiornato per quanto riguarda i minerali che si rinvencono nelle geodi della formazione marmifera di Carrara.

Di tutti i minerali già segnalati per questa giacitura viene riportata la bibliografia completa e per alcuni anche nuovi dati chimici, fisici e morfologici. Inoltre sono segnalate le seguenti specie mineralogiche, nuove per la località in esame: digenite, colusite, zinckenite, litioforite, mimetite e volbortite.

Sulla base di quanto riportato in questa nota e di svariate osservazioni effettuate dagli Autori su campioni provenienti dal Museo di Mineralogia dell'Università di Pisa e da collezioni private, vengono fatte infine alcune considerazioni sulle sequenze di cristallizzazione che sono state riconosciute, nonché sulla distribuzione dei minerali nelle varie cave.

Abstract — *The minerals of the geodes of the Carrara Marble formation.* In this paper a complete and up-to-date review of the minerals occurring within the geodes of Carrara marble formation is given.

For all the minerals already known in this occurrence full bibliographic data are reported; for some of them, mainly sulphides and sulpho-salts, new chemical, physical and morphological data are given. Moreover the occurrence of a suite of minerals not previously known for this geologic setting is pointed out; such minerals: digenite, colusite, zinckenite, lithiophorite, mimetite and volborthite rise to 47 the number of the species found in these geodes.

On the basis of the investigations carried out on the new specimens directly collected by the Authors or specimens supplied by the Mineralogical Museum of Pisa University or even by private collections, some crystallization sequences are recognized and a pattern of mineral distribution among the different quarries is described.

Key words — Mineralogical, physical, chemical, data on minerals, Carrara, Tuscany, Italy.

(1) Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

(2) Istituto di Geologia e Paleontologia dell'Università di Pisa.

(3) Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena.

PREMESSA

Le numerose specie mineralogiche che si rinvennero nelle geodi del marmo di Carrara, spesso in cristallizzazioni particolarmente belle, sono da lungo tempo oggetto di studio da parte dei mineralisti. Già nel 1597 Del Riccio citava i quarzi di questa giacitura; venendo a tempi più recenti A. D'ACHIARDI nel 1872-73 cita 7 specie mineralogiche diverse. PELLOUX in una revisione bibliografica del 1920 cita 17 specie nelle geodi ed altre 8 dubbie o nella massa del marmo; CAROBBI e RODOLICO nel 1976 citano 26 specie diverse.

Negli ultimi anni si sono avute numerose nuove segnalazioni e sono stati inoltre raccolti numerosi nuovi dati tuttora inediti. Abbiamo ritenuto pertanto opportuno procedere alla stesura di questa nota che intende fornire un quadro completo ed aggiornato dei dati relativi ai minerali delle geodi del marmo di Carrara.

A questo scopo, delimitato il campo di interesse ai soli minerali che si rinvennero nelle geodi della formazione marmifera liassica del territorio di Carrara, abbiamo ritenuto utile procedere secondo il seguente schema:

- 1) ricerca di tutte le fonti bibliografiche originali contenenti segnalazioni, descrizioni e dati sui minerali delle geodi e loro revisione critica.

- 2) revisione, con identificazione delle specie mineralogiche presenti, di tutti i campioni esistenti presso il Museo dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa e di numerose collezioni private.

- 3) raccolta di nuovi dati, quando i campioni a disposizione lo consentivano, per tutte quelle specie per le quali si riteneva necessaria una descrizione più accurata.

Sulla base dei dati raccolti è possibile fornire:

- 1) un elenco completo ad oggi delle specie mineralogiche segnalate nelle geodi: in totale 47 specie delle quali 6 nuove per la località.

- 2) una descrizione omogenea, nei limiti delle possibilità consentite dalle condizioni fisiche dei campioni (di alcune specie esistono solo pochi minutissimi cristalli), di ogni singola specie.

- 3) una bibliografia completa dei lavori originali.

- 4) una breve discussione circa le sequenze di cristallizzazione osservate e la distribuzione dei minerali nelle varie cave.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

Nel capitolo riguardante la descrizione dei minerali, per ciascuna specie mineralogica sono indicati, dal più vecchio al più recente, i riferimenti bibliografici con eventuali poche parole sul contenuto.

Nell'elenco bibliografico al termine della nota sono riportati tutti i lavori nei quali compaiono notizie originali sui minerali delle geodi.

Di seguito, ordinati alfabeticamente, sono dati i riferimenti bibliografici inerenti le note e le memorie di carattere generale.

METODI SPERIMENTALI

I nuovi dati riportati in questa nota per alcune specie descritte sono stati ottenuti con le normali metodologie sperimentali della mineralogia, secondo quanto indicato volta per volta. I dati chimici, ottici e di microdurezza sono stati ottenuti nelle seguenti condizioni sperimentali:

Dati chimici

Le analisi chimiche sono state effettuate in microsonda elettronica (ARL-SEM-Q a dispersione di lunghezza d'onda) presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena.

Le condizioni strumentali usate sono:

15 KV, 0.20 mA, con diametro del fascio di elettroni di circa 8 μ .

Come standards sono stati utilizzati una galena per S e Pb, una calcopirite per Cu, As₂S₃ per As, un solfosale sintetico per Sb, pirite per Fe, argentite per Ag, una olivina manganesifera per Mn e i metalli per V, Ge, Co, Ni, Zn, Bi.

Per la riduzione dei dati ci si è serviti del programma MAGIC IV (J. W. COLBY, 1968).

I dati analitici riportati risultano dalla media di cinque analisi effettuate in punti diversi dello stesso preparato.

Dati ottici in luce riflessa

Per le misure di potere riflettente è stato usato un microscopio Vickers M74, usando come sorgente luminosa una lampada alogena di quarzo ad alta intensità (12V e 100W) funzionante in corrente continua stabilizzata.

La luce monocromatica è stata ottenuta antepoendo alla lampada un filtro interferenziale monocromatore continuo (S-70290.3)

la cui curva di taratura è stata eseguita presso l'Istituto di Fisica dell'Università di Pisa.

Il dispositivo Lanham stage ci ha permesso di eseguire accurate misure d'intensità luminosa di aree molto piccole, e di superare molte difficoltà derivanti dalla messa in piano dei preparati.

Gli standards di riflessione usati sono:

- a) Carbuco di silicio (n. 134-47 42 51) per minerali dal potere riflettente medio basso;
- b) Carbuco di wolframio e titanio (n. 144-47 42 53) per minerali dal potere riflettente medio alto.

I valori del potere riflettente risultano dalla media di almeno cinque determinazioni eseguite sullo stesso campione.

Microdurezza

Le misure di microdurezza sono state ottenute con un obiettivo speciale recante al centro una piramide Vickers, collegato con un cilindro pneumatico che fornisce i carichi desiderati.

Si è cercato di ottenere il maggior numero possibile di impronte, ma a causa della limitatezza delle aree disponibili queste risultano ovviamente poco numerose; inoltre, per la stessa ragione, per ricavare le VHN siamo stati costretti ad usare un peso di 20 g in luogo di quello standard di 100 g.

CAMPIONI ESAMINATI

Sono stati esaminati circa 700 campioni, di cui circa 200 conservati presso il Museo di Mineralogia dell'Università di Pisa e circa 500 facenti parte di collezioni private.

Per molti campioni esaminati manca l'indicazione precisa della cava di provenienza; questo dipende dal fatto che numerosi campioni sono stati raccolti nei ravaneti e nelle piazzole di sbazzatura dei blocchi di marmo; inoltre la località di provenienza di quasi tutti i vecchi campioni del Museo di Mineralogia è indicata solo genericamente come Carrara.

I MINERALI DELLE GEODI

Le singole specie mineralogiche vengono riportate secondo l'ordine della classificazione di STRUNZ (1978).

ELEMENTI NATIVI

ZOLFO: (5); *ipotesi sull'origine dello zolfo nelle geodi del marmo* (11); (12); *luoghi di ritrovamento* (26); *dati morfologici* (31); *dati fisici e luoghi di ritrovamento* (32); *dati morfologici e ipotesi sull'origine dello zolfo nelle geodi del marmo* (34); *dati isotopici* (49); (52).

SOLFURI E SOLFOSALI

CALCOCITE: (32); (34); (52).
minerale dubbio nelle geodi.

DIGENITE: a questa specie mineralogica appartiene una masserella priva di abito cristallino ricoperta da una patina di alterazione superficiale di malachite. Frammenti del minerale mostrano lucentezza submetallica, riflessi bluastrì e assenza di sfaldature. In sezione lucida è isotropa con colore grigio e tonalità blu e ingloba minutissime plaghe di bornite e covellina.

Potere riflettente:

λ , nm	R%	
	Camp. D1	
	aria	olio
470	26.5	13.3
546	22.9	9.5
589	20.7	7.9
650	17.9	5.0

Indagini diffrattometriche a raggi X con camera Gandolfi hanno confermato la natura del minerale e la presenza di bornite subordinata.

Un'analisi chimica, riportata di seguito, insieme alla formula calcolata ponendo S = 1, conferma sia i dati diffrattometrici che quelli ottici.

