P. ORLANDI (* **), Y. MOËLO (***), C. BIAGIONI (*)

JAMESONITE DELLE MINIERE DI FORNOVOLASCO (VERGEMOLI, LUCCA): PRIMO RITROVAMENTO SULLE ALPI APUANE

Riassunto - Viene descritto il ritrovamento di jamesonite nelle miniere di pirite e magnetite di Fornovolasco (Vergemoli, Lucca). La jamesonite era già stata ripetutamente segnalata in passato nelle mineralizzazioni delle Alpi Apuane ma gli studi successivi hanno consentito di identificare correttamente tali campioni con la boulangerite. L'identificazione della jamesonite a Fornovolasco rappresenta quindi la prima segnalazione di questo solfosale sulle Alpi Apuane.

Parole chiave - Jamesonite, plumosite, boulangerite, Fornovolasco, Alpi Apuane.

Abstract - Jamesonite from Fornovolasco mines: first finding on Apuan Alps. We describe the finding of jamesonite in pyrite-magnetite mines of Fornovolasco (Vergemoli, Lucca). Jamesonite had been identified in the past in Apuan Alps mineralizations but successive studies showed that samples were actually boulangerite. The identification of jamesonite by XRPD and EPMA at Fornovolasco is the first finding of this sulphosalt in Apuan Alps.

Key words - Jamesonite, plumosite, boulangerite, Fornovolasco, Apuan Alps.

INTRODUZIONE

Nella regione apuana sono stati coltivati fino alla fine degli anni Ottanta del Novecento alcuni depositi a barite, pirite ed ossidi di ferro ubicati nelle formazioni del Complesso Metamorfico Apuano (Fig. 1). I principali giacimenti furono lavorati nelle miniere del Pollone, Monte Arsiccio, Canale della Radice, Buca della Vena e Fornovolasco. Le conoscenze mineralogiche riguardanti questi siti sono ancora lacunose, eccezion fatta per le miniere del Pollone e di Buca della Vena, per le quali sono stati effettuati numerosi studi in virtù della rarità di alcune specie rinvenute; in particolare la miniera di Buca della Vena è località tipo di nove specie differenti, molte delle quali ancora esclusive di questo piccolo deposito di barite, pirite ed ossidi di ferro. Questo dato ci ha spinto a focalizzare la nostra attenzione anche sugli altri siti di questo tipo, non ancora adeguatamente studiati da un punto di vista mineralogico. A partire dal 2004, per verificare le segnalazioni di galena e solfosali di piombo in vene quarzose da parte di De Stefani (1889) e plumosite da parte di Bonini (1999), è stata effettuata una accurata campionatura ed esplorazione dell'area mineraria di Fornovolasco, rinvenendo numerose specie, alcune delle quali molto rare in natura, e, per la prima volta sulle Alpi Apuane, la jamesonite, solfosale di piombo, ferro ed antimonio.

INQUADRAMENTO GEOLOGICO

Nell'area di Fornovolasco affiorano rocce appartenenti alla Successione Toscana Metamorfica. Sul fondo della valle della Turrite di Gallicano affiora la formazione dello Pseudomacigno, metarenaria oligocenica metamorfosata in facies scisti verdi. Al di sopra di questa formazione, appartenente all'Unità Autoctono Auctt., giace una sequenza filladico-quarzitica, nota con il nome formazionale di Scisti di Fornovolasco, attribuita all'Unità Fornovolasco-Panie (Ciarapica et al., 1985). Quest'ultima è ritenuta da alcuni autori non una vera unità tettonica distinta dall'Autoctono ma semplicemente una sua sotto-unità (Carmignani et al., 1993). L'età e il significato paleogeografico degli Scisti di Fornovolasco sono tuttora oggetto di dibattito. Nardi (1961) attribuiva a queste rocce, da lui indicate come «Scisti sericitici, microanageniti e anageniti grossolane», un'età triassica; Carmignani et al. (1976) le ritenevano altresì paleozoiche, sulla base della presenza di una scistosità relitta, ercinica, su cui sono sovrapposte le scistosità alpine. Anche Orberger (1985) ne supponeva un'età paleozoica, in particolare siluriana. Ciarapica et al. (1985) descrivono la formazione degli Scisti di Fornovolasco come costituita da una parte basale composta da miloniti quarzitiche, quarziti e filladi quarzitiche, di probabile età paleozoica, e una parte superiore di natura silicoclastica con locali intercalazioni di micascisti carbonatici e dolomie («Calcare metallifero» di Zaccagna, 1932), nelle quali Ciarapica & Zaninetti (1983) hanno individuato una microfauna ladinico-carnica. Pandeli et al. (2004) hanno condotto un nuovo rilevamento geologico dell'area e forniscono una nuova interpretazione stratigrafica della successione; gli Scisti di Fornovolasco sono costituiti da metarenarie e metasiltiti con locali intercalazioni di filladi quarzitiche; all'interno della formazione sono presenti lenti di una roccia massiva, porfiroide, ricca in tormalina, già descritta da Bonatti (1933), e mostrante tessiture magmatiche. La tormalina forma aggregati sferoidali all'interno della roccia porfirica ma è presente anche in vene post-D₁, deformate dalla fase D₂ (Pandeli et al., 2004). Il contatto con il «Calcare metallifero» è di natura tettonica, come evidenziato

^(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, via Santa Maria 53, 56126 Pisa.

