

NOTE

CURZIO CIPRIANI

SULLA DIFFUSIONE DI TRACCE DI ARGENTO FRA I PRODOTTI DELL'ATTIVITÀ FUMAROLICA VESUVIANA

Ferruccio Zambonini nella sua *Mineralogia Vesuviana* (12), citando affermazioni di alcuni studiosi dei secoli passati, come Cornelio (1688) e De Nobili (1822), si meraviglia che i dotti del tempo condividessero la vecchia credenza popolare che voleva vedere al Vesuvio gemme e metalli preziosi. Infatti ricerche scientifiche condotte sui prodotti vesuviani dal secolo scorso ad oggi non hanno consentito di riconoscere la presenza di gemme o di metalli preziosi.

Eppure se si scende alla ricerca di elementi in tracce si ritorna vagamente alle antiche credenze. Infatti in vari prodotti fumarolici recenti (1944) come in altri precedenti (1933) si trova costantemente argento in tracce, ciò che appare particolarmente interessante per il chimismo del magma vesuviano e per il problema geochimico dell'argento in generale.

Nella sua « *Geochimica* » il Rankama, basandosi principalmente sui lavori di Goldschmidt e della sua scuola (3), considera l'argento, fortemente arricchito nella fase a solfuri delle meteoriti (18 g/ton nella troilite, 4 nel ferro-nichel e 0 nelle meteoriti silicate), un elemento tipicamente calcofilo e sostiene questa asserzione anche col fatto che in natura l'argento, oltre che allo stato libero, si trova principalmente combinato come solfuro o talvolta come seleniuro o tellururo. Solamente nel descrivere il ciclo di tale elemento il Rankama prende in considerazione la formazione di alogenuri di argento ed in particolare dei cloruri come derivanti dalla riprecipitazione dell'argento, passato in soluzione come solfato, ad opera di acque ricche di cloro (6).

La prima osservazione sulla presenza di argento in prodotti di attività vulcanica si deve a J. W. Mallet che nelle ceneri del Cotopaxi e del Tunguragua riscontrò tracce di questo metallo che suppose essere stato eruttato come metallo allo stato di vapore (1).

Per quanto riguarda il Vesuvio, tracce di argento furono rin-

venute per la prima volta da Minguzzi in alcune fumarole a solfati dell'eruzione del 1933 (5).

Come sarà mostrato dettagliatamente più avanti, i prodotti di un gruppo di fumarole vesuviane a cloruri alcalini mostrano di contenere argento nella misura di 10^{-3} ‰. Questo risultato può essere importante in particolar modo per la geochimica dell'argento che finora è stata impostata esclusivamente sulla sua calcofilia considerando la presenza dei suoi alogenuri solo come un fenomeno sedimentario o metamorfico locale. Invece l'argento che entra in ciclo attraverso le emanazioni delle lave è una frazione notevole dell'argento in circolazione.

Il contenuto medio di Ag delle rocce eruttive è 0,10 g/ton ed anche per i sedimenti si può assumere 0,10 g/ton come media dei valori 0,05 g/ton per gli scisti e 0,44 g/ton per le arenarie prendendo un fattore peso di 9:1 in favore dei primi. Secondo Wattenberg (10) il contenuto in Ag dell'acqua di mare è 0,3 γ /lt cioè 0,0003 g/ton.

Secondo Goldschmidt per ogni cmq. di superficie terrestre 160 kg di rocce eruttive danno origine a 155 kg di sedimenti ed a 278 kg di acqua di mare.

Moltiplicando questi valori per il rispettivo contenuto in Ag si ha:

Rocce eruttive	$0,160 \times 0,10$	= gr 0,0160	di Ag per cmq. di superf. terr.
» sedimentarie	$0,155 \times 0,10$	= » 0,0155	» » » » » » » »
Acqua marina	$0,278 \times 0,0003$	= » 0,00008	» » » » » » » »

Dunque l'argento contenuto nell'acqua marina è una frazione assolutamente trascurabile dell'argento in ciclo.