	Camp. D1
V	0.01
Mn	—
Fe	1.41
Ni	—
Cu	76.11
Zn	—
S	24.54
Sb	—
Ag	0.13
As	—
	<hr/> 102.20

Dall'analisi chimica è possibile calcolare, assumendo $S = 1$, la formula cristallochimica $\text{Cu}_{1.56}\text{Fe}_{0.03}\text{S}$.

Le osservazioni in sezione lucida sopra riportate indicano che il piccolo contenuto in ferro è dovuto alle minute inclusioni di bornite.

BORNITE: (47); (52); (53).

BLENDA: (12); *dati morfologici e fisici* (26); *dati fisici* (28); *luogo di ritrovamento, dati fisici, morfologici e paragenetici* (32); *dati fisici e morfologici* (34); *dati morfologici* (46); (49); *dati chimici e fisici* (50); (52); (53); *dati chimici morfologici e sequenza di cristallizzazione* (54).

Su un campione proveniente dalle cave di Fantiscritti (Camp. B2, blenda rossa) e due dalle cave di Lorano (Camp. B1 e B3, blende gialle) sono stati raccolti i seguenti dati ottici e di microdurezza (i campioni sono gli stessi descritti in (54)): colore grigio con tonalità blu in aria, grigio molto più scuro in olio; isotropa, con riflessi interni rosso marrone scuro (camp. B2 e B3) e giallo marrone chiaro (camp. B1).

Potere riflettente:

λ , nm	R%		R%		camp. B3	
	camp. B1 aria	olio	camp. B2 aria	olio	aria	olio
470	17.5	5.4	17.8	5.6	17.5	5.4
546	16.7	4.9	16.9	5.0	16.3	4.9
589	16.2	4.8	16.5	4.9	16.2	4.8
650	15.8	4.6	15.9	4.7	15.9	4.6

$\text{VHN}_{20} = 112 - 203$

FAMATINITE: *luogo di ritrovamento, dati fisici* (51); (53).

Caratterizzazione ottica in luce riflessa, microdurezza e analisi chimica di tre campioni provenienti dalle cave del Calagio (bacinò di Colonnata): colore crema-rosa; biriflettenza appena percettibile in aria, distinta in olio; geminazioni sempre presenti, anisotropia forte con colori dal grigio-verde al marrone.

Potere riflettente:

λ, nm	camp. F1				camp. F2				camp. F3			
	R ₁ % aria	R ₂ % aria	R ₁ % olio	R ₂ % olio	R ₁ % aria	R ₂ % aria	R ₁ % olio	R ₂ % olio	R ₁ % aria	R ₂ % aria	R ₁ % olio	R ₂ % olio
470	25.4	24.2	11.1	10.4	23.5	21.6	10.8	9.4	24.2	22.2	10.8	9.6
546	27.8	25.8	13.2	11.7	24.7	22.4	11.4	10.0	25.4	23.1	10.9	10.0
589	29.2	26.5	14.9	12.6	25.5	22.6	12.9	10.5	26.5	24.8	11.4	10.1
650	30.4	28.2	15.7	14.1	27.4	24.4	13.5	11.0	28.0	26.9	13.7	11.4
400	29.1	27.4	13.5	12.3	26.5	23.5	13.1	11.0	28.3	24.9	13.5	11.3
420	28.4	25.9	12.6	11.4	25.2	22.8	12.7	10.4	27.4	24.1	12.6	10.3
440	27.1	25.1	11.9	11.1	24.5	22.2	12.2	10.0	26.0	23.3	11.7	10.0
460	26.0	24.4	11.3	10.6	23.8	21.8	11.5	9.7	24.8	22.7	11.2	9.7
480	25.1	24.1	10.9	10.3	23.4	21.4	9.8	9.1	23.5	21.7	10.4	9.4
500	25.7	24.3	11.4	10.7	23.7	21.6	10.0	9.2	23.9	21.8	10.5	9.5
520	26.2	24.7	12.0	10.9	24.0	21.9	10.4	9.3	24.2	22.4	10.7	9.6
540	27.2	25.2	12.9	11.4	24.5	22.3	11.2	9.9	24.8	22.9	10.9	9.8
560	28.6	26.2	13.8	12.4	25.1	22.6	12.1	10.2	25.6	23.4	11.0	9.9
580	29.0	26.4	14.7	12.5	25.4	22.6	12.5	10.4	26.1	24.4	11.2	10.0
600	29.4	26.6	14.9	12.7	25.6	22.7	12.9	10.6	27.1	25.1	11.7	10.1
620	29.9	26.8	15.2	13.0	26.5	23.5	13.3	10.7	28.0	25.8	12.3	10.5
640	30.2	27.5	15.4	13.4	27.2	24.2	13.5	10.9	28.3	26.6	13.3	11.0
660	30.6	28.4	16.0	14.5	27.7	24.7	13.7	11.0	29.1	27.2	14.2	11.7
680	31.4	29.7	17.0	15.3	28.2	25.2	13.8	11.1	29.9	27.5	14.5	11.8
700	32.6	31.1	18.5	16.9	29.2	25.9	13.9	11.2	30.5	28.2	14.6	11.9

Analisi chimiche e formule calcolate sulla base di 8 atomi per cella:

	camp. F1	camp. F2	camp. F3
Cu	43.69	44.55	45.44
S	28.13	28.33	28.87
Sb	24.15	25.48	25.27
As	2.69	1.72	2.42
Pb	0.03	0.02	0.04
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	98.69	100.10	102.04

camp. F1	$\text{Cu}_{3.06}(\text{Sb}_{0.88}\text{As}_{0.16})\text{S}_{3.90}$
camp. F2	$\text{Cu}_{3.09}(\text{Sb}_{0.92}\text{As}_{0.10})\text{S}_{3.89}$
camp. F3	$\text{Cu}_{3.08}(\text{Sb}_{0.89}\text{As}_{0.14})\text{S}_{3.89}$

Le formule calcolate sono in ottimo accordo con la formula ideale Cu_3SbS_4 , con una limitata sostituzione di antimonio da parte dell'arsenico.

COLUSITE: (53). A questa specie mineralogica appartengono quasi tutti i cristalli ad abito prevalentemente tetraedrico che fino ad ora erano stati descritti come tetraedrite. La colusite si può distinguere macroscopicamente dalla tetraedrite sia per l'abito dei cristalli che per il colore, nero per la tetraedrite e bronzo per la colusite. I campioni provengono quasi esclusivamente dalle cave della zona di Lorano.

Il tetraedro è la forma più comune e la più sviluppata anche quando è associata al triacistetraedro {211} ed al cubo.

Il minerale è stato identificato tramite diffrattogrammi di polveri con camera Gandolfi, diffrattogrammi di cristallo singolo con camera Weissenberg e analisi chimiche.

Queste metodologie di studio hanno permesso di distinguerla perfettamente dalla tetraedrite.

La caratterizzazione completa di questo minerale, che rappresenta il terzo ritrovamento in natura (DANGEL, 1970), sarà oggetto di un ulteriore lavoro da parte di uno degli autori di questa nota.

SULVANITE: *luogo di ritrovamento, dati fisici e morfologici* (39); *dati chimici* (40); *dati fisici e chimici* (47); (52); (53).

Caratterizzazione ottica in luce riflessa e microdurezza di due

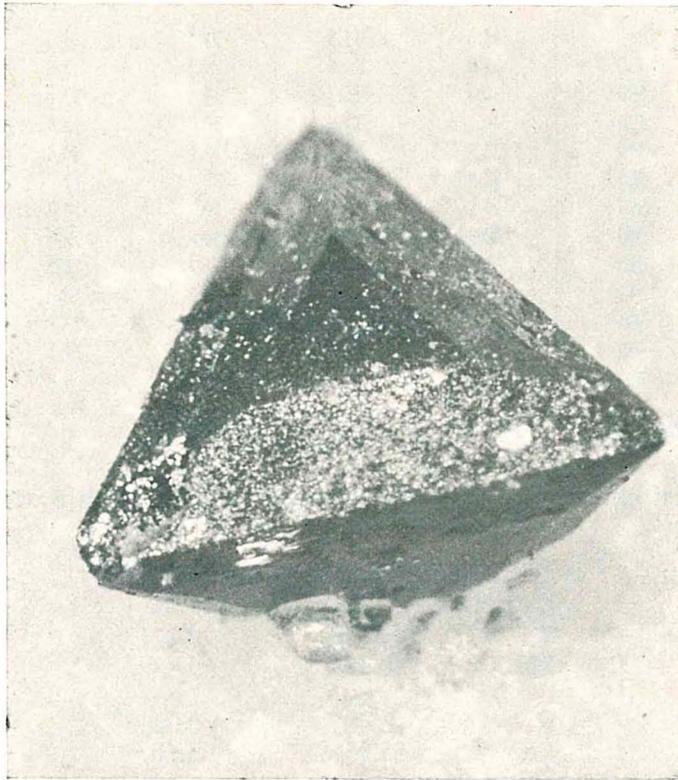


Fig. 1 - Cristallo di colusite. Cava di Lorano (50 X).

campioni, di cui uno (S2) descritto in precedenza da G. D'ACHIARDI e P. ORLANDI: colore giallo crema; isotropa.

