

ANNIBALE MOTTANA (\*)

## **I minerali organici: due secoli di ricerca scientifica in Italia (\*\*)**

**Riassunto** - Dei 20-30 composti organici accettati come minerali nella letteratura internazionale, 8 si rinvennero anche in Italia e di questi 3 (refikite, simonellite e minguzzite) sono olotipi in quanto vi sono stati rinvenuti per la prima volta. Il contributo di ricercatori italiani (e particolarmente delle scuole di Bologna e di Firenze) alla conoscenza dei minerali organici nel corso di quasi due secoli non si riduce solo a questo, ma consiste anche nella caratterizzazione avanzata di altre specie effettuata tramite campioni di provenienza estera.

### **Organic minerals: a historical appraisal of two centuries of Italian research.**

**Abstract** - Out of the 20 to 30 organic compounds recognized as minerals by the international literature, 8 have also been found in Italy, and 3 of these (refikite, simonellite and minguzzite) are holotypes, i. e. they were found here for the first time. Two centuries of Italian research on organic minerals are briefly reviewed, and the Bologna and Florence schools are pointed out as those contributing most to this subject. Italian researchers not only studied the species found in their country, but characterized several others taken from different sources.

### *Introduzione*

I minerali organici rappresentano un autentico problema per la Mineralogia sistematica anche se sono regolarmente citati in tutti i trattati: o come «Classe IX» della classificazione cristallografica di H. Strunz (1941-1978), che attualmente è quella più seguita, o in alternativa come «Classe 50» della classificazione chimica che, impostata nel 1837 da J.D. Dana, fu aggiornata fino al 1951 (C. Palache, H. Berman e C. Frondel) ed è tuttora quella preferita dagli autori americani, anche se è oramai vecchia di un quarantennio.

Il problema che li accompagna deriva dal fatto che, in generale, essi sono stati evitati: sia dai mineralisti che, essendo impostati o in senso fisico o in senso geologico oppure anche in senso chimico, ma sempre e comunque con indirizzo inorgani-

(\*) Dipartimento di Scienze della Terra, Sezione mineralogico-cristallografica, Università degli Studi «La Sapienza», Piazzale Aldo Moro 5, 00185 Roma.

(\*\*) Lavoro dedicato al Professor G.B. Marini-Bettòlo, Uno dei XL, in occasione del 75° compleanno.

co, li considerano concettualmente estranei; sia dai chimici (quelli di indirizzo organico) che trovano maggior interesse nei nuovi composti artificiali prodotti per l'industria piuttosto che in materiali naturali il cui studio si presenta particolarmente difficile perchè sono disponibili in quantità limitate, inomogenei e spesso impuri.

Molti puristi della Mineralogia sono addirittura propensi ad escludere questi composti dal regno minerale e adducono ragioni tali per cui non è sempre possibile dar loro torto. Infatti buona parte dei minerali organici è stata trascurata al punto da non essere nota a sufficienza nelle sue proprietà — o almeno: da non esserne nota a quel livello di qualità che si ritiene per solito necessario per definire una specie mineralogica. Mancano, ad esempio, per molti materiali organici naturali che sono stati proposti come minerali, formule chimiche attendibili (proprio poiché i chimici organici non sono disponibili ad eseguire le analisi). Queste analisi, d'altra parte, non possono essere effettuate con quel criterio di qualità che si ritiene adeguato nella ricerca moderna né con le procedure ponderali note al mineralista classico, né con i mezzi analitici derivati dalla Fisica, come la microsonda elettronica, che sono correntemente usati dal mineralista moderno. Mancano anche dati diffrattometrici su cristallo singolo (fuorché in alcuni casi favorevoli) e quindi manca la prova inoppugnabile che distingue il minerale (che è per definizione un elemento o un composto chimico omogeneo trovato in natura allo stato solido, caratterizzato da una disposizione ordinata nelle tre direzioni di atomi, ioni o molecole) dalle molte sostanze amorfe o semiamorfe che si possono rinvenire in natura.

C'è infine un grave pregiudizio concettuale da risolvere. Per definizione, i minerali sono corpi formati tramite processi inorganici, ma in realtà quante tra le sostanze organiche trovate in natura si sono formate effettivamente così? quante invece si sono formate, almeno inizialmente, per l'azione degli organismi viventi?

Strano a dirsi, questo pregiudizio è stato superato prima per i minerali inorganici che per quelli organici. Nessuno infatti contesta più che al carbonato di calcio di cui sono formati per esempio i coralli spetti lo stesso nome di aragonite (oppure di calcite, se è così) di quello precipitato da acque che l'evaporazione di un bacino endoreico ha reso soprassature, alla condizione però che questo carbonato, dopo di essersi formato come secrezione nell'endoscheletro, abbia poi subito un processo puramente inorganico (inteso in questo caso come *non innescato da organismi viventi*) che lo abbia portato ad equilibrarsi con l'ambiente geologico circostante (la *fossilizzazione*). Se non si seguisse questo criterio, bisognerebbe espungere dal regno minerale buona parte delle rocce sedimentarie, quelle organogene appunto, tra cui basta menzionare le Dolomiti, formatesi dalla lenta fossilizzazione e diagenesi delle colonie algali e corallari del Triassico. Eppure si è dovuto attendere il 1973 prima che un criterio analogo venisse applicato, una volta per tutte, dall'International Mineralogical Association (I.M.A.) per convalidare come minerale a tutti gli effetti l'urea, trovata nelle efflorescenze del guano diagenizzato delle grotte di Toppin Hill in Australia (P.J. Bridge, 1973). Il commento che M. Fleischer (1974) ha ritenuto di dover fare a questa decisione dell'I.M.A. è chiarificatore di tutte le esitazioni invalse nella mentalità dei mineralisti soprattutto americani, prima di adeguarsi ad un criterio che agli europei è sempre sembrato ovvio.

Per tutti questi motivi, sono dunque ancora numerosi gli studiosi propensi a considerare i composti naturali organici, al più, dei *mineraloidi*, cioè sostanze affini ai minerali ma, per un verso o per un altro, non rapportabili a specie ben definite. Va anche aggiunto che la loro diffusione è talmente scarsa che sono ben pochi i mineralisti professionali che si preoccupano di aggiornarsi sul loro stato (e a onor del vero non sono da biasimare per questo, poiché la lacuna che gliene deriva è veramente minima di fronte alla complessità della intera sistematica mineralogica).

Un'indagine storica sull'evoluzione degli studi relativi ai minerali organici dà una prova della loro scarsa popolarità tra i mineralisti.

La prima sostanza naturale di origine non biologica che sia mai stata identificata e che è riferibile chimicamente a un composto organico (non secondo la definizione semplice e sbrigativa di J.J. Berzelius, ma secondo quella introdotta nel 1861 da F.A. Kekulé von Stradonitz che è tuttora quella universalmente accettata) è la *mellite*,  $\text{Al}_2\text{C}_{12}\text{O}_{12} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , così denominata latinamente da J.F. Gmelin nel 1793, ma in realtà già riconosciuta quattro anni prima («Honigstein»), indipendentemente da A.G. Werner e da H. Karsten, e contro il parere di W.A. Lampadius e di W.H. Abich che la consideravano un miscuglio. All'inizio dell'Ottocento la mellite era ancora l'unico composto organico noto in natura (e uno dei pochi dell'intera Chimica, che non si era ancora sviluppata in questo senso). Ne era però già ben chiaro l'interesse geologico (che è una delle caratteristiche precipue dei minerali), poiché essa era stata rinvenuta in più giacimenti, sempre connessa con ligniti, carboni e argille contenenti resti di vegetali più o meno carbonizzati o bituminizzati.