Nelle fumarole a cloruri (ca. 50 ‰ Cl) il contenuto medio di Ag è $1,5 \cdot 10^{-3}$ ‰, ossia si ha un rapporto Ag/Cl di $3 \cdot 10^{-5}$. Poichè si ammette generalmente che i sali presenti nell'acqua marina derivino dall'attività fumarolica, si può calcolare la quantità di argento entrata in ciclo attraverso le emanazioni gassose moltiplicando per il fattore Ag/Cl il cloro contenuto nei 278 kg di acqua di mare (*). Avremo così:

$$0,278 \times 19000 \times 0,00003 = 0,158 \text{ gr di Ag per cmq. di superf. terr.}$$

Dunque l'argento entrato in ciclo attraverso le emanazioni gassose è una frazione notevole dell'argento in circolazione.

(*) L'acqua di mare ha un contenuto medio di Cl di 19000 g/ton.

Parte sperimentale. — Nel periodo di attività fumarolica seguente l'ultima eruzione vesuviana (1944) furono raccolti al margine occidentale della valanga costeggiante ad W la colata lavica principale settentrionale presso il Colle Margherita alcuni campioni di prodotti fumarolici (*).

Tutti questi campioni si presentano come croste bianche con una leggerissima sfumatura sull'azzurro abbastanza tenacemente attaccati a piccoli ammassi di lava.

I campioni risultano costituiti da una massa monorifrangente oltre ad alcuni rarissimi cristallini birifrangenti con indice piuttosto elevato. Con obbiettivi a forte ingrandimento la massa si risolve in un aggregato di cristallini cubici con indici 1,490 e 1,544 identificabili perciò con la silvite e l'alite.

Di questi campioni è stata preliminarmente eseguita un'analisi spettrografica qualitativa. L'esame degli spettrogrammi ha dato per certa, mediante il riconoscimento delle loro righe ultime, la presenza dei seguenti elementi nelle proporzioni indicate dalla rappresentazione semiquantitativa.

TABELLA I

	1	2	2bis	2ter	3	3bis	5	6	8
Ag	-3	-3	-3	-2	-2	-2	-2	-3	-2
Al	-1	-1	-1	-1	-1	-2	-1	ass	-1
Ca	+1	+1	-1	+2	+1	-1	-1	-1	-1
Cu	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-2	-1	-2
Fe	-2	ass	ass	ass	ass	ass	ass	ass	ass
K	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
Li	-5	ass	ass	-4	ass	ass	ass	-5	ass

(*) I campioni furono inviati dal Prof. Imbò al Prof. Carobbi che me li affidò per lo studio.

Il Prof. Imbò, che qui vivamente ringrazio, ci ha fornito i seguenti dati:

<i>campione</i>	<i>giorno di raccolta</i>	<i>temperatura</i>
1	28/XII/44	250°
2	15/V/44	700°
2 bis	15/V/44	700°
2 ter	15/V/44	700°
3	22/VIII/44	500°
3 bis	22/VIII/44	500°
5	13/VI/44	700°
8	19/VI/44	600°

	1	2	2bis	2ter	3	3bis	5	6	8
Mg	-1	-1	-1	+1	-1	-1	-1	-1	-1
Mn	-2	-3	-4	-1	-2	-4	-3	ass	-1
Na	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3	+3
Ni	ass	ass	ass	-4	-3	-3	ass	ass	ass
Pb	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-2	ass	-1
Rb	ass	ass	ass	-1	ass	ass	ass	-5	ass
Si	-2	-2	-2	-2	-3	-3	-3	-2	-3
Sr	-1	ass	ass	+1	+1	-1	+1	ass	+1
Ti	-1	ass	ass	-2	ass	ass	ass	ass	ass
Tl	-3	ass	ass	-2	-3	ass	ass	ass	-2
V	-4	ass	ass	-3	-3	ass	-5	ass	ass
Zn	ass	ass	ass	ass	ass	ass	ass	ass	-3

+3 = oltre 10%, +2 = ca. 10%, +1 = ca. 1%, -1 = ca. 0,1%, -2 = ca. 0,01%, -3 = ca. 0,001%, -4 = ca. 0,0001%, -5 = tracce spettrografiche.