Potere riflettente:

λ , nm	R% camp. S1		R% camp. S2	
	aria	olio	aria	olio
470	25.7	13.3	26.9	13.8
546	27.7	13.5	28.0	13.7
589	29.7	15.6	29.6	13.3
650	28.9	13.9	29.6	14.0
400	25.6	13.6	26.6	13.4
420	24.9	12.4	25.9	12.4
440	22.6	10.7	23.7	10.9

(segue)

460	23.5	11.8	24.4	11.6
480	27.9	14.8	29.2	15.8
500	30.4	16.7	31.6	17.0
520	29.7	15.8	30.4	15.8
540	27.8	13.9	28.1	13.8
560	27.2	13.1	27.4	13.2
580	29.1	14.5	29.2	14.7
600	29.8	15.2	29.8	15.8
620	31.3	16.5	31.7	16.3
640	28.9	14.8	30.2	14.8
660	28.0	13.6	28.7	13.1
680	26.6	12.5	27.7	12.1
700	24.5	10.1	25.3	9.8

$$\text{VHN}_{20} = 197 - 203_p$$

Analisi chimiche e formule calcolate sulla base di 8 atomi per cella:

	camp. S1	camp. S2
Ge	—	—
V	14.49	14.22
Mn	0.02	—
Fe	—	—
Ni	—	0.03
Cu	55.35	53.70
Zn	—	—
S	34.65	34.83
Sb	0.02	—
As	—	—
Ag	0.13	0.12
	<hr/>	<hr/>
	104.66	102.90
camp. S1		$\text{Cu}_{3.11}\text{V}_{1.02}\text{S}_{3.87}$
camp. S2		$\text{Cu}_{3.06}\text{V}_{1.01}\text{S}_{3.93}$

TETRAEDRITE: dati fisici, morfologici e paragenetici (34); dati fisici, morfologici, paragenetici e luogo di ritrovamento (47); (52); (53).

Molto meno comune di quanto finora ritenuta è la presenza di questo minerale all'interno delle geodi; infatti questa specie mineralogica è stata certamente confusa con la colusite.

L'abito dei cristalli di tetraedrite è generalmente molto complesso, determinato da un numero molto grande di faccette, simile ai famosi cristalli di binnite della cava di Lengenbach in val di Binn; molto rari sono i cristalli ad abito tetraedrico.

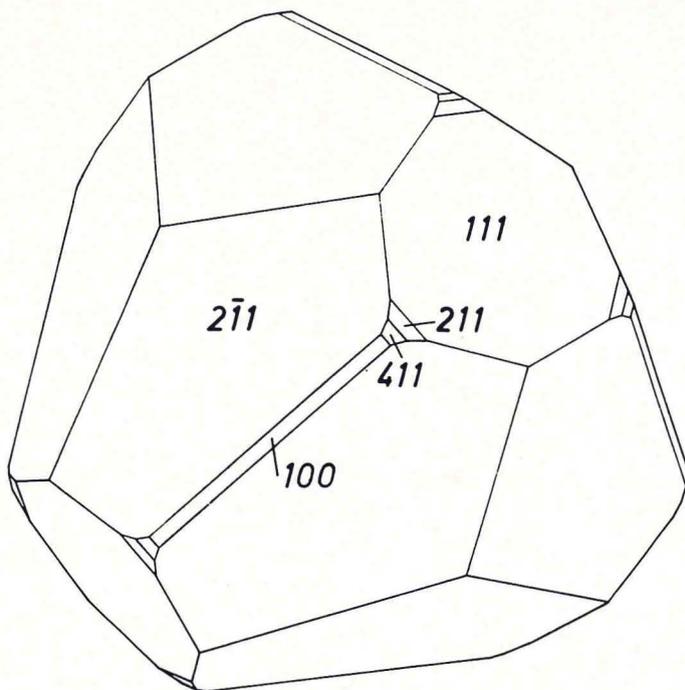


Fig. 2 - Cristallo di tetraedrite. Cave del Calagio.

L'identificazione è basata su metodologie diffrattometriche a raggi X con camera Weissenberg (gruppo spaziale $\bar{1}43m$, $a = 10.35 \text{ \AA}$).

L'analisi chimica eseguita su di un esilissimo frammento è in ottimo accordo con la formula cristallografica della tetraedrite.

Analisi chimica e formula calcolata sulla base di 29 atomi per cella:

Camp. T1	
Co	—
Fe	0.26
Ni	—
Cu	42.09
Zn	3.15
S	24.51
Sb	23.70
As	2.48
Ag	0.31
Pb	—
Bi	—
	<hr/>
	96.50

camp. T1 $(\text{Cu}_{11.23}\text{Zn}_{0.82}\text{Fe}_{0.08}\text{Ag}_{0.05})(\text{Sb}_{3.30}\text{As}_{0.56})\text{S}_{12.96}$.

WURTZITE: (53); *dati chimici, fisici, morfologici, genesi e foto* (54).

Un cristallo di wurtzite, in associazione epitattica con blenda (Camp. B3 descritto in (54)) ha fornito i seguenti dati ottici e di microdurezza: colore grigio bluastrò simile alla blenda; biriflettenza non percettibile (sezione perpendicolare all'asse ottico); riflessi interni marroni.

Potere riflettente:

λ , nm	R%	
	aria	olio
470	17.4	5.7
546	16.8	5.0
589	16.5	4.8
650	16.4	4.7

$$\text{VHN}_{20} = 203 - 251_{\text{sf}}$$

ENARGITE: *luoghi di ritrovamento, dati fisici, morfologici e foto* (47); (52); (53).

Un campione di enargite proveniente dalle cave del Calagio ha fornito i seguenti dati ottici, di microdurezza e chimici: colore grigio-rosa-marrone; biriflettenza distinta; anisotropia forte, con colore blu-verde e tinte rosso arancio; riflessi interni assenti.

Potere riflettente:

λ , nm	camp. E1			
	R ₁ % aria	R ₂ % aria	R ₁ % olio	R ₂ % olio
470	28.3	26.5	14.3	13.0
546	26.9	25.3	13.3	11.3
589	26.1	25.3	13.8	10.9
650	27.5	26.4	14.1	12.4
400	30.8	27.2		
420	30.1	27.0		
440	29.3	26.8	14.9	13.6
460	28.6	26.6	14.5	13.2
480	28.0	26.3	14.1	12.8
500	27.4	26.0	14.0	12.4

(segue)

520	26.9	25.6	13.6	12.0
540	26.7	25.4	13.2	11.5
560	26.7	25.2	13.7	10.8
580	26.6	25.1	13.8	10.7
600	26.9	25.4	13.8	11.2
620	27.1	25.6	13.8	11.6
640	27.5	26.2	13.9	12.0
660	27.8	26.5	14.4	12.6
680	28.3	27.0	14.9	13.7
700	29.0	27.7	15.6	14.4

$$\text{VHN}_{20} = 226 - 297_{\text{sf}}$$

Analisi chimica e formula calcolata sulla base di 8 atomi per cella:

camp. E1

V	—
Mn	—
Fe	—
Ni	—
Cu	49.43
Zn	0.06
S	33.03
Sb	0.69
As	19.81
Ag	0.13

103.15

camp. E1 $\text{Cu}_{2.99}(\text{As}_{1.02}\text{Sb}_{0.02})\text{S}_{3.97}$

GALENA: *luoghi di ritrovamento* (32); (34); (49); (52); (53).

L'aspetto più interessante di questo minerale, relativamente abbondante tra i solfuri, è senz'altro la sua morfologia; infatti, oltre che in cubi e in ottaedri più o meno regolari, isolati o raggruppati tra loro, la galena si presenta talvolta in cristalli lamellari molto appiattiti di forma esagonale (Fig. 3). Poiché le piccole facce di cintura risultano costantemente « arrotondate », non è stato possibile effettuare misure goniometriche e quindi identificare sperimentalmente quali forme determinano tale abito. Tuttavia l'ipotesi più attendibile è che siano presenti soltanto facce della forma {111} e che pertanto l'abito del cristallo sia rappresentabile come un ottaedro fortemente appiattito secondo una direzione normale ad uno degli assi ternari.

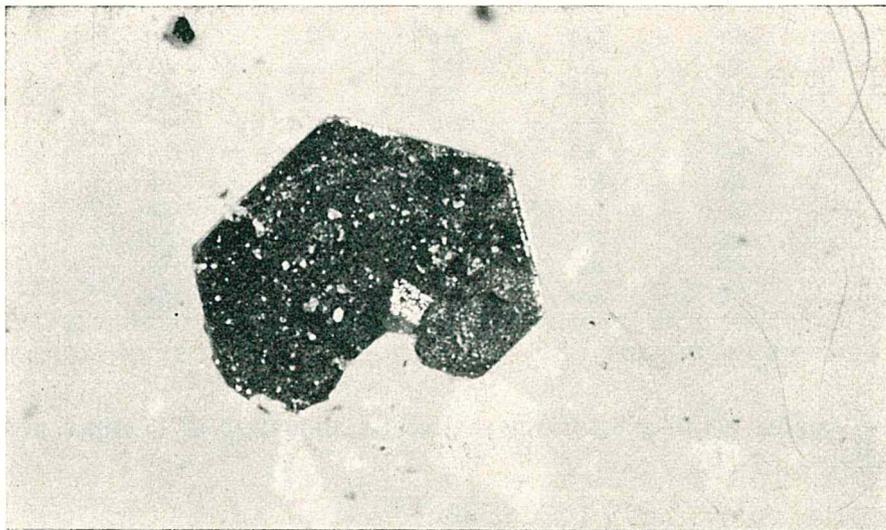


Fig. 3 - Cristallo tabulare di galena a contorno esagonale. Fantiscritti (45 X).