^(**) CNR - IGGI, Pisa.

^(***) Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3, Francia.



Fig. 1 - Ubicazione delle principali mineralizzazioni a barite, pirite e ossidi di ferro della regione apuana.

dall'interposizione di scaglie di Pseudomacigno. Queste rocce dolomitiche, cartografate da Pandeli *et al.* (2004) con il nome formazionale di «Grezzone metallifero», non sono fossilifere benché Ciarapica & Zaninetti (1983) le correlino con un livello dolomitico contenente una fauna a foraminiferi triassici affioranti presso la località Tinello. Pandeli *et al.* (2004) hanno tuttavia osservato la differente posizione stratigrafica di quelli che indicano come «*Tinello metacarbonates*» rispetto al «Grezzone metallifero»; difatti i primi sono interposti fra i livelli anagenitici del «Verrucano» e la formazione dei Grezzoni e pertanto possono essere considerati una particolare litofacies della formazione di Vinca. Gli Scisti di Fornovolasco sono quindi costituiti da tre unità principali: Scisti di Fornovolasco *s.s.* (correlabili con le Filladi inferiori e i Porfiroidi e scisti porfirici dell'Unità Autoctono *Auctt.*), «Grezzone metallifero» e «Verrucano». Il contatto fra queste tre unità è generalmente più o meno tettonizzato.

Le mineralizzazioni a magnetite \pm pirite \pm sfalerite \pm pirrotina \pm idrossidi di ferro di Fornovolasco sono ubicate al letto del «Grezzone metallifero», interessando localmente anche la porzione sommitale degli Scisti di Fornovolasco *s.s.* Le mineralizzazioni assumono particolare importanza nell'area della Cava del Ferro, non lontano dalla località Trimpello. La coltivazione dei depositi ferriferi di Fornovolasco data almeno al XIII secolo (Bonini & Biagioni, 2007) e si è protratta, con alterne vicende, fino al secondo dopoguerra. L'esplorazione e il campionamento delle miniere di Fornovolasco ha consentito di individuare alcune aree di particolare interesse mineralogico; esse sono situate nel cantiere Cava del Ferro, sviluppato fra le quote 740 (affioramento a giorno delle masse di magnetite e pirite) e quota 675 (ribasso ing. Cortese).

LA JAMESONITE DI FORNOVOLASCO

Giaciture, morfologia e associazioni mineralogiche A Fornovolasco la jamesonite è stata individuata in due distinte giaciture: vene dolomitiche e vene quarzosofeldspatiche.

Le vene dolomitiche sono sviluppate all'interno di rocce carbonatiche nere, in prossimità dei corpi minerari a magnetite e pirite (Fig. 2); sono legate a zone di taglio fragile-duttile che hanno interessato parzialmente anche le lenti di magnetite. In quest'ultimo caso la dolomite è sostituita da carbonati ferriferi. La jamesonite compare in cristalli aciculari molto esili o in individui prismatici, striati secondo l'allungamento, lunghi fino a 6-7 mm; raramente sono stati osservati aggregati raggiati di cristalli aciculari (Fig. 3). Il colore è grigio-nero, con viva lucentezza metallica. In alcuni campioni sono state osservate iridescenze superficiali dorate o bluastre, riconducibili ad una sottilissima patina di alterazione superficiale. In questa giacitura la jamesonite è sempre associata a cristalli romboedrici incolori di dolomite, nei quali è spesso inclusa; più raramente la si trova in paragenesi con quarzo, carbonati ferriferi, sfalerite e pirite. Dall'alterazione della jamesonite si sono originati una serie di fasi fra le quali ricordiamo la bindheimite, frequente in pseudomorfosi terrose di colore giallo.

Le vene quarzoso-feldspatiche sono incassate nelle rocce filladico-quarzitiche nelle quali è stato tracciato il ribasso ing. Cortese (livello 675); l'associazione mineralogica di queste vene risulta abbastanza omogenea ed è rappresentata da quarzo + feldspato potassico + albite + «clorite» + carbonati \pm anatasio \pm rutilo \pm ilmenite. Le vene contenenti solfosali aciculari di piombo sono legate esclusivamente alla presenza di rocce filladiche contenenti livelletti millimetrici di tormalinolite. La jamesonite è rara in questa giacitura e forma esilissimi cristalli aciculari neri, lunghi fino a 1 mm, talvolta superficialmente alterati in prodotti ocracei gialli (bindheimite?). Si associa a quarzo, feldspato potassico («adularia»), «clorite», carbonati ferriferi, sfalerite, calcopirite, meneghinite, boulangerite, jaskolskiite, anatasio, rutilo ed ilmenite.