Del campione n. 5, perfettamente solubile in acqua, ho eseguito l'analisi quantitativa determinando il cloro volumetricamente col metodo di Volhard e separando il sodio dal potassio con acido cloroplatinico.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Cl	53.43 %
K	25.16
Na	20.13
Al	0.03
Ca	0.07
Mg	0.01
H ₂ O	0.26
res. ins.	0.60
	<hr/>
	99.69 %

Sugli altri campioni ho effettuato la sola determinazione del cloro sempre volumetricamente secondo Volhard con i seguenti risultati:

	1	2	2bis	2ter	3	3bis	8
Cl %	52.82	52.45	53.83	45.39	52.69	53.69	54.03

Confrontando questi dati con la percentuale di cloro trovata nel campione n. 5 (53.43) si può concludere che tutti i campioni hanno analoga composizione chimica salvo una maggiore o minore quantità di residuo insolubile (lava) presente in ciascuno e non completamente eliminabile nella preparazione del campione.

Questa uguaglianza del tenore in cloro assieme alla costante presenza spettrografica di fortissime quantità di sodio e di potassio e di pochi altri elementi dosabili chimicamente in via del tutto subordinata, porta alla conclusione, verificata del resto anche per via ottica, che questi prodotti sieno costituiti da un miscuglio di alite e silvite molto frequente fra i prodotti fumarolici vesuviani come risultato di uno smescolamento a temperatura ordinaria della soluzione solida dei due cloruri alcalini possibile solo ad elevata temperatura.

Del tutto simile a questi prodotti fumarolici del 1944 è anche un campione (N. 6) raccolto nel dicembre 1933 sulle fenditure centriche di un voccolillo formatosi sul percorso delle lave scaturite dal fondo del cratere nel giugno 1933. Anche questo campione, sul quale è stato determinato volumetricamente il cloro (53.65 %) ed eseguita una qualitativa spettrografica, si può considerare costituito dal solito miscuglio di alite e silvite (*).

La costante presenza di argento in tutti e nove i campioni considerati mi indusse alla sua determinazione quantitativa per via spettrografica.

Una prima prova orientativa mi convinse della necessità, data la notevole diversità delle caratteristiche di eccitazione presentate da NaCl e KCl, di usare nella preparazione della scala di taratura un miscuglio fra NaCl e KCl il più prossimo possibile a quello esistente nei prodotti naturali e cioè 1 : 1 in peso.

Per la costruzione della scala fu usato KCl puro per analisi, mentre per NaCl fu dovuto scartare il prodotto puro per analisi perchè contenente argento in quantità spettrograficamente notevoli e fu usato perciò il comune sale raffinato del monopolio che mostrò contenere solo quantità trascurabili di argento.

Per evitare la precipitazione di AgCl che avrebbe reso pressochè impossibile una buona omogeneizzazione della miscela ho aggiunto l'argento, anzichè sotto forma di AgNO₃ in soluzione, come complesso cianidrico in soluzione alcalina.

La soluzione base fu perciò preparata sciogliendo in 500 cc d'acqua 20 gr di KCN, 10 gr di Na₂CO₃, 2,5 gr di KOH ed infine gr 0,1610 di AgNO₃, corrispondenti a gr 0,1023 di Ag: si aveva così una concentrazione in Ag di 0,0205 %.

(*) Questi dati mi sono stati forniti, nel corso dello svolgimento della sua tesi di laurea, dal Dott. Guglielmo Voli che qui ringrazio.

Da tale soluzione ho prelevato con una buretta 10 cc che ho portato a 100 cc in pallone tarato. Da questa soluzione di concentrazione 0,00205 % ho prelevato 10 cc che ho portato a 100 cc come sopra ottenendo una terza soluzione di concentrazione 0,000205 %.

Le miscele a titolo noto si sono ottenute quindi sgocciolando le varie soluzioni sul miscuglio solido della composizione voluta. A questo scopo ho sgocciolato da una microburetta 1 cc delle varie soluzioni su 2 gr della miscela NaCl-KCl 1 : 1 in peso, ottenendo i termini 0,0102 %, 0,00102 % e 0,000102 % della scala di taratura.

Notevole importanza assumeva la preparazione degli elettrodi. Come è stato mostrato dal preciso lavoro di Scott (9), variazioni anche piccole delle dimensioni degli elettrodi portano sensibili differenze non solo nelle intensità delle righe, ma anche nei rapporti di tali intensità provocando effetti maggiori anche delle eventuali variazioni delle caratteristiche elettriche dell'arco.