Un altro aspetto morfologico particolare è illustrato in figg. 4 e 5 dove si possono osservare due cristalli ottaedrici geminati per compenetrazione secondo $[111]$.

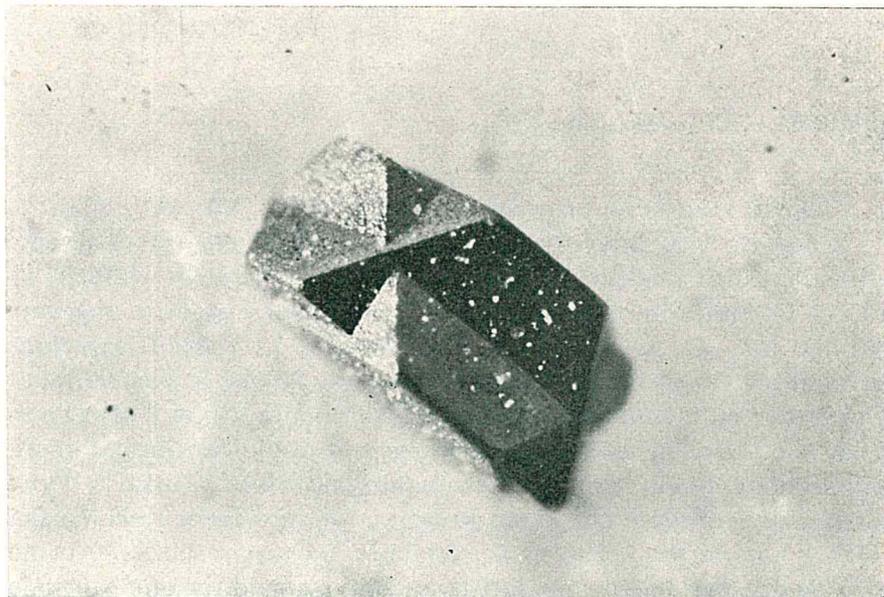


Fig. 4 - Due cristalli ottaedrici di galena geminati secondo $[111]$. Lorano (120 X).

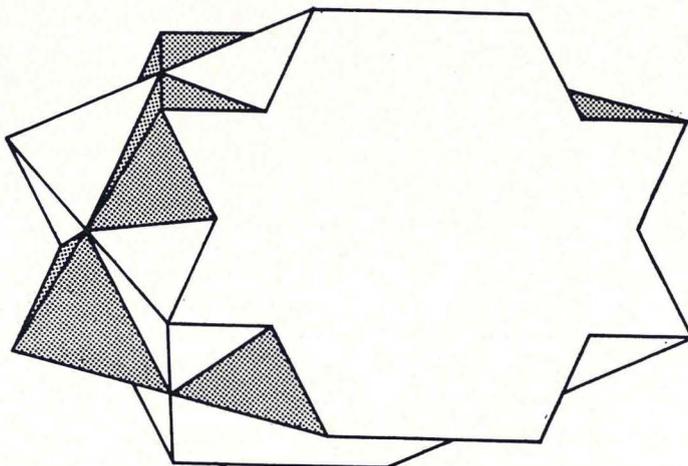


Fig. 5 - Rappresentazione grafica del geminato di Fig. 4.

Talvolta i cristalli geminati si presentano fortemente appiattiti realizzando abiti quali quello rappresentato in Fig. 6.

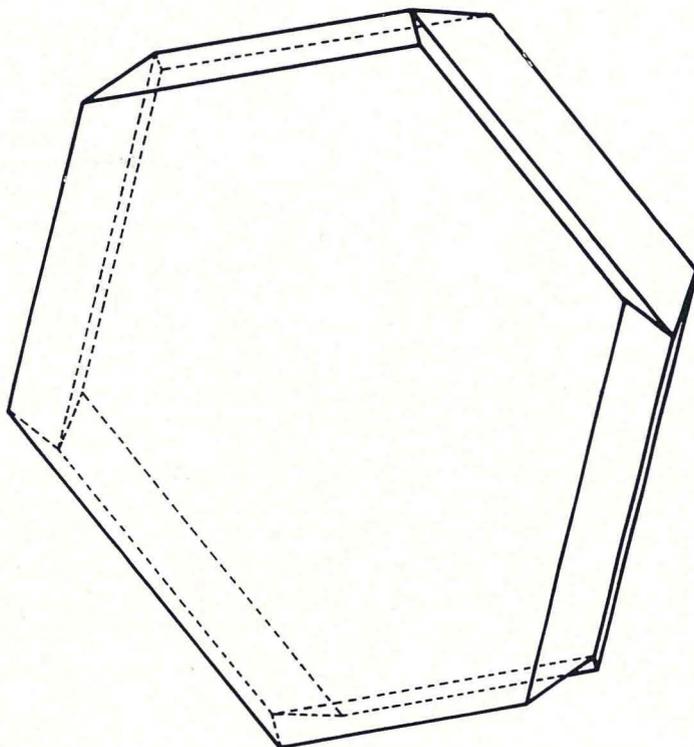


Fig. 6 - Geminato secondo $[111]$ di due cristalli ottaedrici appiattiti.

Su due diversi campioni di galena sono stati raccolti i seguenti dati ottici e di microdurezza: colore bianco brillante; isotropa.

Potere riflettente:

λ , nm	R% camp. G1		R% camp. G2	
	aria	olio	aria	olio
470	46.1	26.9	45.8	26.3
546	43.0	24.3	42.8	24.2
589	42.3	24.0	42.5	23.9
650	41.8	24.9	42.0	24.5

$$\text{VHN}_{20} = 71.3 - 86_p$$

COVELLINA: *dati fisici e sequenza di cristallizzazione* (47).

ANTIMONITE: *luoghi di ritrovamento* (51); (53).

PIRITE: (4); (5); *luoghi di ritrovamento* (6); (11); *luoghi di ritrovamento* (12); *dati morfologici* (26); *dati morfologici* (27); *luoghi di ritrovamento e dati morfologici* (32); *luoghi di ritrovamento e dati morfologici* (34); (42); (52); (53).

ARSENOPIRITE: *luogo di ritrovamento e dati fisici* (34).

Minerale dubbio nelle geodi.

BOURNONITE-SELIGMANNITE: *dati morfologici e fisici* (47); *dati morfologici, fisici e sequenza di cristallizzazione* (51); (53).

Caratterizzazione ottica in luce riflessa e microdurezza di due campioni di bournonite-seligmannite provenienti dalle cave del bacino di Fantiscritti: colore grigio bianco con riflessi bluastri, biriflettanza debole in aria, distinta in olio; anisotropia debole in aria, più sensibile in olio con colori blu pallido, verde-giallo.

Potere riflettente:

λ , nm	camp. Bo1				camp. Bo2	
	R ₁ % aria	R ₂ % aria	R ₁ % olio	R ₂ % olio	R ₁ % aria	R ₂ % aria
470	33.2	30.1	20.6	17.0	37.2	35.5
546	33.0	28.6	18.8	14.4	36.6	34.0
589	32.6	27.8	17.7	14.2	35.4	33.3
650	31.0	26.9	18.6	14.5	33.8	32.8
400	38.3	33.4			40.4	37.9
420	34.5	32.2			39.5	37.2
440	33.4	30.8			38.7	36.5
460	33.4	30.4	21.4	18.2	37.9	35.9
480	33.1	30.0	19.9	15.7	37.0	35.3
500	33.0	29.8	19.7	15.4	36.9	35.0
520	33.0	29.3	19.3	15.1	36.7	34.6
540	33.0	28.8	18.9	14.7	36.6	34.2
560	32.9	28.4	18.6	14.4	36.4	33.8
580	32.8	28.2	17.8	14.3	36.0	33.5
600	32.4	27.6	17.7	14.0	35.2	33.2
620	31.5	27.2	17.7	13.7	34.9	33.0
640	31.0	27.0	17.8	13.8	34.5	32.9
660	31.1	26.7	20.9	14.7	33.0	32.5
680	31.3	26.5			32.5	32.3
700	34.1	28.1			32.0	31.8

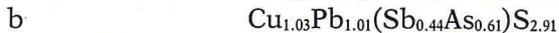
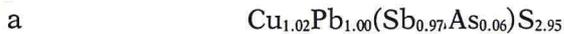
$$\text{VHN}_{20} = 147 - 189_{\text{sf}}$$

Analisi chimiche e formule calcolate sulla base di 6 atomi per cella:

	camp. Bo1	camp. Bo2		
		a	b	c
Cu	14.09	12.99	13.80	14.23
S	20.80	18.81	19.91	20.36
Sb	20.81	23.51	11.22	8.70
As	3.76	0.90	9.29	11.17
Pb	45.25	41.12	43.72	44.90
	<hr/>	<hr/>	<hr/>	<hr/>
	104.71	97.33	97.94	99.36



camp. Bo2



Le analisi a, b, c del campione Bo2 si riferiscono a tre diverse zone dello stesso cristallo.