Dati diffrattometrici e minerochimici

L'identificazione della jamesonite di Fornovolasco è stata possibile attraverso analisi diffrattometriche a raggi X con camera Gandolfi da 114,6 mm e radiazione CuK α (Tab. 1) e analisi chimiche quantitative con microsonda elettronica Cameca SX 50 (BRGM-CNRS, Università di Orléans, Francia) (Tab. 2).

I parametri di cella della jamesonite di Fornovolasco, raffinati sulla base del diffrattogramma di polveri di Tabella 1 con il programma CELREF (Laugier & Bochu, 1999) sono a = 15,566(14), b = 18,985(12), c= 4,026(2) Å, $\beta = 91,86(10)$.

La formula cristallochimica, ricalcolata sulla base della media dei 13 punti analisi condotti, assumendo (S + Cl + Se) = 14 *apfu* (atomi per unità formula), è $Fe_{0.95}Pb_{4.07}$ Sb_{6.04}(S_{13.97}Cl_{0.02}Se_{0.01})_{Σ =14.00}.

JAMESONITE, BOULANGERITE E MENEGHINITE DELLE Alpi Apuane

Sin dal XIX secolo l'attenzione del mondo scientifico per le mineralizzazioni apuane è stata legata agli stupendi campioni di solfuri e solfosali provenienti dalle miniere dell'Alta Versilia, in particolare dalle gallerie della miniera del Bottino di Seravezza (Orlandi *et al.*, 2002). A partire dagli anni Ottanta del Novecento si è aggiunta una ricca serie di solfosali aciculari di Pb, alcuni dei quali unici al mondo, provenienti dalle cavità



Fig. 2 - Vene di dolomite incassate nelle rocce carbonatiche del livello 720 della miniera di Fornovolasco, con masserelle nere di cristalli aciculari di jamesonite. Le vene hanno potenza massima di circa 1 cm.



Fig. 3 - Cristalli aciculari di jamesonite lunghi fino a 5 mm. Livello 720, miniera di Fornovolasco.

| | | PDF 13-461 | L | |
|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------|
| I _{meas.} | d _{meas.} | d _{tab.} | I _{tab.} | hkl |
| W | 9,58 | 9,47 | 8 | 020 |
| W | 8,15 | 8,09 | 14 | 120 |
| vw | 6,03 | 6,01 | 12 | 220 |
| _ | - | 5,87 | 8 | -130 |
| vw | 5,07 | 5,03 | 6 | 310 |
| mw | 4,09 | 4,06 | 25 | 240 |
| W | 3,928 | 3,90 | 16 | 400 |
| mw | 3,850 | 3,82 | 30 | 410 |
| W | 3,718 | 3,70 | 35 | 150 |
| W | 3,608 | - | - | - |
| - | _ | 3,51 | 12 | 340 |
| VS | 3,453 | 3,43 | 100 | -250 |
| W | 3,346 | 3,33 | 10 | 430 |
| _ | | 3.20 | 12 | -311 |
| mw | 3.178 | 3.14 | 12 | -231 |
| _ | | 3.11 | 14 | 160 |
| m | 3 105 | 3.08 | 30 | 041 |
| - | - | 3.01 | 10 | 141 |
| W | 2.968 | 2.94 | 16 | -260 |
| s | 2 832 | 2 813 | 35 | 331 |
| | 2,032 | 2,013 | 35 | 151 |
| - | 2,135 | 2,714 | 16 | -341 |
| W | 2 644 | 2,675 | 12 | 421 |
| w | 2,044 | 2,050 | 12 | 721 |
| mw | 2,402 | 2 361 | 8 | 261 |
| m | 2,375 | 2,301 | 12 | 640 |
| m | 2,505 | 2,290 | 12 | 171 |
| mw | 2,251 | 2,230 | 12 | -1/1 |
| mu | 2,192 | 2 100 | - 6 | 720 |
| niw | 2,125 | 2,109 | 12 | -730 |
| 5 | 2,000 | 2,047 | 12 | 181 |
| | 1.055 | 1.042 | 0 | 721 |
| mw | 1,933 | 1,942 | 0 | -721 |
| mw | 1,921 | 1,909 | 10 | -132 |
| mw | 1,907 | 1,894 | 10 | 101 |
| inw | 1,874 | 1,85/ | 10 | 191 |
| S | 1,842 | 1,820 | 12 | -481 |
| W | 1,771 | 1,756 | 8 | -751 |
| m | 1,728 | 1,/16 | 10 | -831 |
| mw | 1,528 | 1,516 | 6 | -510 |

dei marmi (Orlandi, 2007) e dalla miniera di Buca della Vena (Orlandi, 2003).