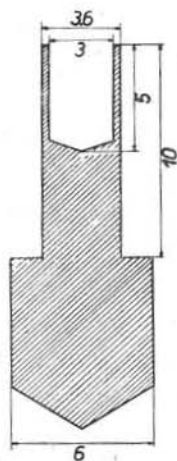


Fig. 1 — Sezione dell'elettrodo usato

Poichè era preferibile, data la volatilità dei prodotti in esame, disporre nell'elettrodo di una cavità non molto profonda, ma notevolmente larga, ho usato grafite americana purissima « National » che veniva lavorata al tornio finchè non presentava le caratteristiche e le dimensioni (in mm.) mostrate nella fig. 1.

Come controelettrodo ho usato invece il carbone purificato nel nostro Istituto tagliato in bacchette cilindriche lunghe 20 mm e del diametro di 4 mm.

L'uniforme composizione dei campioni suggeriva che avrei potuto ottenere risultati sufficienti per il mio scopo usando il fondo come riferimento, confrontando cioè con la concentrazione in Ag il rapporto degli annerimenti fra la riga prescelta ed il fondo in prossimità della riga stessa.

Le righe prescelte sono state le righe analitiche dell'argento e cioè la 3280,68 e la 3382,89 A.

Lo spettrografo usato è stato lo Zeiss Qu 24 con messa a fuoco per 3300 A. con un'apertura della fenditura di 10μ . Le riprese venivano effettuate sempre fino a consumazione della sostanza impiegando in media un tempo di 1'30". Per l'eccitazione si usava una sorgente di tensione continua a 180 V, un reostato in serie permetteva di mantenere la corrente attorno a 11 A.

Per una maggiore sicurezza ed attendibilità dei risultati le riprese delle basi e dei campioni sono state effettuate in doppio.

Ho preceduto preliminarmente, dopo la misura dell'annerimento della riga, a determinare anche l'annerimento del fondo ad intervalli di 1 mm sull'immagine ingrandita (circa 20 volte) della lastra sulla cella fotoelettrica. Con tre letture a destra e tre a sinistra, oltre la riga, si avevano così valori come, p. es., i seguenti :

←— fondo —→			riga	←— fondo —→		
198	200	197	43	189	195	194

Si può quindi rilevare come, a parte piccole variazioni, l'annerimento del fondo è simmetrico rispetto alla riga. Perciò come annerimento del fondo si può senz'altro assumere la media delle sei letture fatte come sopra.

Nella seguente tabella (II) sono riportati i valori che hanno servito alla costruzione del diagramma di Fig. 2.

TABELLA II

miscela a titolo noto (C - Ag %)	log C	deviazioni Ag 3280,68	dev. medie del fondo	log ΔA	deviazioni Ag 3382,89	dev. medie del fondo	log ΔA
0.000102 %	4.01	179	275	0.186	207	275	0.123
id.	id.	171	280	0.214	188	270	0.157
0.00102	3.01	53	180	0.531	59	185	0.496
id.	id.	57	200	0.545	68	200	0.469
0.0102	2.01	43	305	0.851	40	305	0.882
id.	id.	18	165	0.962	16	165	1.013

Le due curve di taratura permettono ora di risalire per ogni campione naturale dal $\log \Delta A$ alla concentrazione di Ag in esso presente.

Nella tabella seguente (III) sono riportati per i prodotti naturali i dati sperimentali ed i valori del contenuto in Ag con le relative medie.

