

LEONARDO LEONI, PAOLO ORLANDI (*)

LE BLENDE DEI MARMI DI CARRARA (ALPI APUANE)

RIASSUNTO. — Vengono riportate le determinazioni del contenuto di Fe, Mn, Cd, As e Cu di sei blende rinvenute in geodi della formazione dei marmi, raccolte nei pressi di Carrara (Alpi Apuane); la colorazione delle blende varia dal giallo al bruno scuro ed al rosso e non sembra essere influenzata dal contenuto degli elementi analizzati, sebbene il contenuto in Cd si mantenga più alto nelle blende gialle. I contenuti in ferro ($< 0,5\%$) indicano per questo minerale una temperatura di formazione molto bassa.

Dei sei campioni di blenda è stato determinato il parametro a_0 ; esso è legato al contenuto in Cd dalla relazione $a_0 = 5,4093 + 0,00512 X$, dove X è il contenuto in moli % di CdS.

ABSTRACT. — The contents of Fe, Mn, Cd, As and Cu and the unit-cell parameters of six sphalerites occurring in geodes of marble formation (metamorphic limestone of liassic age) from Carrara (Alpi Apuane, Italy) have been determined.

Coloration of sphalerite, varying from light-yellow to black and red do not seem influenced by the contents of the elements analysed, although the Cd content is higher in the yellow sphalerite. The Fe content (About $0,4\%$) suggests for this mineral a low temperature of formation.

The parameter a_0 is related to Cd content by the relation: $a_0 = 5,4093 + 0,00512 X$ (where X is the content of CdS expressed as moli %).

Introduzione

Nelle geodi della formazione dei marmi di Carrara (Alpi Apuane) si rinven-
gono numerose specie mineralogiche tra cui numerosi solfuri e solfosali; tra i sol-
furi la blenda costituisce sicuramente uno dei minerali più caratteristici ed inte-
ressanti.

Questo minerale si presenta comunemente in cristalli di abito tetraedrico, spesso
geminati, con colorazioni che vanno dal giallo chiaro (quasi trasparente) al bruno
molto scuro e raramente al rosso molto acceso. Sebbene le dimensioni di tali cristalli
raramente superino il mezzo centimetro, il perfetto ed isometrico sviluppo delle
facce del tetraedro conferisce a questo minerale, sulla matrice bianca del marmo,
una rara e suggestiva bellezza. Si ritrova associato un po' a tutti i minerali che
tappezzano le geodi dei marmi, ma più frequentemente a quarzo, calcite, dolomite,

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia, Università di Pisa.

Centro di Minerogenesi, Petrogenesi e Tettogenesi dell'Appennino Settentrionale.

pirite e gesso. La prima segnalazione di cristalli di blenda risale al Jervis (1874) mentre le prime descrizioni riguardanti i caratteri morfologici di questo minerale si devono al Giampaoli (1897) e a G. D'Achiardi (1905). La principale caratteristica di questo minerale, a parte la sua importanza quale minerale da collezione, è rappresentata senza dubbio dalla varietà di colori che esso presenta, e in particolare dalla comparsa di colori dalle tonalità molto scure che macroscopicamente ricordano le blende molto ferrifere.

È ben noto come generalmente il colore più o meno scuro delle blende venga associato al suo contenuto in ferro, e tale contenuto alla temperatura di formazione di questo minerale.

TABELLA 1

*Condizioni strumentali con le quali sono state eseguite
le misure delle intensità*

<i>Elem.</i>	<i>Riga analit.</i>	<i>Tubo a raggi X</i>	<i>Cristallo analizz.</i>	<i>Collimat.</i>
Fe	K α	W (54 KV, 24 mA)	LiF (220)	grosso
Mn	K α	W (54 KV, 24 mA)	LiF (220)	grosso
Cd	K α	W (54 KV, 24 mA)	LiF (220)	grosso
As	K α	W (54 KV, 24 mA)	LiF (220)	grosso
Cu	K α	W (54 KV, 24 mA)	LiF (220)	fine

Poichè la particolare giacitura delle blende studiate lascia molti dubbi sulla validità delle relazioni tra colore, contenuto in ferro e temperatura di formazione, al fine di chiarire l'apparente contraddizione rappresentata dalla presenza di blende molto scure o nere in ambienti genetici di bassa temperatura abbiamo pensato di condurre su alcuni campioni di blenda delle geodi dei marmi di Carrara uno studio di carattere chimico determinando in fluorescenza X il contenuto in Fe, Cd, Mn, As e Cu. A questi dati sono state aggiunte anche le determinazioni del parametro a_0 calcolato utilizzando la distanza reticolare del riflesso (220) misurate con un diffrattometro su spettri di polvere a raggi X. Ai fini di questo studio sono stati scelti, su alcune decine di campioni disponibili, sei campioni rappresentativi del campo di variazione di colore osservabile macroscopicamente.