La caratterizzazione cristallochimica dei solfosali risulta ancora oggi estremamente difficoltosa a causa della loro complessità chimica e strutturale; inoltre la presenza di concrescimenti fra fasi diverse e la difficoltà nel reperire cristalli singoli (a causa della frequente geminazione caratterizzante questi minerali) rappresentano ostacoli a volte difficilmente superabili nello studio di questo gruppo di composti. La struttura di molti solfosali (ad esempio jamesonite e meneghinite) è stabilizzata dalla presenza di elementi chimici minori (rispettivamente Fe e Cu); tali elementi, essenziali per la cristallizzazione di queste specie, erano invece ritenuti impurezze dai mineralogisti ottocenteschi. La determinazione delle differenti specie si basava su studi di cristallografia morfologica, non sempre eseguibile sui cristalli aciculari dei solfosali, e sulle analisi chimiche per via umida; da ciò segue la confusione esistente riguardo a questo gruppo di minerali. Soltanto la scoperta della diffrazione dei raggi X da parte dei reticoli cristallini e il suo utilizzo come mezzo routinario negli studi di mineralogia, unito all'affinamento delle tecniche di analisi chimica, eseguite non più per via umida, ma attraverso tecniche spettroscopiche, ha consentito di ottenere un quadro sufficientemente chiaro di questo gruppo di composti. A scopo esemplificativo, in Tabella 3 sono riportate le formule attribuite da D'Achiardi (1872/73) ad alcuni solfosali segnalati, all'epoca, nella miniera del Bottino; esse vengono raffrontate con quelle oggi accettate (Möelo et al., 2008).

Jamesonite sulle Alpi Apuane: storia delle segnalazioni e dei discrediti

D'Achiardi (1872/73), nella sua *Mineralogia della Toscana*, riportava le analisi eseguite da Bechi (1852) su vari minerali provenienti dalla miniera del Bottino; fra di essi venivano identificati, sulla base delle analisi chimiche, la jamesonite, la boulangerite e la meneghinite. Per la verità Bechi (1852) attribuiva alcune analisi anche alla eteromorfite, specie oggi valida ma all'epoca ritenuta identica alla jamesonite, come argomentato da D'Achiardi (1872/73).

Questo autore così descrive la jamesonite: «L'Jamesonite del Bottino si presenta in cristalli aciculari e capillari aggruppati in fasci, quasi ciocche di capelli o mazzi di aghi e osservati al microscopio ci appariscono tanto gli uni che gli altri in forma di prismi estremamente lunghi sovrapponentisi ed intralciantisi fra di loro, e quando siano esilissimi e fitti spesso formano come una specie di feltro. Colore grigio-piombo-azzurrognolo come nella Bulangerite, nella Meneghinite e nella Stibina [...] Trovasi nel filone quarzoso-metallifero del Bottino insieme a Quarzo, Calcite, Dolomite, Siderose, Albite, Ripidolite, Blenda, Galena, Calcopirite ec. e fra i vari minerali che l'avviluppano mi piace notare singolarmente la Meneghinite, dalla quale se non fossero le analisi sopra allegate io non saprei proprio distinguerla, tanto più che nei cristalli aciculari e meno ancora nei capillari mi è stato impossibile determinare forma o sistema di cristallizzazione. Io credo anzi che il più delle volte si tratti di Meneghinite». Tuttavia,

| Tab. 2 - Analisi chimica in microsonda della jamesonite di Fornovolasco (n = 13). Condizioni operative: 20 KV, 20 nA. | | | | | | | |
|---|--------|-------------------|------|----------------|--|--|--|
| | Wt % | Range Stand. Dev. | | Probe Standard | | | |
| Fe | 2,54 | 2,47-2,67 | 0,07 | Pirite | | | |
| Рb | 40,62 | 40,38-40,92 | 0,15 | Galena | | | |
| Sb | 35,39 | 35,10-35,82 | 0,22 | Stibnite | | | |
| Ві | 0,04 | 0,00-0,15 | 0,05 | Bismuto | | | |
| S | 21,56 | 21,27-21,83 | 0,15 | Pirite | | | |
| Se | 0,02 | 0,00-0,08 | 0,03 | Selenio | | | |
| Cl | 0,04 | 0,026-0,055 | 0,01 | Piromorfite | | | |
| Total | 100,21 | 99,80-100,48 | 0,22 | | | | |