Le analisi mostrano come i campioni studiati siano dei termini intermedi della serie bournonite-seligmannite.

JORDANITE: *dati fisici, chimici e paragenetici (45); fotografia (47).*

Caratterizzazione ottica in luce riflessa, microdurezza e chimica: colore bianco con leggera tonalità verdastra; biriflettenza non osservabile; anisotropia distinta con colori che vanno dal giallo al grigio al verde ed al marrone.

Potere riflettente:

λ , nm	camp. J1			
	R ₁ % aria	R ₂ % aria	R ₁ % olio	R ₂ % olio
470	39.7	36.2	24.4	21.1
546	38.6	35.5	23.3	20.5
589	37.7	35.0	22.7	19.4
650	36.6	33.7	19.7	17.6
400				
420				
440	40.4	36.9	25.3	21.5
460	39.8	36.3	25.1	21.4
480	39.3	36.0	24.2	21.0
500	38.8	35.9	24.1	21.0
520	38.8	35.7	24.1	20.9
540	38.7	35.5	23.5	20.5
560	38.1	35.4	23.1	20.2
580	37.7	35.2	22.9	19.7
600	37.5	34.9	22.4	18.9
620	37.1	34.6	20.9	18.2
640	36.7	34.0	20.0	17.8
660	36.3	33.5	19.6	17.5
680	35.7	33.0		
700				

$$\text{VHN}_{20} = 157 - 171_{\text{sf}}$$

Analisi chimica di un cristallo con abito simulante una bipiramide esagonale troncata dalle facce della {010} molto sviluppate;

la formula è calcolata sulla base di 86 atomi per cella (BIRNIE, BURNHAM, 1976).

camp. J1

Cu	0.56
S	17.16
Sb	0.11
As	10.40
Pb	69.78

98.01

camp. J1 $\text{Pb}_{28.39}\text{Cu}_{0.74}\text{As}_{11.70}\text{Sb}_{0.08}\text{S}_{45.10}$

GEOCRONITE: *luogo di ritrovamento, foto e dati chimici* (51).

E' stata segnalata per la prima volta da ORLANDI (1976) che la identificò sulla base di un diffrattogramma di polveri a raggi X, distinguendola dalla jordanite per averne determinata la presenza di Sb. Una analisi chimica quantitativa in fluorescenza-X, effettuata utilizzando un cristallo con abito pseudo piramidale-esagonale con caratteristiche striature sulle facce e gradini di accrescimento, identico a quello illustrato nel lavoro di ORLANDI (1976) ha fornito i seguenti valori: Sb = 5.8%; As = 7.2%.

Una sola analisi chimica non ci autorizza ad ipotizzare che tutti i campioni di geocronite presenti nelle geodi abbiano questa composizione, anzi è molto probabile che esistano, come già osservato per i minerali della serie bournonite-seligmannite, vari termini di miscela tra jordanite e geocronite. Una distinzione macroscopica tra i termini privi di Sb (jordanite) e quelli con presenza di Sb (geocronite), appare possibile tenendo conto della corrispondenza riscontrata tra abito cristallino e composizione chimica.

ZINCKENITE: (53).

I pochi campioni sinora rinvenuti provengono dalle cave del Calagio, presso l'abitato di Colonnata. L'aspetto di questo solfosale è tipicamente aghiforme, con colore grigio-piombo, lucentezza metallica e con strie parallele all'allungamento; talvolta è presente una patina opaca di alterazione.

I cristalli sono raramente isolati, di solito associati a formare fitti intrecci; frequente è l'associazione con cristalli di famatinite.

L'identificazione è basata su diffrattogrammi di polveri a raggi X eseguiti con camera Gandolfi e su diffrattogrammi Weissenberg dai quali sono stati ricavati i parametri di cella: $a=44.5$; $c=8.65$ Å.

Caratterizzazione ottica in luce riflessa e microdurezza: colore grigio-bianco; biriflettenza debole; anisotropia moderata dal grigio al grigio scuro; riflessi interni rosso scuro.

Potere riflettente:

λ , nm	camp. Z1	
	R ₁ % aria	R ₂ % aria
470	42.9	38.6
546	41.4	37.4
589	40.2	36.4
650	38.3	34.7

$$\text{VHN}_{20} = 320_f$$

BOULANGERITE: *luoghi di ritrovamento, dati fisici, morfologici e foto* (51).

REALGAR E ORPIMENTO: *dati fisici* (28); *luoghi di ritrovamento, dati fisici e morfologici* (32); *luoghi di ritrovamento, dati morfologici e paragenetici* (34); (52).

Appare opportuno un brevissimo commento per quanto riguarda i dati analitici dei solfosali.

La formula chimica per i solfosali è stata calcolata assumendo un determinato numero di atomi per cella unitaria, in accordo con le indicazioni cristallografiche accertate per le varie specie minerali. Le formule ottenute in tale maniera mostrano in tutti i casi una leggera deficienza in solfo. Tale deficienza si verifica in tutti i minerali analizzati, minerali che le indagini strutturali effettuate hanno indicato come non deficitari in solfo. Si deve pertanto riferire che l'effetto osservato sia dipendente da un piccolo errore sistematico introdotto nelle riduzioni dei dati analitici.

ALOGENURI

SELLAITE: *luogo di ritrovamento, dati paragenetici, morfologici, fisici e chimici* (41); (52).

L'unica segnalazione di questo minerale nelle geodi del marmo di Carrara è del Pelloux, che studiò un cristallo senza matrice fatto pervenire da « *appassionati cultori delle scienze naturali* » che

lo acquistarono insieme ad altri di quarzo da un ragazzo che li aveva trovati nella cava della Piastra.

Data l'eccezionalità del ritrovamento, non tanto per stabilire la natura del minerale, sulla cui identificazione nessun dubbio sussiste leggendo il lavoro di Pelloux, ma per prendere diretta visione del prezioso cristallo e per darne un'immagine fotografica che serva a farlo conoscere ad un più ampio numero di persone, siamo ricorsi alla gentilezza del Prof. Garavelli che ce lo ha fatto pervenire in studio.

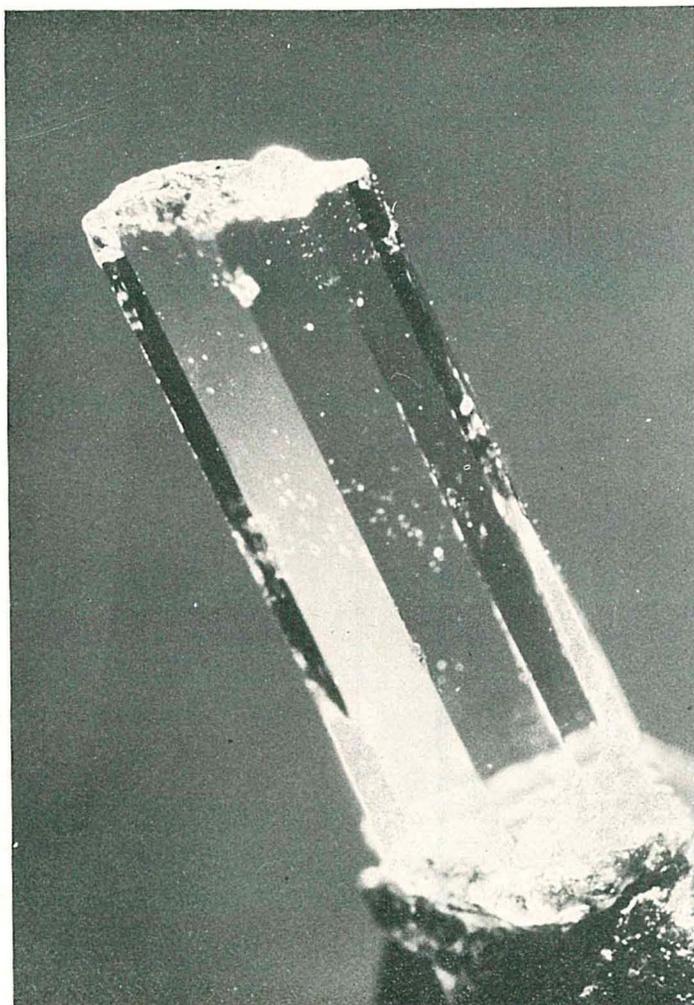


Fig. 7 - Sellaite, il cristallo descritto dal Pelloux. Cava della Piastra (20 X). Per gentile concessione del Prof. Garavelli. Collezione Museo di Mineralogia di Bari.

FLUORITE: luoghi di ritrovamento, dati fisici, paragenetici, morfologici e ipotesi sulla genesi della fluorite nelle geodi del marmo (16); luoghi di ritrovamento, dati fisici, morfologici e sequenza di cristallizzazione (24); luoghi di ritrovamento (26); dati fisici (28); luoghi di ritrovamento, dati paragenetici e fisici (32); dati morfologici, fisici, paragenetici e ipotesi sulla genesi della fluorite nelle geodi (34); luogo di ritrovamento, dati fisici e morfologici (39); (52); (53).