Elenco dei campioni:

Campione n.° 1

Blenda gialla. Piccolo tetraedro isolato proveniente dalla collezione del museo e sprovvisto di una indicazione precisa riguardante la località di provenienza.

Campione n.° 2

Blenda scura. Caratteristiche come camp. n.° 1.

Campione n.° 4

Blenda gialla proveniente dalla cava di Lorano; è in associazione mineralogica con quarzo, gesso, enargite e solfo.

Campione n.° 5

Blenda rossa proveniente dalle cave di Fantiscritti; è in associazione mineralogica con dolomite, pirite, albite, calcite e fluorite.

Campione n.° 6

Blenda scura proveniente dalle cave di Ravaccione; associata a calcite.

Campione n.° 7

Blenda chiara proveniente dalle cave di Lorano; associata a calcite e dolomite.

Metodologie analitiche

Date le scarse quantità di materiale disponibile (circa 15 mg per campione di blenda assolutamente priva di impurezze ed inclusioni come accertato da osservazioni microscopiche) i campioni sono stati diluiti ed accuratamente omogeneizzati in fluoruro di litio nel rapporto di 1/10. Le polveri così ottenute (circa 150 mg di campione) sono state utilizzate prima per la determinazione del parametro della cella e in seguito per l'analisi del loro contenuto in elementi minori.

Il valore del parametro è stato ottenuto misurando, con conteggio per punti, il valore 2θ (Cu K_{α}) dei riflessi (220) della blenda e (200) del LiF. I risultati ottenuti sono riportati in tab. 3.

Le determinazioni chimiche sono state eseguite in fluorescenza pasticando le polveri, già utilizzate per le misure diffrattometriche, e secondo la tecnica di Leoni e Saitta (1974).

TABELLA 2

*Contenuto di Fe, Mn, Cd, As e Cu nei campioni preparati artificialmente.
I valori sono espressi come peso %*

	<i>Standard 1</i>		<i>Standard 2</i>		<i>Standard 3</i>	
	<i>teorico</i>	<i>misurato</i>	<i>teorico</i>	<i>misurato</i>	<i>teorico</i>	<i>misurato</i>
Fe	0,565	0,566	1,106	1,105	2,210	2,210
Mn	0,0226	0,0219	0,0442	0,0452	0,0883	0,0879
Cd	0,1820	0,1965	0,3614	0,3450	0,7230	0,7187
As	0,1940	0,1987	0,3867	0,3771	0,7680	0,7650
Cu	0,1910	0,1830	0,3792	0,3960	0,7600	0,7630

Le rette di taratura sono state ottenute utilizzando standards artificiali preparati diluendo in LiF, nel rapporto di 1:10, miscele di ZnS, Fe₂O₃, MnO₂, CdCO₃, As₂O₃, CuO. La tabella 2 riporta le concentrazioni nominali e quelle misurate negli standard. Le condizioni strumentali di misura sono date in tabella n.° 1, mentre i valori del contenuto in Fe, Mn, Cd, As, Cu, delle blende esaminate sono riportati in tabella 3.

TABELLA 3

*Contenuto di Fe, Mn, Cd, As e Cu nei campioni di blenda.
Nella tabella sono riportati anche i valori del parametro a ed il colore*

Camp.	1	2	4	5	6	7
Fe	0,380	0,460	0,330	0,420	0,401	0,410
Mn	0,110	0,098	0,099	0,131	0,104	0,112
Cd	2,16	0,75	2,78	0,328	1,08	1,95
As	0,171	0,204	0,142	0,267	1,28	0,23
Cu	0,80	0,83	0,79	0,85	1,10	0,80
a (A)	5,419	5,413	5,422	5,412	5,412	5,419
Colore	giallo chiaro	scuro	giallo chiaro	rosso	scuro	giallo

Contenuto in Fe e temperatura di formazione

Kullerud (1953, 1959), Barton e Kullerud (1958) hanno messo in evidenza come il contenuto in FeS nelle blende possa essere utilizzato come geotermometro. Le relazioni trovate da questi autori, tra la temperatura di formazione delle blende e loro contenuto in FeS, si riferiscono a blende in paragenesi con pirite e pirrotina e pertanto non possono essere in genere applicati alle blende dei marmi di Carrara.

Nel campione n.° 5 la blenda è associata a pirite, ma la giacitura, in granuli distinti e separati, di questi due minerali non garantisce la loro cristallizzazione contemporanea. Assumendo comunque che in questo campione siano verificate le condizioni per applicare il geotermometro di Kullerud (1953, 1959), si avrebbe una temperatura di cristallizzazione della blenda inferiore a 130° C, compatibile per i campioni esaminati ed in accordo con i dati di Cortecci e Orlandi (1974).