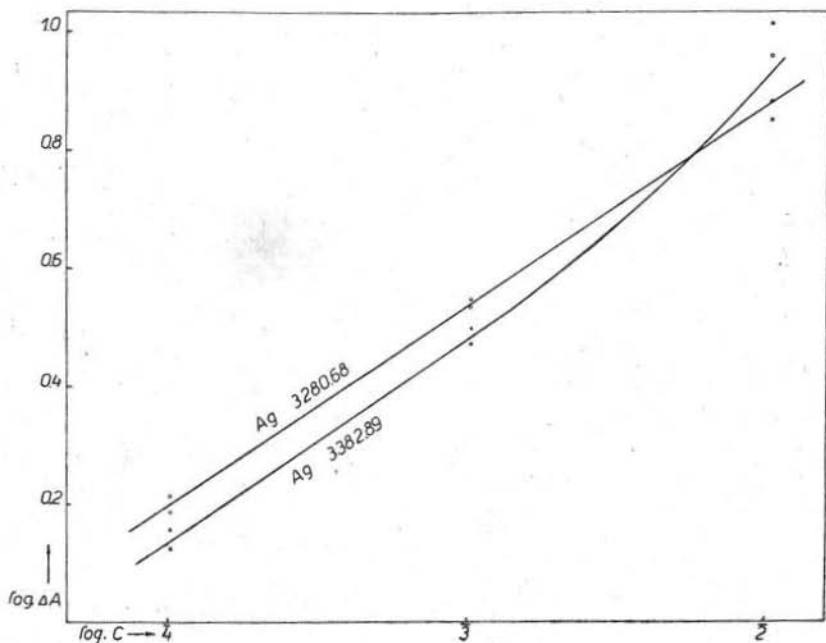


Fig. 2 — Diagramma $\lg C - \lg \Delta A$ per la determinazione dell'argento nei campioni.

Nella colonna I sono riportati i numeri dei campioni esaminati. Nelle colonne II e VI, III e VII, IV e VIII figurano rispettivamente le deviazioni galvanometriche relative alla riga dell'Ag, la media delle deviazioni relative al fondo ed il $\log \Delta A$. Infine nelle colonne V e IX si hanno le concentrazioni ricavate dal diagramma e nella colonna X la media dei quattro valori trovati per le concentrazioni tutti egualmente probabili.

TABELLA III

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
Campioni	Deviazioni Ag 3280,68 del fondo		log ΔA	Conc. %	Deviazioni Ag 3382,89 del fondo		log ΔA	Conc. %	Media C %
1	72	305	0,627	$1,9 \cdot 10^{-3}$	87	310	0,552	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,0014 %
1	57	195	0,534	1,0	69	200	0,462	0,93	
2	68	240	0,548	1,1	78	245	0,497	1,1	0,0012
2	67	255	0,580	1,4	79	260	0,517	1,3	
2 bis	43	195	0,657	1,9	52	195	0,574	1,8	0,0015
2 bis	70	275	0,594	1,5	83	275	0,520	1,3	
2 ter	74	295	0,601	1,6	73	240	0,517	1,3	0,0012
2 ter	73	240	0,517	0,89	83	240	0,461	0,93	
3	45	160	0,551	1,1	55	160	0,464	0,93	0,00097
3	49	165	0,527	0,96	58	165	0,454	0,89	
3 bis	51	185	0,560	1,2	62	190	0,486	1,1	0,0011
3 bis	55	200	0,561	1,2	74	210	0,453	0,87	
5	95	270	0,454	0,59	115	270	0,371	0,51	0,00049
5	91	220	0,383	0,36	98	225	0,361	0,48	
6	125	240	0,283	0,18	137	230	0,225	0,20	0,00019
6	161	295	0,263	0,16	171	290	0,229	0,21	
8	30	185	0,790	5,6	32	185	0,762	4,9	0,0059
8	31	210	0,831	7,2	34	215	0,801	5,9	

Conclusioni. — La costante presenza di argento nei campioni esaminati si può spiegare ammettendo la sostituzione di ioni argento ad ioni sodio nel reticolo cubico di NaCl.

Infatti dallo studio del sistema NaCl-AgCl eseguito da Sandonnini (7) risulta che tali composti danno origine ad una serie di cristalli misti in tutte le proporzioni, mentre Zemczuzny (13) mostrò che il sistema KCl-AgCl è del tipo ad euttetico semplice senza possibilità quindi di formazione di una soluzione solida.

Nel caso presente NaCl ed AgCl, appartenenti allo stesso gruppo spaziale, hanno dimensioni della cella elementare molto vicine: $a_0 = 5.63$ A. per NaCl, $a_0 = 5.55$ per AgCl (11); siamo perciò di fronte ad un caso tipico e semplice di isomorfismo.

Cristalli misti (Na,Ag)Cl contenenti argento in proporzioni molto più elevate erano già stati rinvenuti in natura: la « huantajte » contenente fino all'11 % di AgCl, ma questo minerale come gli altri alogenuri di argento erano stati considerati possibili solo in fase sedimentaria o metamorfica (2).

In un suo recentissimo lavoro R. A. Higazy (4), studiando il comportamento dei costituenti minori durante il metamorfismo metasomatico di alcune rocce irlandesi, considera l'argento come probabile

sostituente del potassio in quanto da alcuni dati risulterebbe come l'argento durante le trasformazioni epidiorite → epidiorite biotica → skarn biotico aumenti col potassio mentre il sodio diminuisce costantemente. Lo stesso autore però non considera il fenomeno del tutto inverso da lui stesso riscontrato che nella trasformazione quarzite → micascisto ad un aumento netto del potassio fa riscontro un'altrettanto netta diminuzione del contenuto in argento.