In questa giacitura la fluorite cristallizza normalmente in cubi incolori, raramente violacei, con spigoli di dimensioni anche centimetriche. Del tutto fuori del comune è stato il ritrovamento di un cristallo, trasparente ed incolore, con abito prismatico determinato dal prevalente sviluppo delle facce del cubo in una direzione di uno degli assi quaternari, tanto da simulare una simmetria tetragonale, Figg. 8a e b.

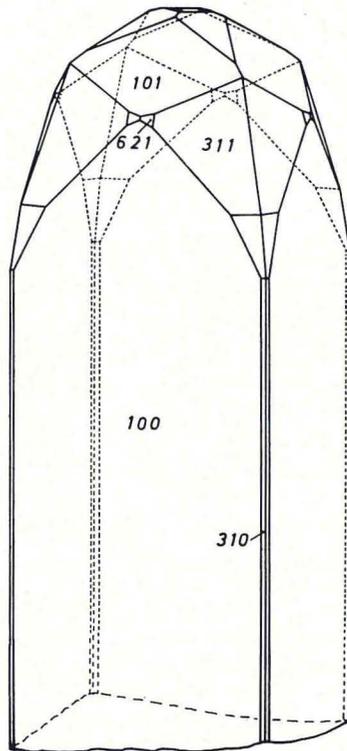


Fig. 8a - Rappresentazione di un cristallo di fluorite con facce del cubo particolarmente sviluppate in una direzione.

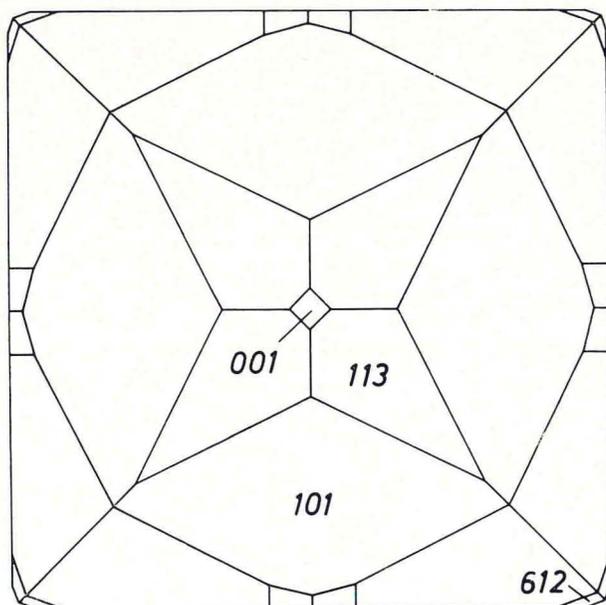


Fig. 8b - Lo stesso cristallo di fig. 8a in proiezione nel piano (001).

L'estremità del cristallo sviluppa numerose faccette che, in seguito a misure al goniometro ottico, sono risultate appartenere alle seguenti forme: $\{100\}$; $\{621\}$; $\{311\}$; $\{110\}$; a queste si deve aggiungere la $\{310\}$ le cui facce compaiono solo nella parte prismatica.

L'identificazione del cristallo in esame è basata su di un diffrattogramma di polveri.

OSSIDI

EMATITE: *dati morfologici e fisici* (32); (34); (52).

QUARZO: (1); (2); (3); (4); (5); *dati morfologici* (7); *dati morfologici* (8); (10); *ipotesi sulla genesi del quarzo nelle geodi del marmo, dati morfologici e fisici* (11); *luogo di ritrovamento* (12); *dati morfologici* (13); (14); *luogo di ritrovamento* (15); *dati morfologici e fisici* (17); *dati morfologici* (18); *dati morfologici e paragenetici* (19); *dati morfologici e fisici* (20); *dati morfologici, fisici e sequenza di cristallizzazione fra alcuni minerali* (21); *dati morfologici e fisici*

(22); (23); *dati morfologici* (25); *luoghi di ritrovamento e descrizioni sui modi con cui il quarzo si presenta nelle geodi* (26); *dati chimici* (30); *dati morfologici, fisici e luogo di ritrovamento* (32); *dati chimici* (35); *riassunto dei lavori antecedenti, dati morfologici, fisici, notizie sulle inclusioni dei cristalli di quarzo, considerazioni sul momento della deposizione del quarzo rispetto agli altri minerali delle geodi, ipotesi sulla genesi del quarzo e sulle cause della formazione delle geodi entro il marmo* (38); (43); (44).

RUTILIO: (28); (34); (52); (55).

G. D'Achiardi attribuì a rutilo « *un piccolissimo fascetto di aghetti fra loro incrociati che per la forma loro e la colorazione rossastro-grigio metallica...* ». Lo stesso campione è stato da noi recentemente riesaminato ed i cristalli prismatici allungati sono risultati di enargite; perciò la prima vera segnalazione di rutilo nelle geodi è dovuta a THEI (1977).

ANATASIO: (53).

Le cave aperte nella zona di Crestola Bassa sono caratterizzate dalla presenza di abbondante rutilo nelle geodi, testimonianza di concentrazioni in Ti nel marmo superiori a quelle che si hanno in tutte le altre cave del bacino marmifero di Carrara come d'altronde confermato dai dati di BRACCI et Al. (1978). Quindi è abbastanza logico che gli unici campioni di anatasio sinora rinvenuti provengono appunto dalle cave di Crestola Bassa.

I cristalli di anatasio si presentano con il tipico abito bipiramidale, talvolta tozzo per il notevole sviluppo del pinacoide {001} rispetto alle facce della bipiramide {111}; queste ultime sono sempre fortemente striate.

Lungo l'asse quaternario i cristalli raggiungono 1-2 mm di lunghezza, eccezionalmente 5 mm; i cristalli più piccoli sono trasparenti e di colore marrone scuro.

Associati con l'anatasio si rinvencono cristalli bianco-lattei di adularia e cristalli di dolomite. La matrice su cui sono impiantati questi minerali è una dolomia rosata o grigiastrea, a grana molto fine.

GIBBSITE: *luogo di ritrovamento* (51).

LITIOFORITE: la litioforite è stata rinvenuta nelle cave della zona di Lorano, associata a quarzo e dolomite; si presenta in globuletti

opachi di colore marrone scuro (1 mm di diametro) e consistenza terrosa, Fig. 9.

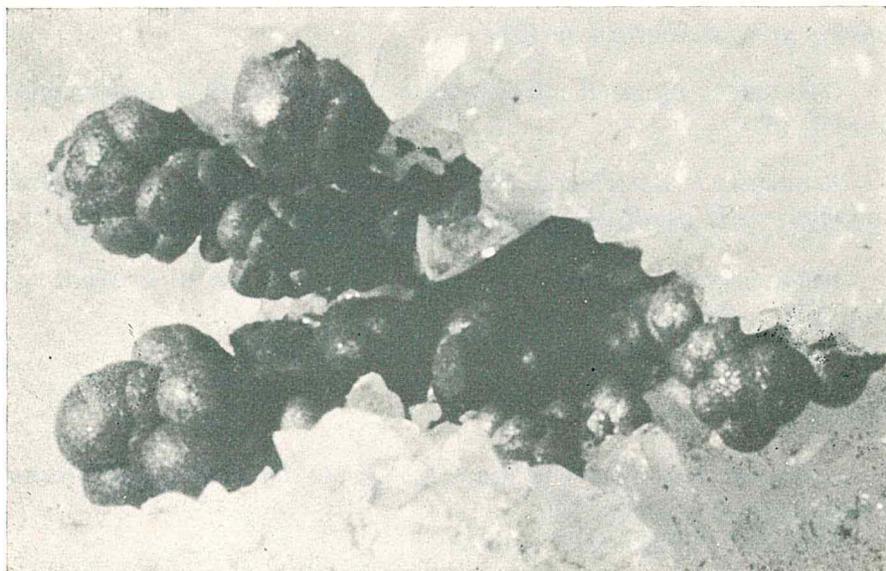


Fig. 9 - Litioforite globulare. Cava di Lorano (50 X).

Per molto tempo la litioforite non è stata considerata una specie mineralogica vera e propria, ma denominata con il nome generico di wad insieme ad altri svariati ossidi di Mn. RAMSDELL (1932) mostrò invece che questo minerale ha tutte le proprietà per essere considerato una specie mineralogica distinta. Una analisi chimica qualitativa in fluorescenza-X ha messo in evidenza nel campione di Carrara la presenza del Mn come elemento maggiore e tracce di Zn, Ni, Cu, Co, in ordine di decrescente abbondanza.

CARBONATI

CALCITE: (5); *dati morfologici e fisici* (11); *dati morfologici* (26); *dati fisici* (32); *dati fisici, chimici, morfologici e ipotesi sulla genesi della calcite nelle geodi del marmo* (33); *dati morfologici* (36); (48); (52).

DOLOMITE: *dati morfologici* (11); (12); *dati morfologici* (26); *dati paragenetici e fisici* (32); *dati fisici, chimici, morfologici, para-*

genetici e ipotesi sulla genesi della dolomite nelle geodi del marmo (33); (48); (52).

STRONZIANITE: luoghi di ritrovamento, dati paragenetici e sequenza di cristallizzazione (51).

CERUSSITE: luogo di ritrovamento e sequenza di cristallizzazione (46); (52).