Tra il 1800 e il 1850 il numero di sostanze organiche per le quali fu proposto lo status di minerale sali, non di molto in senso assoluto, ma certo più rapidamente di quello delle sostanze inorganiche. Nella IV edizione (1854) del sistema mineralogico di J.D. Dana, che — come asserito più sopra — è impostato su basi strettamente chimiche, vengono citate già 30 specie organiche, per lo più provenienti da giacimenti di lignite o di carbone, talune delle quali rinvenute con forme cristalline nelle spaccature dei tronchi carbonizzati o pietrificati presenti in questi giacimenti.

Alla fine dell'Ottocento, lo stesso sistema, arrivato alla sua VI edizione (1892), non più a cura di J.D. Dana ma di suo figlio E.S. Dana, elenca e descrive 80 specie, quindi un numero sostanzialmente più alto.

Il criterio chimico di Dana fu poi integrato, soprattutto ad opera di Paul Groth (1906), con l'aggiunta di requisiti cristallografici e trova la sua più completa applicazione nei due più classici manuali sistematici onnicomprensivi curati dalla scuola mineralogica tedesca, rispettivamente uno di indirizzo prevalentemente chimico, quello di C. Doelter (1931), e uno cristallografico morfologico, quello di C. Hintze (1933). Il numero di specie prese in considerazione, sia pure con richiami frequenti — e diversi — alla cautela, diventa superiore a cento (rispettivamente 110 e 103). Siamo al massimo della fortuna dei minerali organici.

L'introduzione del concetto di ripetizione omogeneo-periodica di atomi come carattere essenziale dello stato solido, conseguenza logica delle prime risoluzioni di struttura effettuate da W.H. e W.L. Bragg tramite la diffrazione dei raggi X (1916), porta a una drastica riduzione nel numero dei minerali organici (18) già nella prima edizione delle «Mineralogische Tabellen» di Hugo Strunz (1941), per farli poi scen-

dere ancor più vertiginosamente nella VII edizione del «Dana's System of Mineralogy» (C. Palache *et al.*, 1951): otto, tra cui solo quattro di quelli citati dalla VI edizione del 1892!

Che cos'è accaduto che giustifichi un simile tracollo? Certo non sono scomparse sostanze (il «nulla si crea e nulla si distrugge» vale anche per la Mineralogia!). Più semplicemente: Palache, Berman e Frondel negarono la qualifica di specie mineralogica e quindi depennarono dalla classificazione tutti gli asfalti, tutti i carboni, tutti i composti idrogenati e ossigenati del carbonio (combustibili) che hanno composizione abbastanza precisamente definita, ma della cui struttura poco o nulla è noto. Questo criterio lascia, quali veri minerali organici, solamente i sali degli acidi organici con cationi inorganici (incluso l'ammonio), quindi quei pochi ossalati, mellitati, sulfocianati, citrati e acetati che sono stati riscontrati in natura come prodotti di reazioni essenzialmente inorganiche, anche se l'origine dell'acido reagente poteva essere fatta derivare, più o meno alla lunga, da sostanze un tempo viventi (vegetali e batteri).

È il momento più critico per i minerali organici, che rischiano quasi la sparizione totale per espunzione dal mondo minerale. Però questa crisi è stata superata. Dal 1951 ad ora qualche variazione in positivo c'è stata: sono stati scoperti in natura alcuni nuovi composti (pochi - solo sette, tra il 1953 e il 1978); è stata dimostrata la struttura cristallina di alcuni idrocarburi complessi prima ritenuti amorfi; ma, soprattutto, è stato interpretato con minor rigore l'assunto di Palache *et al.* (1951) e sono state così ripescate al rango di specie mineralogiche legittime parecchie sostanze già note la cui origine naturale e non biologica, ad un esame più approfondito, è risultata indubbia. Tra queste c'è appunto l'urea, una sostanza di particolare importanza poiché si tratta non solo di uno dei primi composti organici mai individuati (nel 1773, nell'urina), ma anche il primo ad essere sintetizzato (F. Wöhler, 1828). Il riconoscimento, da parte di Wöhler, che il cianato d'ammonio da lui sintetizzato con metodi puramente chimici, senza l'intermediazione del rene, è composizionalmente identico all'urea estratta dall'urina del cane e dell'uomo è considerato il vero punto d'inizio della Chimica organica come scienza.

Attualmente, le compilazioni internazionali più recenti ed accreditate, seguendo H. Strunz (1980), listano 28 minerali organici (7 ossalati, 6 sali di altri acidi organici e 15 idrocarburi) così distribuiti nel tempo: 1 scoperto nel Settecento (la mellite); 6 tra il 1800 e il 1850; 3 tra il 1851 e il 1900; 11 tra il 1901 e il 1950; e 7, appunto, dal 1951 ad ora. Ultima in ordine di tempo è l'abelsonite (C. Milton *et al.*, 1978), una porfirina di nichelio di formula  $C_{31}H_{32}N_4Ni$ , che è servita almeno in parte a conciliare il mondo mineralogico americano con i minerali organici, anche se ancora successivamente si sono dati casi di resistenza, che hanno portato a non volere presentare come minerali né l'«albertite», un componente dell'asfalto, pur dopo che ne è stata dimostrata la struttura cristallina (G. Khavari-Khorasani, 1983) e neppure una «petroporfirina» anch'essa chiaramente cristallina e rinvenuta in un indubbio contesto inorganico (A. Ekström *et al.*, 1983). Così, nella sua compilazione del 1987 M. Fleischer, che pure ha accettato il criterio dell'I.M.A., ancora si limita a citare solo 21 delle specie indicate come valide da Strunz.

Nell'intero regno minerale (circa 3900 specie, a tutt'oggi) la classe IX «Minerali organici» rimane tuttavia una delle meno rappresentate, seconda solo alla I classe,

quella degli «Elementi nativi» che però, per ragioni obiettive (gli elementi stabili sono solo 80 e non tutti possono mantenersi allo stato nativo nelle condizioni ossidative che predominano in natura), ha molto minori possibilità di espandersi.

*I minerali organici italiani*

La Tabella 1 riporta tutti i minerali organici rinvenuti finora in Italia. Si tratta di otto specie, tra quelle riconosciute valide nelle classificazioni più aggiornate (H. Strunz, 1980; M. Fleischer, 1987), e ben tre di loro sono state trovate per la prima volta in Italia e scoperte da ricercatori italiani. Questa frequenza di olotipi (superiore al 10% del totale della classe) è di gran lunga maggiore di quanto si verifica nel restante regno minerale, in cui gli olotipi italiani arrivano appena al 4%. Un tale successo può derivare da un continuo interessamento dei ricercatori italiani (causa culturale-soggettiva, come documenterò tra poco), e/o da privilegiate predisposizioni del suolo italiano nella formazione e nella conservazione dei minerali organici (causa geologica-oggettiva, che però è tutta da studiare).