Colorazione delle blende

In fig. 1 è stato messo in relazione il contenuto dei vari elementi analizzati ed il colore delle varie blende esaminate; nella figura, per comodità di rappresentazione, sono stati riportati due diagrammi distinti; uno per Cd, Cu e As e l'altro per Mn e Fe. I campioni sono stati ordinati per contenuti di Cd decrescenti: i pallini bianchi indicano blende chiare (color giallo più o meno carico), quelli neri le blende scure e la crocetta l'unica blenda rossa analizzata. I dati riportati nella tabella non indicano, fatta eccezione per il Cd che presenta un regolare aumento passando dalle blende scure a quelle più chiare, nessuna chiara relazione tra colore e composizione. Per quanto concerne il Fe, sebbene esso tenda ad aumentare leggermente nei campioni di blenda scura, le basse concentrazioni di questo elemento non sembrano sufficienti a spiegare tale colore.

Graeser (1969) trovò per le blende presenti nelle geodi delle dolomie triassiche del Binnatal (Svizzera), molto simili per giacitura e contenuto in Fe a quelle da noi studiate, una indipendenza tra contenuto in Fe e colore, tale autore tuttavia

sembra trovare una stretta relazione tra contenuto in Mn e il colore scuro. Per le blende di Carrara non troviamo una relazione di questo tipo e il manganese è il solo elemento ad essere contenuto in quantità più alte nell'unica blenda di color rosso.

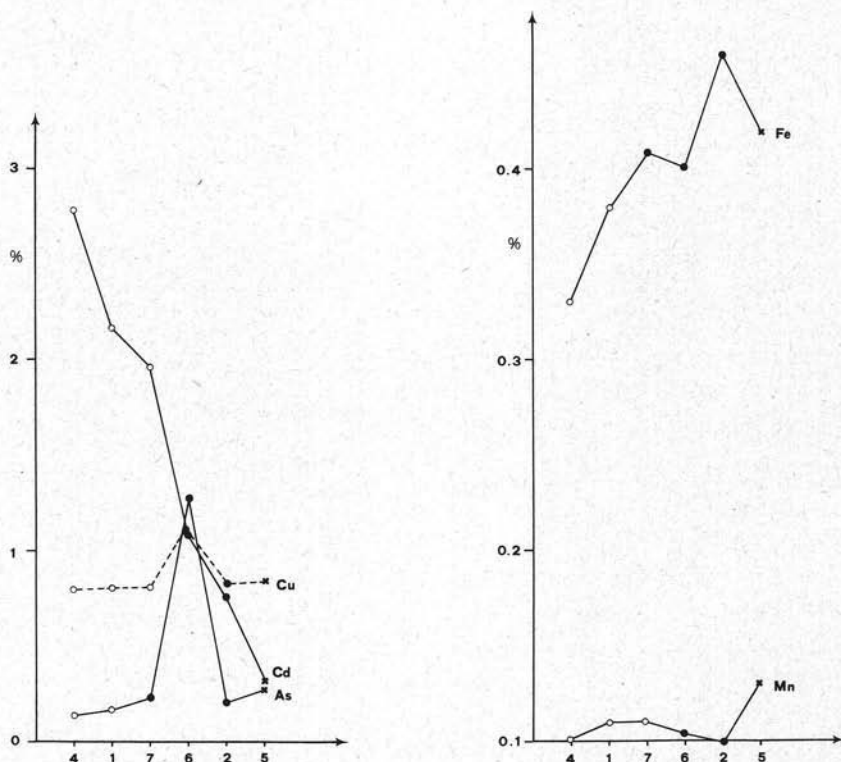


Fig. 1. — Relazioni tra contenuto di Fe, Mn, Cd, As, Cu (peso %) e colore delle blende. ○ Blende gialle; ● blende nere; * blenda rossa.

Il parametro delle blende studiate

Skinner (1961) ha trovato su blende sintetiche e naturali contenenti Mn, Cd e Fe come elementi minori, che il parametro a_0 può essere espresso dalla seguente relazione: $a_0 = 5,4093 + 0,000456X + 0,00424Y + 0,00202Z$ dove X, Y, Z sono rispettivamente i contenuti (moli %) di FeS, CdS e MnS.

Nelle blende esaminate, in considerazione dei bassi contenuti in Fe, Mn, Cu, As, l'unico elemento che può influire in modo sensibile sul valore del parametro è senza dubbio il Cd.