AZZURRITE E MALACHITE: (26); (32); ipotesi sull'origine di questi carbonati nelle geodi del marmo (33); (52).

IDROZINCITE: luogo di ritrovamento e sequenza di cristallizzazione (46); (52).

SOLFATI

ANIDRITE: identificata in maniera incerta dal Pelloux all'interno del cristallo di sellaite (41).

Minerale dubbio nelle geodi.

CELESTINA: luogo di ritrovamento, dati paragenetici, morfologici e sequenza di cristallizzazione (46); (49); (52).

BARITE: luoghi di ritrovamento, dati paragenetici, fisici e morfologici (36); dati morfologici (39); (52).

GESSO: (11); luogo di ritrovamento (12); (26); dati morfologici, paragenetici, fisici e luoghi di ritrovamento (32); luoghi di ritrovamento, dati morfologici, paragenetici e sequenza di cristallizzazione (34); (48); (49); (52).

VANADATI

VOLBORTITE: questo raro vanadato idrato di rame è stato riconosciuto in un campione proveniente dalle cave del Calagio associato ad altri minerali secondari di rame e piombo quali mimetite, cerussite, malachite e azzurrite.

Si presenta in cristalli lamellari riuniti in rosette del diametro di 1-2 mm dal caratteristico colore verde giallastro. E' stata identificata mediante diffrattogramma di polveri a raggi X. Questa segnalazione di volbortite nelle geodi del marmo di Carrara è la seconda

per l'Italia dopo quella di GHISO e MESSIGA (1976) i quali la identificarono in campioni provenienti dalla miniera di Cassagna e dalla parte alta della val di Neva in Liguria.

ARSENIATI

MIMETITE: riconosciuta in minutissimi cristalli prismatici gialli associati a volbortite, cerussite, malachite e azzurrite in un campione proveniente dalle cave del Calagio.

SILICATI

EMIMORFITE: *luoghi di ritrovamento, dati morfologici, fisici e sequenza di cristallizzazione* (46); (52).

ADULARIA: *luoghi di ritrovamento, dati morfologici, fisici chimici e sequenza di cristallizzazione* (46).

ALBITE: (9); *dati morfologici e fisici* (11); (12); *luoghi di ritrovamento e dati fisici* (26); (28); *dati morfologici e chimici* (29); *luoghi di ritrovamento, dati fisici e morfologici* (32); *dati morfologici, chimici e fisici* (37); *dati morfologici e sequenza di cristallizzazione* (46); (52).

SEQUENZA DI CRISTALLIZZAZIONE E DISTRIBUZIONE DEI MINERALI

Allo scopo di stabilire l'ordine con cui i vari minerali hanno cristallizzato nelle geodi, sono stati osservati numerosi campioni provenienti dal Museo di Mineralogia dell'Università di Pisa e da collezioni private.

Nonostante l'elevato numero di campioni esaminati non è stato possibile stabilire una sequenza di cristallizzazione fra le diverse specie mineralogiche. Questo è dovuto al fatto che la disponibilità di spazio in cui i cristalli hanno potuto crescere è enorme in rapporto alle modeste dimensioni ed al numero dei minerali. Tuttavia si sono potute riconoscere alcune regole di sequenza fra coppie di minerali (tab. 1).

Dalla osservazione della tab. 1 si deducono alcune caratteristiche generali: in generale nessun rapporto è stato osservato tra solfuri e solfosali con quarzo, albite, gesso; sembra comunque che i solfosali abbiano cristallizzato dopo i solfuri; i solfati e la dolomite hanno invece cristallizzato per ultimi.

Dallo studio dei numerosi campioni provenienti dalle cave del bacino marmifero di Carrara ci è stato possibile individuare la distribuzione dei minerali, cioè riconoscere per ciascuna cava le specie mineralogiche che vi si trovano con maggiore frequenza (tab. 2).

Prendendo in considerazione i singoli ritrovamenti senza tener conto della loro frequenza, risulta invece che ciascuna specie mineralogica può essere rinvenuta in ogni cava, ad eccezione del rutilo e dell'anatasio rinvenuti soltanto nelle cave di Crestola Bassa e di Gioia. Il fatto che un minerale si possa trovare praticamente in qualsiasi cava, ma con maggior frequenza in una zona ben precisa (il quarzo, ad esempio, è molto abbondante nelle cave di Lorano e i solfuri in quelle di Fantiscritti e Colonnata), indica che le condizioni di cristallizzazione sono state pressoché le stesse per tutto il marmo della zona di Carrara, ma con locali concentrazioni relative di determinati elementi.

TAB. 1 - Sequenze di cristallizzazione tra coppie di minerali; l'ordine di deposizione va, per ciascuna coppia, da sinistra a destra.

Blenda-antimonite	Colusite-wurtzite
Blenda-wurtzite	Quarzo-fluorite
Blenda-enargite	Quarzo-albite
Blenda-jordanite	Quarzo-dolomite
Blenda-colusite	Quarzo-gesso
Blenda-emimorfite	Albite-adularia
Blenda-idrozincite	Albite-celestina
Blenda-dolomite	Albite-stronzianite
Blenda-gesso	Fluorite-blenda
Pirite-wurtzite	Anatasio-dolomite
Pirite-galena « esagonale »	Gesso-zolfo
Galena-bournonite	Zolfo-gesso
Galena-cerussite	Dolomite-gesso
Famatinite-zinckenite	Adularia-dolomite

TAB. 2 - Distribuzione dei minerali più frequenti in alcune delle cave del territorio di Carrara.

Cava	Minerali
Crestola Bassa	adularia, rutilo, anatasio, dolomite, pirite, fluorite viola,
La Piastra	quarzo, fluorite, pirite, albite, zolfo, gesso.
Battaglino	gesso, fluorite, quarzo, enargite, stronzianite.

Colle Stretto	pirite, quarzo, fluorite, enargite.
Ravaccione	fluorite, in genere pochi minerali.
Polvaccio	quarzo, fluorite, pirite, albite, zolfo, gesso.
Bicchieri	quarzo, dolomite, gesso, zolfo, albite, blenda.
La Facciata	quarzo, dolomite, gesso, zolfo, albite, fluorite, colusite, wurtzite, galena.
Fossa degli Angeli	quarzo, dolomite, gesso, zolfo, albite, blenda, fluorite, colusite, celestina, barite.
Lorano	quarzo, dolomite, gesso, zolfo, albite, celestina, stronzianite, blenda, fluorite, colusite, jordanite, geocronite.
Pradetto	albite, quarzo, blenda.
Galleria di Fantiscritti	jordanite, geocronite, seligmannite-bournonite, blenda, gesso, solfuri in genere.
Lucchetti	zolfo, gesso, blenda, albite-adularia.
Montecatini	blenda, pirite, seligmannite-bournonite, jordanite, geocronite, galena.
La Tagliata	gesso, pirite, galena, fluorite, idrozincite, blenda, jordanite, geocronite.
Tecchia	fluorite, pirite, blenda, galena.
Carbonera	malachite, azzurrite, fluorite.
Campanili	fluorite viola, blenda, gesso.
Artana	quarzo, albite, pirite.
Calagio	enargite, pirite, blenda, fluorite viola, solfuri in genere.
Gioia	malachite, azzurrite, adularia, fluorite viola.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Prof. M. Franzini per i preziosi suggerimenti dati nella stesura del manoscritto e i Sigg. F. Granai, G. Bianchi e A. Salini che, offrendo numerosi campioni, hanno facilitato la realizzazione di questo lavoro.

PUBBLICAZIONI NELLE QUALI COMPAIONO NOTIZIE ORIGINALI
SUI MINERALI DELLE GEODI

- (1) - DEL RICCIO A. (1597) - Trattato delle pietre.
- (2) - ALDOBRANDI U. (1648) - *Museum Metallicum*. Bologna.
- (3) - TARGIONI G. (1768-69) - Relazione di alcuni viaggi fatti in diverse parti della Toscana. Firenze.
- (4) - SPALLANZANI L. (1784) - Due lettere a Carlo Bonnet sul Golfo della Spezia e sull'Alpe Apuana di Massa Carrara. *Mem. Soc. Quaranta*, Modena.
- (5) - REPETTI E. (1820) - Cenni sopra l'Alpe Apuana e i marmi di Carrara. Firenze.
- (6) - REPETTI E. (1833) - Dizionario geografico e storico della Toscana. Firenze.
- (7) - ROSE G. (1844) - Ueber das Krystallisations-System des Quarzes. *Abh. Ak. d. Wiss.* Berlin, 217-274.
- (8) - DES CLOIZEAUX A. (1858) - Memoire sur la cristallisation et la structure interieure du quartz. *Mém. Ac. d. Sc.*, Tome 15, sep. 86, Paris.