In realtà, né l'una né l'altra motivazione è totalmente vera. E senz'altro vero che in Italia alcuni mineralisti hanno mostrato un forte interesse per i minerali or-

Tab. 1 - *Minerali organici rinvenuti in Italia*

Nome	Formula	Simmetria	Località
<b>A. Sali di acidi organici</b>			
1.) <i>Gruppo degli Ossalati</i>			
Humboldtina	$\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	C2/c	Capo d'Arco e Capo Calamita (Is. d'Elba LI).
Whewellite	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$P2_1/n$	Roma RM; Pompeano, Varana e Sassomorello MO.
Weddellite	$\text{Ca}[\text{C}_2\text{O}_4] \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$	$I4/m$	Sassomorello, Pompeano e Varana MO.
Minguzzite	$\text{K}_3\text{Fe}[\text{C}_2\text{O}_4]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	monoclino	Capo Calamita (Is. d'Elba LI).
2.) <i>Gruppo Mellite-Julienite</i>			
Mellite	$\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$I4_1/acd$	Otranto LE.
<b>B. Idrocarburi</b>			
1.) <i>Composti carbociclici</i>			
Simonellite	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}$	$Pnaa$	Fognano SI.
Hartite	$\text{C}_{20}\text{H}_{34}$	$P1$	Castelnuovo d'Avena FI.
Refikite	$\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$	$P2_12_12$	Montorio al Vomano TE.
(Idrialina)	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	ortorombico	Idria GO (ora Slovenia, YU).

ganici (citerò, tra tutti, i nomi di L. Bombicci, G. Boeris, R. Pellizzer, C.L. Garavelli e L. Riva di Sanseverino), ma si è sempre trattato di un interesse saltuario, di breve durata rispetto al corso di una carriera scientifica di più vasto respiro, anzi occasionalmente motivato da ritrovamenti accidentali di materiali di rilevante interesse, spesso proprio specie nuove o presunte tali.

Così Luigi Bombicci studiò nell'arco di un trentennio vari minerali organici sollecitato soprattutto dal fatto che gli era stata dedicata da Emilio Bechi la *bombiccite* (1869), un diterpene di formula  $C_{20}H_{34}$  rinvenuto nelle ligniti di Castelnuovo d'Avena in Valdarno (Firenze). Questo nome è stato però cassato dalla letteratura mineralogica, quando la «bombiccite» fu riconosciuta identica alla *hartite*, già descritta da W. Haidinger (1841) tramite campioni di Hart (Austria). A Bombicci sfuggì completamente (o forse cercò di ignorare) la preesistenza di un materiale simile proveniente dal Monte Vaso presso Montecatini in Val di Cecina (Pisa), che era già stato descritto fin dal 1839 da Paolo Savi col nome di branchite. Tale composto era stato analizzato da R. Piria molto più tardi (1855), comunque sempre prima dell'analisi di E. Bechi (1868) della «bombiccite», anche se molto dopo di quella effettuata da A. von Schrötter (1843) sulla *hartite* di Hart. Se Savi (1855) e Piria (1855) da un lato e Bechi (1868) e Bombicci (1869) dall'altro fossero stati più attenti, avrebbero dovuto immediatamente rivendicare la priorità della branchite sulla *hartite*. Trascurando l'occasione, fecero perdere all'Italia l'onore di avere un quarto olotipo, poiché R. Pellizzer, che nel 1955 provò in modo definitivo l'eguaglianza della «bombiccite» con la *hartite* tramite esami ai raggi X, non ritenne — giustamente, un secolo dopo — di poter più rivendicare la branchite rispetto a quest'ultima, che si era ormai già ben consolidata come specie mineralogica.

Analogamente a Bombicci, Giovanni Boeris studiò per alcuni anni i minerali organici sia per l'esempio stimolante del suo predecessore sulla cattedra di Mineralogia di Bologna (Bombicci appunto, di cui peraltro fu proprio lui a screditare la specie omonima, a seguito di un'analisi più accurata di quella eseguita a suo tempo da Piria: 1920-21), sia per la disponibilità a collaborare — raro e fortunato privilegio — che ricevette da un chimico organico come R. Ciusa. Questo illustre analista esaminava idrocarburi naturali potenzialmente utili per la produzione di energia nella nascente industria autarchica del primo dopoguerra. La *simonellite* di Fagnano presso Montepulciano (Siena), descritta da G. Boeris (1918-19) ed analizzata da R. Ciusa e A. Galizzi (1921), è un terpenoide di formula  $C_{19}H_{24}$  affine al retene. È una specie mineralogica valida a tutti gli effetti, che ha avuto anche l'onore di suscitare l'interesse di uno dei maggiori chimici organici italiani, E. Ghigi che, conformemente all'indirizzo generale della chimica organica, non si limitò a studiarne la struttura, ma ne effettuò la sintesi e l'esame completo delle proprietà (E. Ghigi e G. Fabbri, 1965; E. Ghigi *et al.*, 1968).

Peraltro la *simonellite* era già stato riesaminata anche dai giovani assistenti di Ciro Andreatta, successo a Boeris sulla cattedra bolognese. Anche se non direttamente interessato ai minerali organici (e purtuttavia non sdegnoso di interessarsi occasionalmente anche di questo settore: C. Andreatta e I. Forni, 1952, 1953), egli ritenne suo dovere indirizzare F. Emiliani e R. Pellizzer prima allo studio morfologico (1952) poi alla caratterizzazione ai raggi X (1953) della *simonellite*, e al secon-

do fece anche eseguire, come si è visto, lo studio ai raggi X della bombiccite. Gli studi condotti da Emiliani e Pellizzer dimostrarono la perfetta cristallinità della simonellite e ne confermarono anche l'assoluta indipendenza da ogni altro composto naturale.

Anche il successore di Andreatta, Paolo Gallitelli, proseguì questa meritoria opera di stimolo inducendo altri giovani assistenti (tra cui l'attuale titolare della cattedra bolognese, L. Riva di Sanseverino) ad affrontare lo studio cristallografico strutturale prima della simonellite poi della «bombiccite» (E. Foresti *et al.*, 1969, 1978). Pertanto questi due minerali sono, al momento, i meglio conosciuti tra tutti gli idrocarburi solidi riscontrati in natura, anzi sono tra i pochi di cui sia stata risolta la struttura, cosa che, fino a pochi anni or sono, appariva indubbiamente complessa.

Al periodo di titolarità di Gallitelli va riconosciuto un altro grande contributo allo sviluppo della conoscenza delle sostanze organiche naturali italiane: Judy Frondel, moglie proprio di colui che aveva spinto a ridurre all'osso il numero dei minerali organici, poté avvalersi allora della ricchissima collezione di ambre del museo bolognese, dovuta soprattutto alle raccolte di Bombicci (1890, 1895), per uno studio completo delle ambre italiane della Sicilia (Simeto, Salso, Agira, Gagliano, Melito) e dell'Appennino Bolognese (Scanello, Sillaro, Solignano). L'ambra non è propriamente un minerale: piuttosto è un mineraloide, ma è comunque un bene per la conoscenza naturalistica dell'Italia che il livello di cognizione delle sue ambre sia finalmente pari a quello delle ambre baltiche.