In fig. 2 viene riportata la relazione tra contenuto in CdS e il valore di a_0 . Trascurando completamente l'influenza degli altri elementi la relazione tra a_0 e contenuto in CdS (moli %) è per le blende esaminate del tipo $a_0 = 5,4093 + 0,00512Y$ dove Y è la quantità di CdS espressa come moli %.

La differenza osservata tra i nostri dati e quelli della letteratura circa l'influenza del contenuto in CdS sul valore di a_0 , può essere imputata alla somma delle influenze degli altri elementi e al fatto che l'intervallo di variazione del contenuto di CdS nei campioni esaminati è assai piccolo.

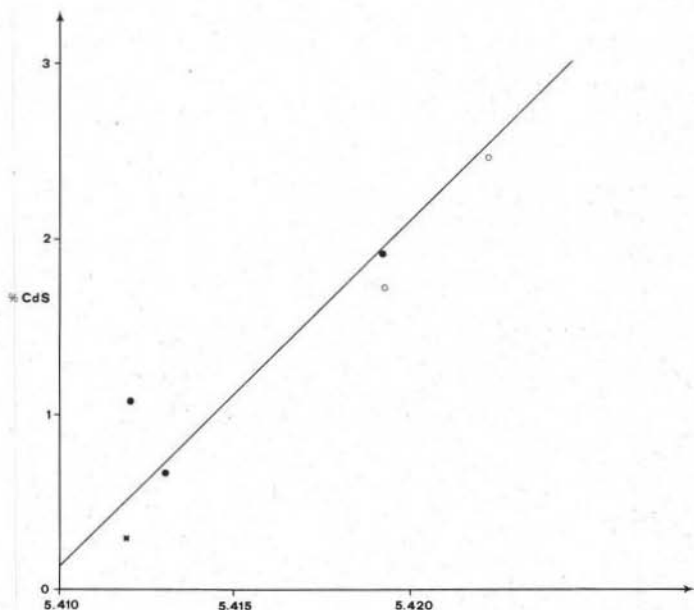


Fig. 2. — Relazione tra contenuto in CdS (moli %) e valore del parametro a_0 . ○ Blende gialle; ● blende nere; * blenda rossa.

Conclusioni

I bassi contenuti in Fe delle blende esaminate indicano senza dubbio che esse si sono formate a bassa temperatura. La loro genesi, che può ritenersi, sulla base di alcune considerazioni geologiche, come dovuta al passaggio di soluzioni a bassa termalità nelle cavità dei marmi (cavità apertesi sicuramente in un periodo successivo al metamorfismo che ha interessato i calcari del Lias inferiore dell'autoctono apuano e con ogni probabilità durante il loro sollevamento) giustifica in pieno i bassi contenuti in Fe trovati in questo minerale.

Per quanto concerne il colore di tali blende esso è praticamente indipendente dal contenuto in Fe, Cu, As e Mn mentre sembra essere correlato al contenuto in Cd nel senso che tale elemento è contenuto in quantità maggiori nelle blende più chiare. I più bassi contenuti in Cd nelle blende scure non sono tuttavia sufficienti a spiegare il colore scuro assunto spesso da questo minerale.

Evidentemente per le blende di bassa termalità e nel caso particolare per quelle contenute nelle geodi dei marmi di Carrara, il colore è una caratteristica che dipende da altri fattori il cui ruolo è in questo momento di difficile interpretazione.

BIBLIOGRAFIA

- BARTON P.B., KULLERUD G. (1958), *The Fe-Zn-S system*, Carnegie Inst. Wash. Year Book, LVII, p. 227.
- CORTECCI G., ORLANDI P. (1974), *Oxygen and carbon isotopic composition of gypsum-calcite-dolomite crystals in metamorphic marble assemblages*, Nature (spedito per revisione).
- D'ACHIARDI G. (1905), *I minerali dei marmi di Carrara*, Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., XXI, 1-31.
- GIAMPAOLI A. (1897), *I marmi di Carrara*, Pisa.
- JERVIS G. (1874), *I tesori sotterranei dell'Italia*, Torino.
- KULLERUD G. (1953), *The FeS-ZnS system: a geological thermometer*, Norsk. Geol. Tidsskr., XXXII, p. 61.
- KULLERUD G. (1959), *Sulfide system as geological thermometer*, in: *Researches in geochemistry*, p. 301, J. Wiley and son, New York.
- GRAESER S. (1969), *Minor elements in sphalerite and galena from Binnatal*, Relations to coloration problems, isotopic composition, etc., Contr. Mineral. and Petrol., 24, 156-163.
- LEONI L., SAITTA M. (1974), *X-ray fluorescence analysis of powder pellets utilizing a small quantity of material*, X-ray spectrometry, 3, 74-77.
- SKINNER B.J. (1961), *Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites*, Amer. Mineral., 46, 1399-1411.