| Tab. 3 - Formule chimiche di solfosali riportate in D'Achiardi (1872/73) ed in Möelo <i>et al.</i> , 2008. | | | | | | | |
|--|---------------------|--|--|--|--|--|--|
| | Möelo et al. (2008) | | | | | | |
| Boulangerite | $Pb_3Sb_2S_6$ | $Pb_5Sb_4S_{11}$ | | | | | |
| Eteromorfite | $Pb_2Sb_2S_5$ | $Pb_7Sb_8S_{19}\\$ | | | | | |
| Jamesonite | $Pb_2Sb_2S_5$ | FePb ₄ Sb ₆ S ₁₄ | | | | | |
| Meneghinite | $Pb_4Sb_2S_7$ | CuPb ₁₃ Sb ₇ S ₂₄ | | | | | |

il dubbio di D'Achiardi (1872/73) veniva fugato dalle analisi chimiche eseguite dal Bechi; continuava infatti il mineralogista pisano: «Comunque sia poiché quelle analisi sono state fatte sul minerale di questa miniera [...] così io non ho alcuna ragione per negare che ve ne siano anche di Jamesonite».

Oltre che al Bottino la jamesonite è stata segnalata anche nelle miniere dell'Argentiera di S. Anna (D'Achiardi, 1872/73). Pelloux (1922), nella sua celebre monografia sulle miniere del Bottino e della Valdicastello, aggiunge che la jamesonite compare anche a Gallena e nelle miniere della Valdicastello; tale affermazione, priva di qualsiasi dato analitico sperimentale che la suffragasse, sembra basarsi esclusivamente sulla somiglianza macroscopica dei campioni aciculari con quelli provenienti dal Bottino che, come accennato, non risulterà jamesonite ma bensì boulangerite.

Garavelli (1957) intraprese uno studio finalizzato alla conoscenza di quei solfosali di Pb e Sb noti sotto la denominazione di *plumosite*; tale termine, introdotto da Haidinger (1845), indica quei solfosali che si presentano in masse feltrate di individui aciculari sottili benché secondo alcuni autori (ad esempio Doelter, 1926) tale nome andrebbe attribuito ad una vera e propria specie con formula Pb₂Sb₂S₅. Sottoponendo ad analisi chimiche e roentgenografiche alcuni campioni di *plumosite* della miniera del Bottino, sino ad allora ritenuti jamesonite, Garavelli (1957) ne stabilì in maniera inequivocabile l'identità con la boulangerite.

Nel 1976 Carobbi & Rodolico scrivevano: «la jamesonite resta l'araba fenice di questi minerali: solo ulteriori ricerche ci potranno persuadere dell'effettiva presenza di questa specie nelle mineralizzazioni versiliesi». Recentemente, in concomitanza dello studio chimico e diffrattometrico dei solfosali presenti nei campioni della collezione Cerpelli, acquisita dal Museo di Storia Naturale e del Territorio dell'Università di Pisa, sono stati riesaminati gli esemplari della miniera del Bottino presenti nel museo e catalogati come *plumosite* e jamesonite da Antonio D'Achiardi; in tutti i casi le analisi hanno mostrato trattarsi di boulangerite (Orlandi *et al.*, 2002).

Jamesonite, boulangerite e meneghinite: considerazioni minerochimiche

Con i lavori di Garavelli (1957) e Orlandi *et al.* (2002) vengono così del tutto discreditate le precedenti segnalazioni di jamesonite sulle Alpi Apuane.

Abbiamo quindi voluto riesaminare criticamente le analisi delle presunte jamesoniti riportate in letteratura. In Tabella 4 presentiamo le analisi di Bechi (1852), riportate da D'Achiardi (1872/73), di Garavelli (1957) e la media di cinque punti analisi effettuati, con microsonda elettronica, sulla boulangerite della miniera del Bottino nel corso di questo studio; vengono inoltre riportati il numero di atomi, ricalcolati sulla base di 11 atomi S per unità formula (pfu), nel rispetto della formula della boulangerite, $Pb_5Sb_4S_{11}$.

Le analisi effettuate per via umida da Bechi (1852) e Garavelli (1957), abbastanza simili fra loro, presentano sempre un marcato deficit di Pb e una maggior quantità di Sb rispetto alla formula teorica della boulangerite. Sicuramente non ci possono essere dubbi riguardo all'identità come boulangerite dei campioni analizzati da Garavelli (1957), in quanto questi ultimi sono stati identificati con certezza mediante diffrazione di raggi-X. Che non si tratti di analisi di jamesoniti è comunque dimostrato dai bassissimi tenori di ferro presenti in tutte le analisi. Tuttavia non è facilmente spiegabile la ragione per la quale il rapporto PbS/Sb₂S₃ (assegnando al Pb anche gli altri elementi metallici) che emerge dalle analisi del Bechi e del Garavelli (valore compreso fra 2,05 e 2,26, rispetto al valore teorico di 2,5 della boulangerite e 1,33 della jamesonite) sia così diverso da quello previsto dalla formula della boulangerite.