Nell'università di Firenze si può identificare, se non proprio la seconda scuola in cui fu portato avanti in Italia lo studio dei minerali organici, almeno uno dei centri in cui è stato elevato l'interesse per queste sostanze. Anche qui le motivazioni della ricerca appaiono piuttosto occasionali e collegate ad un altro filone in cui Firenze per lungo tempo ha assolto il ruolo di centro di massima propulsione scientifica in Italia, più che a una esplicita volontà di sviluppo sistematico. Si può infatti far risalire lo studio dei minerali organici a Firenze al trasferimento da Pisa in questa sede di Ernesto Manasse, cui si doveva la scoperta (1910) della «oxalite» (poi riconosciuta essere sinonimo di humboldtina) nella coltre di alterazione del giacimento di pirite di Capo d'Arco, in quell'isola d'Elba che era una tradizionale area di ricerca della scuola fiorentina.

Lo studio di E. Manasse sulla «oxalite» è un modello di descrizione mineralogica quale essa poteva venir eseguita con i mezzi a disposizione nel primo Novecento (e cioè analisi chimica, proprietà morfologiche ed ottiche, studio minerogenetico). Analogamente, la risoluzione della sua struttura, compiuta mezzo secolo dopo da Fiorenzo Mazzi e Carlo Garavelli (1957, 1959) su nuovi campioni rinvenuti da quest'ultimo a Capo Calamita (1955), può a buona ragione essere considerata un modello di studio strutturale eseguito con gli ancor poveri mezzi a disposizione nel secondo dopoguerra, ma con tanto tantissimo ingegno. La *humboldtina*,  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , era stato il secondo minerale organico mai rinvenuto (M. de Rivecourt, 1821), dopo la mellite e, come questa, mai posto in discussione (se non nel nome, dato che J.A.F. Breithaupt più volte rivendicò la priorità alla sua «Faseresin» (1820) o «Eisenresin» (1822) e infine «oxalite» (1823), ma sempre senza successo). Essendo un ossalato che si trova nelle litoclasti delle ligniti associato a gesso, come

questo è di sicura origine inorganica e quindi non è stata mai espunta da nessuna classificazione mineralogica, neppure da quella estremamente selettiva di C. Palache *et al.* (1951). I ritrovamenti dell'isola d'Elba hanno il merito di metterne in luce una nuova modalità di genesi: essa incrosta infatti la coltre di alterazione della piritite dei giacimenti elbani (il cosiddetto «cappellaccio») là dove questo è ricoperto da uno spesso mantello vegetale. Indubbiamente deriva da una reazione tra gli acidi generati dalle radici delle piante con il Fe abbondantemente presente nel suolo, probabilmente per precipitazione da una soluzione favorita da particolari situazioni ambientali. A questo minerale quindi si applica la seconda motivazione (quella geologica oggettiva) che sembrerebbe fare dell'Italia una terra privilegiata per quanto riguarda lo studio dei minerali organici.

La stessa motivazione, a maggior ragione, vale per la *minguzzite*,  $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ , altro ossalato rinvenuto da Carlo Lorenzo Garavelli (1955) a Capo Calamita, dove è intimamente associato alla humboldtina. I minuti cristalli verdi della *minguzzite* sono sempre ingialliti in superficie o ricoperti da una patina giallo-bruna di trasformazione, dimostrando così di poter diventare instabili nello stesso loro ambiente naturale di formazione. Garavelli poté dimostrare (anche con l'ausilio di sintesi opportune) che la *minguzzite* è fotolabile e che, esposta alla luce, tende a trasformarsi in humboldtina probabilmente passando attraverso una fase intermedia in cui il ferro viene ridotto (ferroossalato potassico). La *minguzzite* è il secondo olotipo italiano di minerale organico; il ferroossalato potassico, se fosse comprovato, sarebbe il terzo, ma né lo studio di Garavelli, benché esaustivo, lo ha suffragato, né è mai stato trovato successivamente da altri. Bisognerà senza dubbio ricorrere a una attenta e mirata campagna di ricerca ed a una successiva rigorosa cura nella conservazione dei campioni se si vorrà dimostrare la reale presenza del ferroossalato potassico in natura.

Alla scuola di Firenze va anche il merito di avere segnalato per prima in Italia la *whewellite*,  $Ca(C_2O_4) \cdot H_2O$  (C. Cipriani e L. Franchi, 1958), mentre è a un cultore di mineralogia associato alla scuola di Bologna (G. Tirelli, 1976-77) che va quello del ritrovamento della *weddellite*, il corrispondente ossalato di calcio biidrato. L'ambiente in cui è stata trovata per la prima volta in Italia la *whewellite* presenta particolarità tali da meritare una descrizione dettagliata. Normalmente questo ossalato si trova associato a resti di piante fossili, poiché è un prodotto comune della biosintesi (ad esempio, nel corpo umano lo si trova come costituente dei calcoli urinari). È stato però anche trovato, in cristalli di grosse dimensioni, alle salbande di vene idrotermali di solfuri, soprattutto là dove esse attraversano orizzonti riducenti come strati di lignite e di carbone. Il primo ritrovamento italiano è invece a Roma, al Colosseo e all'Arco di Costantino: qui la *whewellite* è il componente predominante (ma non esclusivo poiché è presente anche gesso) della crosta di alterazione bruno-giallastra dei due monumenti. L'interpretazione genetica che ne danno C. Cipriani e L. Franchi è che la sua formazione sia legata all'azione di licheni. A conferma di essa si può addurre il fatto che J. Liebig aveva trovato che le patine biancastre sulle colonne del Partenone erano di *whewellite* (che chiamò *thierschite*) e questo già un secolo fa (1853), in epoca cioè non sospetta di inquinamento atmosferico dovuto a smog. Attualmente, purtroppo, si sa bene che croste di ossalati sono sem-



pre presenti, associate a gesso, su moltissimi se non tutti i monumenti, non solo quelli marmorei (V. Alunno Rossetti e M. Tabasso Laurenzi, 1973; M. Del Monte e C. Sabbioni, 1983; M. Franzini *et al.*, 1984) e che sono proprio loro che generano il progressivo sfarinarsi delle superfici scolpite, passando reversibilmente da whewellite a weddellite al variare delle condizioni di insolazione e di umidità ambientale e quindi dilatandosi e contraendosi.

Sempre a Firenze venne risolta per la prima volta la struttura della whewellite (G. Cocco, 1961; G. Cocco e C. Sabelli, 1962), utilizzando però materiale non italiano (*vide infra*).

Il terzo olotipo di minerale organico riconosciuto all'Italia dalla letteratura internazionale è la *refikite*, un idrocarburo scoperto da D. La Cava (1852) nella lignite di Montorio al Vomano (Teramo). Lo stato di questo minerale è in realtà rimasto a lungo molto dubbio, tanto da giustificare appieno le esitazioni dei mineralisti sistematici anche non puristi. I dati disponibili erano infatti scarsi e inadeguati: un'analisi chimica vecchia di oltre un secolo (e probabilmente sbagliata come quasi tutte le analisi dell'epoca, quando il deficit analitico era dato come ossigeno), un punto di fusione, qualche osservazione sulla morfologia, l'aspetto e la reattività. Mancavano soprattutto i dati che identificano sicuramente un minerale agli occhi di un mineralista moderno: quelli cristallografici ottenuti ai raggi X. Questi dati sono stati ottenuti solo recentemente, utilizzando non il materiale originale, che è andato perso, ma altro proveniente da radici fossili di pini contenuti nella torbiera di Kolber, in Baviera (H. Strunz e B. Contag, 1965). La *refikite* di questa località è un composto cristallino di formula  $C_{20}H_{32}O_2$  e di simmetria ortorombica, affine all'acido  $\Delta 13$ -diidro-destropimarico, come confermano anche gli spettri d'assorbimento ottenuti nell'infrarosso.