Si può quindi affermare che per quanto riguarda l'argento il lavoro di Higazy non risolve il problema in nessuno dei due sensi. Data però la maggiore vicinanza del raggio ionico dell' Ag^+ (1.13 A.) a quello del Na^+ (0,98 A.) che a quello del K^+ (1.33 A.) ed il comportamento di AgCl verso i due cloruri alcalini sembra estremamente probabile che l' Ag^+ sostituisca il Na^+ piuttosto che il K^+ .

Una conclusione in tal senso non si può avere direttamente dai dati del presente lavoro essendo costante in tutti i campioni esaminati il rapporto Na/K . Una prova di tale ipotesi si potrà avere solo con lo studio di altri campioni fumarolici e di minerali e di rocce di varia natura, studio che mi propongo di compiere nel prossimo futuro.

Altre considerazioni, assolutamente indipendenti dalle precedenti, possono essere fatte sulla variazione del contenuto in argento nelle lave in relazione al contenuto in alcali.

Dall'esame dei contenuti in argento dei vari campioni si può osservare come di fronte ad una concentrazione media di $1,5 \cdot 10^{-3} \%$ delle fumarole del 1944, nel campione del 1933 l'argento sia presente nella misura di $1,9 \cdot 10^{-4} \%$, cioè di un ordine di grandezza inferiore ai valori dei campioni più recenti.

Questo fatto si può porre in relazione alle variazioni osservate da Scherillo (8) nella composizione del magma vesuviano nello stesso periodo. Infatti si può notare, dalle analisi di una scoria del 1932 e di una degli ultimi giorni dell'eruzione del 1944, il passaggio da un magma sommatitico ad un magma missouritico con una notevole diminuzione del coefficiente " k_n " della formula magmatica di Niggli (da 0,64 a 0,39) ed un piccolo aumento del grado di silicizzazione (da 0,67 a 0,70). L'aumento delle piccole quantità di argento verrebbe quindi a coincidere con l'aumento del contenuto in sodio nel magma.

BIBLIOGRAFIA

- (1) CLARKE F. W., *The data of geochemistry*, II ed., Washington, 1911.
- (2) DANA, *A system of mineralogy*, vol II - VII ed. - New York 1951.
- (3) GOLDSCHMIDT V. M. e CL. PETERS, *Zur Geochemie der Edelmetalle*, Nachr. Gesellsch. Wissensch. Göttingen, Math. Phys. Klasse, 377 (1932).
- (4) HIGAZY R. A., *Behaviour of the trace elements in a front of metasomatic-metamorphism in the Dalradian of Co. Donegal*. Geochimica Acta, vol. 2 N. 3 (1952).
- (5) MINGUZZI C., *Ricerche spettrografiche su alcuni prodotti delle fumarole vesuviane*. Rend. Soc. Mineral. Ital. V, 60 (1948).
- (6) RANKAMA K. e SAHAMA TH., *Geochemistry*. Chicago 1949.
- (7) SANDONNINI C., *Analisi termica di miscele binarie dei cloruri di metalli monovalenti*. Atti R. Accademia Lincei. XX I, 758 (1911).
- (8) SCHERILLO A., *Le ricerche petrografiche sui prodotti attuali del Vesuvio compiute nell' Istituto di Mineralogia dell' Università di Napoli*. Bull. Volcanol. II, X (1950).
- (9) SCOTT R. O. *The effect of electrode dimensions on spectral line intensity in the carbon arc*. Spectrochimica Acta. IV, 2, 73 (1950)
- (10) WATTENBERG H., *Zur Chemie des Meerwassers - über die in Spuren vorkommenden Elemente*. Zeit. anorg. Chemie. 236, 339 (1938).
- (11) WYCKOFF R., *Crystal structures*. New York 1951.
- (12) ZAMBONINI F., *Mineralogia Vesuviana*. Atti R. Accad. Sc. Fis. Mat. Napoli suppl. vol. XX serie II (1935).
- (13) ZEMCZUZYNY S., *Die Schmelzen von Kaliumchlorid mit Silberchlorid und den Kaliumchromaten*. Zeit. anorg. Chem. 57, 267 (1908).