Garavelli (1957) per spiegare il deficit di Pb ipotizzava l'esistenza di lacune reticolari per difetto di PbS, con in aggiunta una parziale sostituzione di Pb da parte di Sb.

| Tab. 4 - Analisi e formule chimiche della plumosite del Bottino. | | | | | | | | | | | | |
|--|-------------------------------|-------|--------|-------|-----------|-------|------------------------|-------|---------|----------------------|---------------|-------|
| | Jamesonite di Bechi (1852) | | | | | | Boulangerite - Bottino | | | | | |
| | Cristalli aciculari Cristalli | | | | capillari | | Garavelli (1957) | | | | Questo studio | |
| | 1 | | 2 | 2 3 | | 4 | | 5 | | Media (n = 5) | | |
| | wt % | apfu | wt % | apfu | wt % | apfu | wt % | apfu | wt % | apfu | wt % | apfu |
| Cu | 2,000 | 0,57 | 1,110 | 0,32 | 1,245 | 0,33 | 0,67 | 0,17 | 1,21 | 0,32 | - | - |
| Pb | 49,311 | 4,36 | 47,681 | 4,41 | 43,383 | 3,59 | 48,38 | 4,05 | 45,57 | 3,74 | 55,60 | 4,94 |
| Zn | 0,211 | 0,06 | 1,085 | 0,31 | 1,735 | 0,45 | - | - | 0,54 | 0,14 | - | - |
| Fe | 0,000 | 0,00 | 0,255 | 0,08 | 0,945 | 0,29 | 0,89 | 0,28 | 1,53 | 0,46 | - | - |
| Sb | 29,244 | 4,40 | 30,186 | 4,75 | 32,157 | 4,54 | 29,76 | 4,24 | 30,39 | 4,25 | 24,02 | 3,63 |
| As | n.a. | - | n.a. | - | n.a. | - | n.a. | - | n.a. | - | 1,74 | 0,43 |
| S | 19,250 | 11,00 | 18,395 | 11,00 | 20,533 | 11,00 | (20,30) | 11,00 | (20,76) | 11,00 | 19,16 | 11,00 |
| Totale | 100 | ,016 | 98, | 712 | 99,998 | | | | | | 100 |),52 |
| | | | | | | | | | | | | |

Nota: il contenuto di S delle analisi 4 e 5 è stato calcolato da Garavelli (1957) come differenza a 100. Le condizioni sperimentali per le analisi della boulangerite del Bottino (questo studio) e gli standard utilizzati sono gli stessi riportati in tabella 2 per le analisi della jamesonite. n.a. = not analyzed, non analizzato.

La possibile esistenza di boulangeriti deficienti in Pb è ipotizzata anche da Mumme (1989), il quale sostiene la possibilità di formazione di vacanze nella struttura di questo minerale. Inoltre Garavelli (1957) osservò una relazione fra l'abito dei cristalli e il rapporto molecolare PbS/Sb₂S₃; difatti «per le boulangeriti di aspetto piumoso si ha sistematicamente un rapporto molecolare PbS/Sb₂S₃ più basso del valore teorico 2.500 previsto dalla formula 5PbS·2Sb₂S₃» (Garavelli, 1957).

Le analisi chimiche effettuate in microsonda elettronica forniscono invece risultati prossimi alla formula teorica della boulangerite; in particolare la media di cinque analisi condotte durante questo studio porta a ricalcolare la formula Pb_{4,94}(Sb_{3,63}As_{0,43})_{Σ =4,06}S_{11,00}; il contenuto in As (1,7 wt%) è prossimo ai valori riscontrati nelle boulangeriti di Madoc, Ontario (2 wt%; Jambor, 1967) e di Bournac, Francia (1,5 wt%; Munoz & Moëlo, 1982), località nelle quali la boulangerite è strettamente associata a altri solfosali di Pb-Sb-As. La formula ottenuta è inoltre simile (a parte il differente contenuto in As) a quella riportata da Stasi *et al.* (1998) per un campione di boulangerite feltrata del Bottino: Pb_{4,89}(S b_{4,09}As_{0,04}Bi_{0,01})_{Σ =4,14}S_{10,98}Se_{0,02}. D'Achiardi (1872/73) riporta non soltanto le analisi

D'Achiardi (1872/73) riporta non soltanto le analisi attribuite all'epoca alla jamesonite ma anche quelle relative a boulangerite e meneghinite, entrambe del deposito del Bottino; anche per queste due ulteriori specie il ricalcolo delle analisi chimiche conduce a risultati mostranti significative deviazioni dalle composizioni reali. La boulangerite presenta contenuti in Pb compresi fra 5,01 e 5,52 atomi *pfu* e in Sb fra 3,92 e 4,35 *apfu*; è inoltre sempre presente una certa quantità di Cu (fino a 0,42 atomi *pfu*). I campioni attribuiti a meneghinite contengono fra 10,30 e 13,47 *apfu* di Pb, rispetto ai 13 teorici; da rilevare che il Cu, elemento essenziale per la stabilità della meneghinite, è presente in quantità variabile, con valori compresi fra 0,27 e 2,46 *apfu*, invece di 1 *apfu* caratteristico di questa fase.