Se il riesame della *refikite*, così mal descritta in passato, ha portato a questo risultato positivo, chissà che non si debbano un giorno accettare come specie mineralogiche valide altre sostanze come la *hatchettina* (L. Bombicci, 1877), la *hofmannite* (E. Bechi, 1878), la *ozocerite* (O. Silvestri, 1881), la *piropissite* (E. Stöhr, 1870; I. Guareschi, 1871), tutte sostanze che sono state espunte dalla letteratura mineralogica non perché sottoposte a un accurato riesame, ma perché la carenza di dati che presenta la fonte le rende inaffidabili all'occhio di uno studioso moderno. Di tutte, solo la *piropissite* sicuramente non è una specie mineralogica valida, ma probabilmente un miscuglio di diverse resine (S. Bonatti, 1929).

Questa situazione di incertezza si esemplifica bene con quanto è avvenuto per la *idrialina*, un minerale che a rigore non può più essere considerato italiano, poiché Idria, dove fu scoperto, è ora in Slovenia. L'*idrialina* (J.B. Dumas, 1832) è stata analizzata ripetutamente nel secolo scorso sia per essere il primo idrocarburo solido scoperto in natura, sia per il fatto di essere contenuta nel noto giacimento di mercurio, sia perché considerata interessante per capire le proprietà dell'idrile. Il confronto delle migliori analisi portava concordemente alla formula  $C_{80}H_{56}O_2$  (G. Goldschmiedt, 1880), ma non valse a salvarla dall'essere posta in dubbio, anche se i dati fisici disponibili erano nel complesso discreti e ne indicavano una chiara simmetria monoclinica (V. von Zepharovich, 1888). Avvenne quindi che quando in un giacimento di mercurio della California F.E. Wright e E.T. Allen (1926, 1930) rin-

vennero un idrocarburo chimicamente analogo, ma ortorombico, poterono a buon diritto considerarlo nuovo («curtisite»). Questa specie tuttavia fu prima screditata come chimicamente identica all'idrialina da K. Tucek e J. Kourimsky (1953), ma poi riconvalidata da I.A. Budko e V.A. Frank-Kamenetskij (1957), proprio in base a uno studio ai raggi X che ne confermava la simmetria ortorombica.

Dunque il problema dei rapporti tra idrialina e curtisite rimaneva aperto, sia per la disparità di simmetria riscontrata sia — e soprattutto — perchè i campioni usati nella revisione erano di provenienza diversa da quella dell'olotipo. Fu così che H. Strunz e B. Contag (1965) riesaminarono in dettaglio l'idrialina di Idria, ne indicarono l'affinità col picene e quindi la formula  $C_{22}H_{14}$  (pur segnalandovi tracce di altri idrocarburi affini) ed infine ne determinarono cella elementare e simmetria, risultata proprio ortorombica come quella della «curtisite».

L'idrialina sembra perciò essere una specie valida e per il principio della priorità le spetta di figurare nella letteratura mineralogica al posto della curtisite, tanto più che un successivo studio di questa ai raggi X ha mostrato che è una miscela di picene e crisene (T.A. Geissman *et al.*, 1967). Ed ecco che non molto tempo fa uno studio della curtisite e dell'idrialina delle rispettive località-tipo eseguito con metodi ultramoderni tipici della Chimica organica (separazione cromatografica, spettrometria UV e di massa) dimostra che sono diverse, ma scredita entrambe come miscugli di varie sostanze (M. Blumer, 1975). Per l'idrialina, in particolare, si tratterebbe di un miscuglio di naftenopicene e tribenzofluorene con tracce di benzopicene, naftenobenzopicene, pentabenzotiofane ed altro.

Che fare allora? Dobbiamo credere ai metodi spettroscopici e quindi screditare definitivamente l'idrialina oppure a quelli cristallografici ai raggi X e farne il quarto olotipo italiano (trascurando il fatto che ora la sua località tipo è in Jugoslavia)? In questo ultimo caso dovremmo forse addirittura sperare che sia una specie valida anche la *trinkerite*, trovata nella miniera di carbone di Carpano presso Albona (provincia di Pola, ora in Croazia), descritta da G. Tschermak (1870) e mai più ristudiata da allora: il numero di olotipi salirebbe allora a cinque, facendo realmente dell'Italia il paese d'elezione dei minerali organici.

#### *Ricerche su minerali organici non italiani*

Il contributo italiano alla conoscenza dei minerali organici non si riduce allo studio di quelli rinvenuti in Italia, ma si estende anche a molti di quelli rinvenuti all'estero ed anche agli analoghi di minerali ottenuti per via sintetica.

Così, tra gli ossalati, le strutture cristalline della *whewellite* e della *weddellite* sono state determinate da ricercatori italiani non sulla base del materiale italiano, che è una polvere, ma utilizzando, per la prima, cristalli provenienti dall'Alsazia (G. Cocco, 1961; G. Cocco e C. Sabelli, 1962). Entrambe sono state successivamente raffinate o utilizzando cristalli tratti da calcoli urinari (V. Tazzoli e M.C. Domeneghetti, 1980), oppure cristalli sintetici (S. Deganello, 1980, 1981, 1988; S. Deganello e M.O. Piro, 1981). Questi due ossalati sono stati poi oggetto di numerosi altri studi: determinazioni sperimentali e teoriche sulle modalità di precipitazione

(C. Rinaudo e M. Franchini-Angela, 1985), sulla morfologia (M. Franchini-Angela e D. Aquilano, 1979, 1983, 1984), sulle geminazioni (D. Aquilano e M. Franchini-Angela, 1981, 1985), sui rapporti epitattici (S. Deganello e F.L. Coe, 1983) ed altro ancora. Che cosa giustifica questa reiterazione di studi? Non certo il ruolo geologico di questi minerali, che è modesto, bensì quello biologico che essi assumono in Medicina (e.g. S. Deganello e F.L. Coe, 1983; C. Rinaudo e M. Franchini-Angela, 1985) e quello che tali ossalati possono avere nell'ambiente e nel restauro dei monumenti (M. Del Monte e C. Sabbioni, 1983; M. Franzini *et al.*, 1984). La Mineralogia come scienza naturalistica passa in questo caso in subordine di fronte ad esigenze ben più immediate.

Anche la *mellite*, il primo di tutti i minerali organici, è stata studiata in modo determinante da italiani, pur essendo stata rinvenuta in Italia in un'unica occasione (C.L. Garavelli *et al.*, 1974), in un livello carbonioso, probabilmente un focolare, nell'insediamento mousteriano della Grotta Romanelli di Otranto. Nell'Ottocento già A. Bartoli con i suoi collaboratori aveva effettuato numerose analisi di melliti naturali, determinata la sua capacità termica e ottenuta la sintesi elettrolitica (1882, 1884) avendo come fine suo primario di produrla su scala industriale. È però solo recentemente che C. Giocovazzo *et al.* (1973) ne hanno raffinato la struttura su un cristallo di Arten in Turingia, la località-tipo. Hanno così potuto (finalmente! dopo quasi due secoli dalla scoperta!) stabilirne la vera formula, determinando che il numero di molecole d'acqua contenuto è 16, non 18 come risulta nella letteratura fin dal tempo di F. Wöhler (1826), che aveva voluto correggere la prima analisi effettuata da M. H. Klaproth (1800): una bella dimostrazione che anche il più abile degli scienziati (Wöhler è colui che per primo sintetizzò l'urea - vedi sopra) può sbagliare ed indurre per lungo tempo gli altri scienziati in errore, a spese della reputazione di un ricercatore più antico, ma non per questo meno accurato e valido! Giocovazzo *et al.* (1973) hanno potuto inoltre dimostrare che una delle molecole d'acqua non è coordinata dall'Al, ma si comporta come «libera» e spiegare così tanti dei problemi che erano stati incontrati nella preparazione industriale di questa sostanza.