- (9) - RATH VON G. (1867) - Ueber der Meneghinit von der Grube Bottino in Toscana. *Ann. der Physik und Chemie*, **82**, p. 372, Leipzig.
- (10) - SCHARFF (1868) - In Hintze C. (1915) - Handbuch der Mineralogie I. Bd., 9 Lief., pag. 1396. Leipzig.
- (11) - D'ACHIARDI A. (1872-73) - Mineralogia della Toscana. Vol. I e II. ed. Nistri, Pisa.
- (12) - JERVIS G. (1874) - I tesori sotterranei dell'Italia. Vol. II. ed. Loescher, Torino.
- (13) - GROTH P. (1878) - Die Mineralien sammlung der Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg. Strassburg.
- (14) - SCHENK (1879) in Aloisi P. (1909) - Il quarzo dei marmi di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **25**, 87-125.
- (15) - ZACCAGNA D. (1881) - Una escursione nella regione marmifera del Carrarese. *Boll. R. Com. Geol. Ital.*, Ser. II, **2**, 476-501.
- (16) - BUSATTI L. (1884) - Fluorite dell'Isola del Giglio e di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **6**, 12-25.
- (17) - KOLENKO VON B. (1884) - Die pyroelektricität des Quarzes in Bezug auf sein krystallografisches System. *Groth's Zeitsch. f. Kryst. u. Min.*, **9**, p. 1, Leipzig.
- (18) - RATH VOM G. (1885) - Mineralogische mittheilungen. *Groth's Zeitsch. f. Kryst. u. Min.*, **10**, p. 485, Leipzig.
- (19) - FOULLON VON H. (1885) - Quarze aus Carrara. *Verhand. d. K.K. Geol. Reichsanst.* Wien.
- (20) - MOLENGRAFF G. A. F. (1888) - Studien uber Quarz. I. Ueber natürliche und Künstliche Aetzerscheinungen am Quarz. *Groth's Zeitsch. f. Kryst. u. Min.*, **14**, 173-201, Leipzig.
- (21) - MOLENGRAFF G. A. F. (1890) - Studien am Quarz. II. *Groth's Zeitsch. f. Kryst. u. Min.*, **17**, 137-176, Leipzig.
- (22) - BOMBICCI L. (1892) - Sulla coesistenza delle due inverse plagiedrie sopra una faccia di un cristallo di Quarzo di Carrara, e sulle spirali di Airy presentate da una sezione ottica dello stesso cristallo e di altri. *Mem. R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna*, ser. V. Tomo II, 721-729, Bologna.
- (23) - BOMBICCI L. (1892) - Sulle modificazioni degli spigoli verticali nei prismi esagoni di Quarzo di Carrara, e su quelle che strutturalmente vi corrispondono nei cristalli di altre specie minerali. *Mem. R. Acc. delle Sc. dell'Ist. di Bologna*, ser. V. Tomo II, 747-761, Bologna.
- (24) - SILVESTRI A. (1894) - Sulla fluorite di Carrara. *Acc. Gioenia Sc. Nat. Boll. Mens.*, **32**, Catania.
- (25) - TSCHERMAK G. (1894) - Ueber gewundene Bergkrystalle. *Denksch. d. Math. Naturw. Class. d. K.K. Ak. d. Wiss.*, **61**, Wien.
- (26) - GIAMPAOLI A. (1897) - I marmi di Carrara. Pisa, 40 pp.
- (27) - D'ACHIARDI G. (1897) - Note di mineralogia toscana. III. Geminato di pirite di Carrara. *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **10**, 214.
- (28) - D'ACHIARDI G. (1899) - Minerali dei marmi di Carrara. (Nota preventiva). *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **11**, 160-163.
- (29) - VIOLA C. (1899) - Sopra alcuni minerali italiani. *Rend. Acc. dei Lincei*, **8**, 535-542.
- (30) - SPEZIA G. (1900) - Contribuzioni di geologia chimica. Solubilità del quarzo nelle soluzioni di silicato sodico. *Atti R. Acc. Sc. di Torino*, **35**, 750-761.
- (31) - MANASSE E. (1904) - Zolfo del marmo di Carrara. *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **14**, 110-114.
- (32) - GIAMPAOLI A. (1905) - I minerali accessori dei marmi di Carrara. Carrara.

- (33) - D'ACHIARDI G. (1905) - I minerali dei marmi di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **21**, 47-57.
- (34) - D'ACHIARDI G. (1905) - I minerali dei marmi di Carrara. Parte II. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **21**, 236-264.
- (35) - SPEZIA G. (1905) - Contribuzioni di geologia chimica. La pressione è chimicamente inattiva nella solubilità e ricostituzione del quarzo. *Atti R. Acc. Sc. di Torino*, **40**, 254-262.
- (36) - D'ACHIARDI G. (1906) - I minerali dei marmi di Carrara. (Aggiunte alle parti I e II). *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **15**, 47-48.
- (37) - D'ACHIARDI G. (1906) - I minerali dei marmi di Carrara. Parte III. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **22**, 94-105.
- (38) - ALOISI P. (1909) - Il quarzo dei marmi di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **25**, 87-125.
- (39) - D'ACHIARDI G. (1911) - Minerali dei marmi di Carrara. *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **20**, 54-58.
- (40) - D'ACHIARDI G. (1911) - Minerali dei marmi di Carrara. Minerale di rame. *Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.*, **20**, 77-78.
- (41) - PELLOUX A. (1919) - La sellaite del marmo di Carrara. *Rend. R. Acc. dei Lincei*, **28**, serie 5, 2° sem., fasc. 9°, 284-287.
- (42) - BOERIS G. (1923-24) - Pirite del marmo di Carrara. *Rend. Sess. Acc. Sc. di Bologna*, **18**, 133-138.
- (43) - KALB G. (1935) - Bergkristalle von Carrara, in Beiträge zur Kristallmorphologie des Quarzes. *Zeitsch. Krist.*, **90**, 163-185.
- (44) - TONANI F. (1955) - Morfologia fine di cristalli di quarzo delle Alpi Apuane. *Rend. Soc. Min.*, **11**, 288-315.
- (45) - DELL'ANNA L., QUAGLIARELLA F. (1967) - Jordanite nel marmo di Carrara. *Per. Min.*, **36**, 245-258.
- (46) - ORLANDI P. (1974) - Note di mineralogia toscana 2 - Minerali delle geodi dei marmi di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **81**, 167-173.
- (47) - ORLANDI P. (1974) - Note di mineralogia toscana 3 - Solfuri e solfosali delle geodi dei marmi di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **81**, 178-184.
- (48) - CORTECCI G., ORLANDI P. (1975) - Oxygen and carbon isotopic composition of gypsum-calcite-dolomite crystals and metamorphic marble assemblages. *Chem. Geol.*, **15**, 309-314.
- (49) - CORTECCI G., ORLANDI P. (1975) - Analisi isotopica di minerali solfatici associati a zolfo, solfuri e calcare. *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **31**, 379-398.
- (50) - LEONI L., ORLANDI P. (1975) - Le blende dei marmi di Carrara (Alpi Apuane). *Rend. Soc. It. Min. Petr.*, **31**, 65-71.
- (51) - ORLANDI P., BIANCHI G. (1976) - Nota di mineralogia toscana. I minerali delle geodi dei marmi di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **83**, 220-229.
- (52) - THEY A. (1977) - Guida ai minerali del marmo di Carrara e Massa. Cantucci. Bologna.
- (53) - DALENA D. (1978) - I minerali nelle geodi della formazione marmifera apuana. *Tesi di laurea, Fac. Sc. Mat. Fis. e Nat.*, Università di Pisa.
- (54) - BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. (1978) - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **85**, 243-251.
- (55) - DEL TREDICI C. (1978) - Il rutile nei marmi di Carrara. *Riv. Mineral. It.*, **9** (2), 31-32.

OPERE GENERALI CITATE

- BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. (1978) - I geodi del marmo di Carrara. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem.*, **85**, 221-241.
- BIRNIE R. W., BURNHAM C. W. (1976) - The crystal structure and extent of solid solution of geocronite. *Am. Min.*, **61**, 963-970.
- CAROBBI G., RODOLICO F. (1976) - I minerali della Toscana. Leo S. Olschki edit., Firenze.
- COLBY J. W. (1968) - Qualitative microprobe analysis of thin insulating films. *Adv. X-Ray Anal.*, **11**, 287-305. Vedere anche: Magic 4. A Computer Program for Quantitative Electron Microprobe Analysis. Bell Telephone Labs., Allentown, Pa. (1972).
- D'ACHIARDI A. (1872-1873) - Mineralogia della Toscana. Vol. I e II. Pisa.
- DANGEL P. N., WUENSCH B. J. (1970) - The crystallography of colusite. *Am. Min.*, **55**, 1787-1791.
- DEL RICCIO A. (1597) - Trattato delle pietre.
- GHISO G., MESSIGA B. (1976) - Volborthite in Liguria, Northern Italy. *Min. Mag.*, **40**, 794-796.
- PELLOUX A. (1920) - Minerali della regione marmifera carrarese. *Mem. Soc. Lunigian. Sc.*, **1**, 96-103.
- PORTHEINE J. C., NOVACKY W. (1975) - Refinement of the crystal structure of zinckenite, $Pb_6Sb_{14}S_{27}$. *Zeit. fur Krist.*, **141**, 79-96.
- RAMSDELL L. S. (1932) - An X-Ray study of psilomelane and wad. *Am. Min.*, **17**, 143-149.
- STRUNZ H. (1978) - Mineralogische tabellen. Akademische verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.

(ms. pres. il 3 luglio 1980; ult. bozze il 15 novembre 1980)