È interessante notare come Fredriksson & Andersen (1964), in uno studio in microscopia elettronica delle meneghiniti del Bottino, volto ad appurarne il contenuto in Cu, abbiano osservato la presenza di inclusioni di galena all'interno dei cristalli studiati; già Dessau (1935) aveva riscontrato difficoltà nel trovare materiale adatto per le analisi chimiche, visto che i campioni esaminati presentavano costantemente inclusioni micrometriche di galena. Egli aveva pertanto determinato la quantità di inclusioni presenti e aveva ricalcolato su tale base i risultati delle analisi chimiche; il ricalcolo della formula cristallochimica della meneghinite, sulla base dei suoi dati, è Cu_{0,91}Pb_{11,8}Sb_{6,98}S₂₄. Ad eccezione del deficit di Pb, si ha un ottimo accordo con la formula reale della meneghinite.

La presenza di inclusioni di altre fasi e la complessità delle metodologie analitiche dell'epoca sono probabilmente i motivi principali per cui le analisi di Bechi (1852) e Garavelli (1957) conducono a ricalcolo di formule cristallochimiche discrepanti con quelle oggi assunte per la boulangerite; le analisi chimiche per via umida necessitano inoltre di una quantità di materiale tale da non poter garantire l'omogeneità di quanto analizzato, a differenza delle analisi in microsonda elettronica che presentano invece un elevato grado di risoluzione spaziale.

CONCLUSIONI

I dati chimici e diffrattometrici indicano in maniera indubbia l'identità fra boulangerite, jamesonite e *plumosite* della miniera del Bottino; la segnalazione di jamesonite nelle mineralizzazioni a pirite e magnetite di Fornovolasco rappresenta pertanto il primo ritrovamento sicuro di questo solfosale nei depositi idrotermali del Complesso Metamorfico Apuano.

RINGRAZIAMENTI

La nostra gratitudine è rivolta al dott. Andrea Dini dell'Istituto di Geoscienze e Georisorse del CNR-Pisa per la revisione del testo e gli utili suggerimenti fornitici. Desideriamo anche ringraziare i soci del Gruppo Mineralogico e Paleontologico di Fornaci di Barga per aver fornito parte dei campioni studiati e in particolare Marco Barsanti, Fabio Vannini e Carlo Zanelli, a cui si deve il primo ritrovamento di jamesonite nelle vecchie miniere del Trimpello.

BIBLIOGRAFIA

- Bechi E., 1852. Intorno ad un nuovo minerale (meneghinite). Atti Accademia Georgofili 30: 84.
- Bonatti S., 1933. La roccia porfiroide di Forno Volasco (Alpi Apuane). Atti Società Toscana Scienze Naturali, Memorie 43: 210-216.
- Bonini M., 1999. Le miniere e la lavorazione del ferro. *Sperucola* 2, supplemento a *TALP* 19: 111-114.
- Bonini M., Biagioni C., 2007. Le miniere medioevali e la lavorazione del ferro a Fornovolasco. Archeologia del Sottosuolo: Metodologie a confronto, vol. 2: 581-620.
- Carmignani L., Dessau G., Duchi G., 1976. I giacimenti a barite, pirite ed ossidi di ferro delle Alpi Apuane. Studio minerogenetico e strutturale. Nuove osservazioni sui giacimenti polimetallici. *Bollettino Società Geologica Italiana* 95: 1009-1061.
- Carmignani L., Disperati L., Fantozzi P.L., Giglia G., Meccheri M., 1993. Tettonica distensiva del Complesso metamorfico Apuano. Guida all'escursione. Gruppo Informale di Geologia Strutturale, Siena, 128 pp.
- Carobbi G., Rodolico F., 1976. I minerali della Toscana. Saggio di mineralogia regionale. Leo S. Olschki editore, Firenze.
- Ciarapica G., Olivero S., Passeri L., 1985. Inquadramento geologico delle principali mineralizzazioni Apuane ed indizi in favore di una metallogenesi triassica. L'Industria Mineraria 1: 19-37.
- Ciarapica G., Zaninetti L., 1983. Faune a Foraminiféres ladino-carnien dans le schistés de Fornovolasco, «U. delle Panie» (Alpes Apuanes, Italie). *Revue de Paleobiologie* 2: 47-59.
- Costagliola P., Benvenuti M., Tanelli G., Cortecci G., Lattanzi P., 1990. The barite-pyrite-iron oxides deposit of Monte Arsiccio (Apuane Alps). *Bollettino Società Geologica Italiana* 109: 267-277.
- D'Achiardi A., 1872/73. Mineralogia della Toscana. Ed. Nistri, Pisa.
- Dessau G., 1935. Studi sulla miniera del Bottino. Bollettino della Società Geologica Italiana 54: 333-352.
- De Stefani C., 1889. Il lago pliocenico e le ligniti di Barga nella valle del Serchio. *Bollettino Regio Comitato Geologico Italiano* 20: 278-287; 329-352.
- Doelter C., 1926. Handbuch der Mineralchemie. Vol. IV, pt. I.
- Fredriksson K., Andersen C.A., 1964. Electron probe analyses of copper in meneghinite. *American Mineralogist* 49, 1467-1469.
- Garavelli C.L., 1957. Contributo alla conoscenza della boulangerite. Atti Società Toscana Scienze Naturali, Memorie 64: 133-151.