Tra i lavori sugli idrocarburi oramai diventati antichi, ma che rimangono sempre fondamentali per la conoscenza del minerale, non si può sottacere lo studio di A. Rosati (1912) sulla *fichtelite*. Questo minerale,  $C_{19}H_{34}$ , fu rinvenuto da C. Bromeis (1841) come rivestimento delle radici di pini del Fichtelgebirge e fu ripetutamente studiato nelle prime fasi di sviluppo della Chimica organica perché colpiva molto il fatto che un solido cristallino potesse formarsi direttamente da un vegetale ancora vivente. Utilizzando cristalli ottenuti raffinando le masse informi della località-tipo e altri cristalli naturali di varie località tedesche, Rosati (1912) ne determinò in via definitiva la morfologia ed il rapporto parametrico fondamentale, ma non la struttura, ovviamente, dato che l'uso dei raggi X in cristallografia era all'epoca ancora sconosciuto. Toccò quindi a W.M. Mazee (1948) rivelarne la complessità strutturale facendo uso di cristalli di sintesi: si tratta di dimetil-isopropil-peridro-fenantrene.

Ho già ricordato, per quanto riguarda gli idrocarburi naturali, lo studio ai raggi X sulla hartite di Köflach (Austria) tramite il quale R. Pellizzer (1955) poté dimostrarne l'identità con la «bombicite».

Tra i lavori oramai antiquati, ma pure interessanti poiché riguardano idrocarburi poco noti che da molti non sono considerati veramente minerali in quanto possono presentarsi anche come non solidi a temperatura ambiente, ricordo gli studi di G. Cesaro (1891, 1903) sulla dilatazione termica di *hatchettina* e *ozocerite*, che nella sua anisotropia sembrerebbe indicare la natura cristallina di queste sostanze normalmente considerate delle cere fossili. Si tratta probabilmente di un esempio naturale di stato mesomorfo, ma mancano, ancora una volta, verifiche moderne che servano di conferma.

### *Conclusioni*

Sono trascorsi due secoli dalla scoperta del primo solido organico in natura e durante questo periodo molto è stato fatto per approfondire la conoscenza di questi minerali, anche se quanto è stato fatto sul materiale naturale è incomparabilmente meno di quanto l'ingegno umano sia riuscito a realizzare in laboratorio. Non vi è certa proporzione tra i quasi 30 composti organici ai quali viene attualmente riconosciuto lo stato di specie mineralogiche (e di alcune di queste si può ancora mettere in dubbio la validità) e le decine di migliaia di composti organici che sono stati prodotti artificialmente. Il risultato sembra ancor più modesto quando si considera che, nello stesso periodo di tempo, il numero dei composti inorganici rinvenuti in natura è cresciuto da 500 circa a quasi 3900, mentre i composti inorganici artificiali sono cresciuti (anche se meno di quelli organici) fino agli attuali 35-40.000.

I mineralogisti hanno indubbe responsabilità al riguardo: certamente troppo pochi di loro si dedicano con costanza ai minerali organici, ma anche madre natura non sembra essere particolarmente proclive a favorirli. Basti pensare che nell'ultimo ventennio sono stati rinvenuti tra 35 e 70 minerali nuovi all'anno e che in tutto questo periodo solo 2 (ripeto: due in tutto) sono organici.

È evidente che vi è una causa oggettiva che si somma alle cause soggettive che provocano lo scarso sviluppo di questo settore. A mio avviso, questa causa oggettiva va ricercata nella relativa labilità dei composti organici in ambiente geologico. Essi non sono stabili alle pressioni e temperature anche moderate della crosta terrestre che costituisce gran parte delle terre emerse. Sono invece stabili nelle condizioni della superficie terrestre e quindi competono con la biosfera, che ne è il costituente predominante. Però spesso non sono persistenti neanche in tale ambiente superficiale: l'umidità, l'acidità, il grado di ossidazione, perfino la luce li destabilizzano. Non appena poi vengono coinvolti in movimenti tettonici vengono distrutti, dando origine a grafite.

L'organismo vivente, che è costituito in larga prevalenza da composti organici, si salva dalla distruzione migrando o salva la sua specie dalla scomparsa adattandosi ad una nuova nicchia trofica. Il minerale è per sua natura immobile, quindi viene in ogni caso distrutto non appena mutano significativamente le condizioni ambientali.

Nel quadro un po' deprimente della mineralogia organica in generale, esiste tuttavia una realtà che può rappresentare un fattore di consolazione per i ricercatori italiani. La situazione geologica della nostra penisola sembra essere relativamente

favorevole alla formazione e (ciò che soprattutto conta) alla conservazione dei minerali organici. Otto (o 10, se si considerano i territori dell'Istria passati alla Jugoslavia) delle 30 specie riconosciute sono state rinvenute anche in Italia e di queste tre per la prima volta (di più, se vogliamo rivendicare l'Istria). Se una di queste tre specie è ancora nota in modo relativamente insoddisfacente (refikite), le altre due (simonellite e minguzzite) sono sicuramente da annoverare tra le meglio studiate di tutte le specie organiche finora descritte.

Inoltre, sono anche significative le due ambientazioni geologiche in cui queste specie sono state trovate. La simonellite deve la sua origine alla trasformazione inorganica di sostanze inizialmente formatesi come materia vivente (in questo caso vegetali); la minguzzite deriva dalla reazione di acidi organici di origine vegetale con basi del substrato inorganico. La minguzzite, in particolare, è testimone di una mineralogenesi subattuale (il cappellaccio della miniera di Capo Calamita in cui è stata rinvenuta è per lo meno etrusco o più recente) e di condizioni di conservazione eccezionali, poiché, essendo fotolabile, viene facilissimamente trasformata in composti più stabili. Anche la humboldtina si è formata in superficie e in età subattuale; essa è però stabile a contatto dell'aria e della luce e questo le assicura una relativa durevolezza nell'ambiente superficiale.

Di due altre specie mineralogiche, oltre agli olotipi, i ricercatori italiani possono menar vanto: le caratterizzazioni più complete ed approfondite della hartite e della humboldtina sono state effettuate da loro, così come sono opera di italiani le risoluzioni delle strutture di mellite, weddellite e whewellite. Purtroppo questi due ultimi minerali richiederanno una sempre maggiore attenzione in futuro: sono infatti tipici prodotti di alterazione dei monumenti sottoposti a smog. Pertanto, se molto è stato fatto su di loro, molto di più si dovrà fare in futuro. Un purista potrebbe osservare che non è qualificante studiare croste di alterazione di monumenti, ma anche la Mineralogia può e deve dimostrare così di non volersi mantenere nell'astratto (proprio lei che studia i solidi), ma anzi che è di primaria utilità nella salvaguardia dell'ambiente artistico che ci circonda.

Un'ultima considerazione, purtroppo malinconicamente negativa, riguarda lo stato attuale della ricerca sui minerali organici in Italia. Abbiamo visto come, un po' alla volta partendo da motivazioni occasionali, si siano andate formando due scuole di ricerca, a Bologna e a Firenze, alle quali è dovuto il sostanziale buon livello di reputazione internazionale che all'Italia compete in questo settore. Queste due scuole sono da tempo inattive, per cause momentanee forse (mancata scoperta di nuove specie dal 1978 a oggi e quindi assenza di soggetti di studio), ma forse anche poiché i loro rappresentanti si sono dedicati a settori al momento più appaganti nell'ambito della Chimica organica e della Biochimica.

È augurabile un ritorno di interesse, magari favorito proprio dai colleghi chimici. Se non ci fossero stati i ritrovamenti in natura, cioè i minerali, sarebbe mai stato possibile alla Chimica organica il suo impetuoso sviluppo che, con la petrolchimica, ne ha fatto la struttura portante del mondo contemporaneo? Sicuramente no. E allora bisogna che i colleghi chimici tornino a favorire quei pochi mineralisti che trovano interesse in questi studi, per indurli a riprendere problemi lasciati in sospeso (come quello del ferroossalato potassico) e lo studio di località che già si

sono mostrate particolarmente favorevoli (la Valdarno, l'Elba). È tramite un'armonia di sviluppo delle sue varie componenti che un'intera scienza raggiunge una qualifica di rispetto a livello internazionale. Ci sono settori della Mineralogia in cui questo rispetto è stato, nell'ultimo ventennio, faticosamente ma solidamente conseguito; speriamo perciò che anche alla Mineralogia organica italiana sia ora data la possibilità di confermare i suoi successi passati e di ben presentarsi in futuro nel quadro della ricerca internazionale contemporanea!

*Riconoscimenti.* Ringrazio M. Bondi per avermi fornito in copia alcune rare pubblicazioni antiche e A. Ballio, E. Foresti, C.L. Garavelli e L. Riva di Sanseverino per la lettura critica del manoscritto.

*Nota aggiunta in stampa*

Nel 1991 è apparso (L. Franzini, M. Pasero e N. Perchiazzi - Eur. J. Mineralogy, v. 3, pp. 855-862) il ristudio della *dinite*, un composto organico naturale rinvenuto in Garfagnana nel 1852 e dedicato da G. Meneghini a un collezionista locale. Il riesame dei campioni conservati (o meglio: finiti dimenticati nei depositi) nel Museo di Pisa ha mostrato che si tratta di una specie mineralogica effettiva di composizione  $C_{20}H_{36}$ , ben cristallizzata nel gruppo spaziale  $P2_12_12_1$ , di cui è stata anche risolta la struttura. Si tratta quindi del quinto olotipo italiano, a conferma della asserzione che l'Italia è una terra d'elezione per la Mineralogia organica.

BIBLIOGRAFIA

- ABICH W.H., «von Crell's chemische Annalen», II, 3 (1797).
- ALUNNO ROSSETTI V. e TABASSO LAURENZI M., In: G. Urbani (ed.), *Problemi di conservazione*, Bologna, pp. 375-386 (1973).
- ANDREATTA C. e FORNI I., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», s.8, 13, 14-18 (1952).
- ANDREATTA C. e FORNI I., «Boll. Sc. Med.», 125, 147-149 (1953).
- AQUILANO D. e FRANCHINI-ANGELA M., «Phys. Chem. Minerals», 7, 124-129 (1981).
- AQUILANO D. e FRANCHINI-ANGELA M., «J. Crystal Growth», 73, 558-562 (1985).
- BARTOLI A. e PAPASOGLI G., «Proc. Verb. Soc. Tosc. Sc. Nat.», 3, 174-177 (1882).
- BARTOLI A. e STRACCIATI E., «Gazz. Chim. Ital.», 14, 105-114 (1884).
- BECHI E., «Nuova Antologia», 9, 400-401 (1868).
- BECHI E., «Trans. Acc. Lincei», s. 3, 2, 135-139 (1878).
- BLUMER M., «Chem. Geol.», 16, 245-256 (1925).
- BOERIS G., «Rend. Acc. Sc. Ist. Bologna», 23, 83-87 (1918-19).
- BOERIS G., «Rend. Acc. Sc. Ist. Bologna», 24, 120-125 (1919-20).
- BOERIS G., «Rend. Acc. Sc. Ist. Bologna», 25, 105-110 (1920-21).
- BOMBICCI L., «Mem. Acc. Sc. Ist. Bologna», s. 2, 9, 39-46 (1869).
- BOMBICCI L., «Mem. Acc. Sc. Ist. Bologna», s. 3, 1, 167-186 (1871).
- BOMBICCI L., «Mem. Acc. Sc. Ist. Bologna», s. 3, 8, 317-325 (1877).
- BOMBICCI L., «Mem. Acc. Sc. Ist. Bologna», s. 4, 10, 473-488 (1890).
- BOMBICCI L., «Mem. Acc. Sc. Ist. Bologna», s. 5, 4, 82-88 (1895).
- BONATTI S., «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.», 39, 19-36 (1929).
- BRAGG W.H. e BRAGG W.L., *X-rays and crystal structure*, London, pp. 146, (1916).
- BREITHAAPT A., *Vollständige Charakteristik des Mineralsystems*, Freiberg, p. 139, 252 (1820).
- BREITHAAPT A., «Ann. Physik (Gilberts)», 70, 426-430 (1822).
- BREITHAAPT A., in: Leonahard C.C. von, *Handbuch der Oryktognosis*, Heidelberg, pp. xxxvii + 852 (1827).
- BRIDGE P.J., «Min. Mag.», 39, 346-348 (1973).
- BROMEIS C., «Ann. Chem. Pharm. (Liebig's)», 87, 304-306 (1841).
- BUDKO I.A. e FRANK-KAMENSKIJ W.A., «Zapiski Vses. Miner. Obsc.», 88, 716-719 (1957).
- CESARO G., «Bull. Soc. Géol. Belg.», 18, 1-16, (estr.) (1891).
- CESARO G., «Bull. Acad. Roy Belg.», 432-438 (1908).
- CIPRIANI C. e FRANCHI L., «Boll. Serv. Geol. Ital.», 79, 555-564 (1958).
- CIUSA R. e GALIZZI A., «Gazz. Chim. Ital.», 51, 55-60 (1921).
- COCCO G., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», 31, 292-298 (1961).
- COCCO F. e SABELLI C., «Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. A.», 69, 289-298 (1963).
- DANA J.D., *The system of Mineralogy*, I ed. London, pp. 450 (1837); IV ed., New York & London, 2 voll., pp. 320-534 (1854); VI Ed. ( *Descriptive Mineralogy* a cura di E.S. Dana), New York, pp. 1134 (1892).
- DEGANELLO S., «Zeitschr. Krist.», 152, 247-252 (1980).
- DEGANELLO S., «Acta Cryst.», 837, 826-829 (1981).
- DEGANELLO S., «Rend. Soc. Ital. Miner. Petr.», 43, 1069-1073 (1988).
- DEGANELLO S. e COE F.L., «N. Jb. Miner. Mh.», 6, 270-276 (1983).
- DEGANELLO S. e PIRO O.E., «N. Jb. Miner. Mh.», 2, 81-88 (1981).
- DEL MONTE M. e SABBIONI C., «Environ. Sci. Techn.», 17, 518-522 (1983).
- DOELTER C., *Handbuch der Mineralchemie* (completato da H. Leitmeier), Dresden & Leipzig, v. 4, pt. 3, pp. xxii + 1174 (1931).
- DUMAS J.B., «Ann. Chim. Phys.», 50, 182-197 (1832).
- EKSTRÖM A., FOOKES C.J.R., HAMBLEY T., LOEH H.J., MILLER S.A. e TAYLOR J.C., «Nature», 306, 173-174 (1983).
- EMILIANI F. e PELLIZZER R., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», 12, 724-728 (1952).