(ms. pres. il 1° settembre 2008; ult. bozze il 10 aprile 2009)

Haidinger W., 1845. Handbuch der bestimmenden Mineralogie. Wien.

- Jambor J.L., 1967. New lead sulfantimonides from Madoc, Ontario. Part 2 - Mineral descriptions. *Canadian Mineralogist* 9: 191-213.
- Lattanzi P., Benvenuti M., Costagliola P., Tanelli G., 1994. An overview on recent research on the metallogeny of Tuscany, with special reference to the Apuane Alps. *Memorie Società Geologica Italiana* 48: 613-625.
- Laugier J., Bochu B., 1999. CELREF: Cell parameters refinement program from powder diffraction diagram. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG), Grenoble, France.
- Moëlo Y., Mackovicky E., Mozgova N.N., Jambor J.L., Cook N., Pring A., Paar W., Nickel E.H., Graeser S., Karup-Møller S., Balic-Zunic T., Mumme W.G., Vurro F., Topa D., Bindi L., Bente K., Shimizu M., 2008. Sulfosalt systematics: a review. Report of the sulfosalt-subcommittee of the IMA Commission on Ore Mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 20: 7-46.
- Mumme W., 1989. The crystal structure of Pb_{5.05}(Sb_{3.75}Bi_{0.28})S_{10.72}Se _{0.28}: boulangerite of near ideal composition. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Monatshefte* 11: 498-512.
- Munoz M., Moëlo Y., 1982. Etude paragénétique de la minéralisation sulfurée complexe (Sb-Pb-Zn...) de Bournac (Hérault, france). Bulletin Minéralogie 105: 625-632.
- Nardi R., 1961. Geologia della zona tra la Pania della Croce, Gallicano e Castelnuovo Garfagnana. Bollettino Società Geologica Italiana 80: 257-334.
- Nickel E.H., Nichols M.C., 2002. MINERAL Database, CD-ROM. Material Data Inc., Ed., Livermore, California.
- Orberger B., 1985. Les gisements de barytine-pyrite-oxides de fer de la region de S. Anna (Alpes Apuane, Toscane, Italie). Theses Doct. Inst. Nat. Polytechn. Lorraine, Nancy, 264 pp.
- Orlandi P., 2003. Buca della Vena: i solfosali aciculari di piombo e antimonio (Alpi Apuane, Toscana, Italia). *Rivista Mineralogica Italiana* 27 (4): 224-229.
- Orlandi P., 2007. Seit über 2000 Jahren: Marmorabbau in der Toskana. Geologie und Mineralien der Apuaner Alpen. Die Mineralien der Marmor-gebiete rund um Carrara, bei Massa und der Versilia. *Lapis* 7-8: 15-58.
- Orlandi P., Dini A., Pagano R., Cerri M., 2002. I minerali del Bottino della collezione Cerpelli. *Rivista Mineralogica Italiana* 26 (2): 81-100.
- Pandeli E., Bagnoli P., Negri M., 2004. The Fornovolasco schists of the Apuan Alps (Northern Tuscany, Italy): a new hypothesis for their stratigraphic setting. *Bollettino Società Geologica Italiana* 123: 53-66.
- Pelloux A., 1922. La zona metallifera del Bottino e della Valle di Castello - I suoi minerali e le sue miniere. *Memorie della Società Lunigianese G. Capellini* 3 (1): 39-83.
- Stasi F., Vurro F., Renna M., 1998. Boulangerite from Bottino mine (Apuan Alps): twinning and OD character. *Plinius* 20 (2): 201-203.
- Zaccagna D., 1932. Descrizione geologica delle Alpi Apuane. Memorie Descrittive Carta Geologica d'Italia, 25: 440 pp.