- EMILIANI F. e PELLIZZER R., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», 14, 652-657 (nota 1) e 15: 101-107 (nota II) (1953).
- FLEISCHER M., «Amer. Mineral.», 59, 874 (1974).
- FLEISCHER M., *Glossary of mineral species 5th edition (1987)*, Tucson, pp. 211 (1987).
- FORESTI E. e RIVA DI SANSEVERINO L., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», s. 8, 47, 41-54 (1969).
- FORESTI SARANTONI E., KRAJEWSKI A., MONGIORGI R., RIVA DI SANSEVERINO L. e SHELDRIK G.M., «Acta Cryst.», B34, 1311-1316 (1988).
- FRANCHINI-ANGELA M. e AQUILANO D., «J. Crystal Growth», 47, 719-726 (1929).
- FRANCHINI-ANGELA M. e AQUILANO D. in: Wichtig C. (ed.) *Metabolic physicochemical therapeutical aspects of urolithiasis*, Milano, p. 89-91 (1983).
- FRANCHINI-ANGELA M. e AQUILANO D., «Phys. Chem. Minerals», 10, 114-120 (1984).
- FRANZINI M., GRATZIU C. e WICKS E., «Rend. Soc. Ital. Miner. Petr.», 39, 59-70 (1984).
- GARAVELLI C., «Rend. Soc. Min. Ital.», 11, 176-181 (1953).
- GARAVELLI C.L., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», 18, 392-402 (1955).
- GARAVELLI C.L., QUAGLIARELLA ASCIANO F. e VURRO F., «Per. Miner.», 43, 39-49 (1974).
- GEISSMAN T.A., SIM K.Y. e MURDOCH J., «Experientia», 23, 793-794 (1967).
- GHIGI E. e FABBRI G., «Atti Acc. Sc. Bologna», s. 12, 2, 1-18 (estr.) (1965).
- GHIGI E., DRUSIANI A.M., PLESSI L. e CAVRINI V., «Gazz. Chim. Ital.», 98, 795-799 (1968).
- GMELIN J.F., «Linn. Syst.», v. 3, 282 (1793).
- GOLDSCHMIEDT G., «Sitzber. Wiener Akad.», 80, 290-316 (1880).
- GROTH P., *Chemische Krystallographie*, 5 voll., Leipzig (1906-1919).
- GUARESCHI I., «Boll. Com. Geol. Ital.», 2, 70-78 (1871).
- HÄIDINGER W., «Ann. Phys. Chem. (Poggendorffs)», 54, 261-265 (1841).
- HINTZE C., *Handbuch der Mineralogie* (edito a cura di G. Linck). Berlin & Leipzig, v. 1, s. 4, m. 1, pp. xii + 1454 (1933).
- KARSTEN H., «Museum Leskeanum», v. 2, pt. 1, p. 335 (1789).
- KHAVARI-KHORASANI G., «Bull. Canad. Petroleum Geol.», 31, 123-126 (1983).
- KLAPROTH M.H., «von Crell's chem. Annalen», 1, 3 (1800).
- LA CAVA D., «Journ. connaissances médicales», Paris (1852) (*vide*: A. des Cloizeaux: *Manuel de Minéralogie*, Paris, vol. 2, p. 58-59, 1874).
- LAMPADIUS W.A., *Sammlung praktischer chemischer Abhandlungen*, v. 2, p. 114 (1795).
- LIEBIG J., «Ann. Chem. Pharm. (Liebig's)», 86, 113-115 (1853).
- MANASSE E., «Rend. Acc. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», s. 5, 19, 138-145 (1910).
- MAZEE W.M., «Rec. Trav. Chim. Pays-Bas», 67, 197-199 (1948).
- MAZZI F. e GARAVELLI C., «Per. Miner.», 26, 269-303 (1957).
- MAZZI F. e GARAVELLI L., «Per. Miner.», 28, 243-248 (1959).
- MILTON C., DWORNIK E.J., ESTEP-BARNES P.A., FINKELMAN R.B., PABST A. e PALMAR S., «Amer. Mineral.», 63, 930-937 (1928).
- PALACHE C., BERMAN H. e FRONDEL C., *The system of Mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana. Yale University 1837-1892*, VII ed., New York, v. 2 pp. xi + 1124 (1951).
- PELLIZZER R., «Rend. Acc. Naz. Lincei, cl. sc. fis. mat. nat.», 19, 58-62 (nota I) e 19, 150-155 (nota II) (1955).
- PIRIA R., «Nuovo Cimento», 1, 346-349 (1855).
- RINAUDO C. e FRANCHINI-ANGELA M., «Rend. Soc. Ital. Miner. Petr.», 40, 285-288 (1985).
- RIVERO M. DE, «Ann. chim. phys.», 18, 207-210 (1821).
- ROSATI A., «Zeitschr. Krist.», 50, 126-132 (1912).
- SAVI P., *Atti della prima riunione degli scienziati italiani tenuta in Pisa*, p. 77 (1839).
- SAVI P., «Nuovo Cimento», 1, 342-346 (1855).
- SCHRÖTTER A., «Ann. Phys. Chem. (Poggendorffs)», 59, 37-76 (1843).
- SILVESTRI O., «Boll. Com. Geol. Ital.», 12, 578-579 (1881).
- STÖHR E., *Intorno ai depositi di lignite che si trovano in Val d'Arno superiore ed intorno alla loro posizione geologica*, Modena, 26 pp. (1870).
- STRUNZ H., *Mineralogische Tabellen*, I ed., Leipzig, pp. xii + 287 (1941); VII ed., Leipzig, pp. vii + 621 (1978).
- STRUNZ H., «Aufschluss», 31, 311-371 (1980).



- STRUNZ H. e CONTAG. B., «N. Jb. Miner. Mh.», 1965, 19-25 (1965).  
TAZZOLI V. e DOMENEGHETTI C., «Amer. Mineral.», 65, 327-334 (1980).  
TIRELLI G., «Miner. Petrogr. Acta», 21, 93-100 (1976-77).  
TACHERMAK G., «Mineral. Mitt.», 20, 279-298 (1870).  
TUCEK K. e KOURIMSKY J., «Rozpravy Ceskosl. Akad. Ved.», 63, 1-18 (1953).  
WERNER A.G., «Bergm. Journ.», 1, 380-395 (1789).  
WÖHLER F., «Ann. Phys. Chem. (Poggendorffs)», 7, 325-334 (1826).  
WÖHLER F., «Ann. Phys. Chem. (Poggendorffs)», 12, 253-256 (1828).  
WRIGHT F.E. e ALLEN E.T., «Amer. Mineral.», 11, 67 (1976).  
WRIGHT F.E. e ALLEN E.T., «Amer. Mineral.», 15, 169-173 (1930).  
ZEPHAROVIC V. VON, «Zeitsch. Kryst.», 13, 135-144 (1888).