

ZAMBONINI F., DE FIORE O. E CAROBBI G.

Su un solfobismutito di piombo di Vulcano (Isole Eolie)

Nella seduta dell'8 nov. 1924, uno di noi (F. ZAMBONINI) anche a nome degli altri due, ha dato all' Acc. Sc. Fis. e Mat. Napoli breve notizia del ritrovamento, nell' Isola di Vulcano, di un interessante minerale, con l'aspetto di un solfosale, nel quale l'analisi qualitativa aveva svelato la presenza, come costituenti essenziali, del bismuto, del piombo e dello zolfo. Si richiamava l'attenzione sull'importanza del fatto, perchè, almeno per quanto ci è noto, solfosali di bismuto e piombo non sono stati, finora, mai osservati nelle fumarole di un vulcano. Nel nostro caso, poi, l'interesse era aumentato dalla circostanza che, grazie alle indagini eseguite sul posto da uno di noi (O. DE FIORE), risultavano perfettamente definite le condizioni di formazione del minerale in questione.

Essendo state, ormai, completate le ricerche chimiche quantitative, ci è possibile dare una descrizione preliminare abbastanza completa del nuovo minerale di Vulcano.

Il minerale oggetto delle nostre indagini si forma in quelle fumarole che prendono il nome di gruppo secondo, nello studio eseguito da uno di noi ¹⁾. Esso trovasi irregolarmente distribuito nella lunga frattura N-S che squarcia l'orlo Nord del cratere 1890 e sulla adiacente frattura E W, dei pendii interni N. Tutte le ricerche in tutte le altre fumarole sono riuscite negative.

Il minerale in questione deve essersi incominciato a formare ne 1921: esili velature indefinibili potevano vedersi fin d'allora su alcune croste fumaroliche della frattura N-S. Notizie precise ne avemmo fin dai primi mesi del 1924, ma solo nel settembre ed ottobre furono eseguite le raccolte e gli studî sul terreno.

Il minerale si forma là dove il getto gassoso è più forte e solo nelle parti profonde della fumarola, ove non giunge l'aria; cosa che

¹⁾ O. DE FIORE. — *Vulcano (Isole Eolie)*. Terzo volume di supplemento della Rivista Vulcanologica, Napoli 1922 Tipi Cozzolino — A questo lavoro rimandiamo per le descrizioni dei sistemi fumarolici attualmente attivi a Vulcano e per le variazioni termiche di questi, successive all'eruzione terminata nel maggio 1890.

fu sperimentalmente verificata sul posto, aspirando i gas, la cui composizione risulta di: gas acidi assorbiti da KOH 95,0; N (e forse gas rari) 5,0. — Nelle parti esterne delle fumarole, ove arriva l'aria, il minerale cristallizzato è sostituito da velature di una sostanza di colore grigio-piombo. In prosieguo, dall'interno verso l'esterno, si succedono clorammonio, realgar, solfo sempre più chiaro. Lo zolfo delle parti più prossime agli orli delle fumarole è in croste che, sul luogo, sono pastose, di colore rosso bruno ed ha lo stesso aspetto delle croste a zolfo nero, tellurio e selenio raccolte nella stessa fumarola ed analizzate da uno di noi nel 1916. Esternamente alla frattura, il suolo è impregnato e cementato da solfati poco solubili.

Della fumarola dalla quale fu prelevato il campione qui studiato furono raccolti ed analizzati i gas, con metodi misti di titolazione e volumetrici, nel laboratorio appositamente installato a Vulcano. La composizione risultò:

SO ₂	32,9
CO ₂	62,1
residuo (N ed eventuali gas rari).	5,0
	100,0

La temperatura, misurata con un pirometro elettrico, risultò, nelle parti profonde, di 550°. Queste son le osservazioni eseguite sulla frattura Nord-Sud dalla quale proviene il campione studiato. Ma il prodotto esiste anche nella frattura E-W., la cui massima temperatura risultò di 615°. Le condizioni di esalazione e giacitura del minerale sono le medesime che per la frattura Nord-Sud e gli stessi sono gli altri prodotti concomitanti.

Possiamo stabilire che il prodotto si forma nelle fumarole ad SO₂ e CO₂, al di fuori del contatto dell'aria, fra limiti termici compresi almeno fra 550° e 615° ed in presenza di clorammonio, realgar e zolfo, forse commisto a selenio, tellurio ed arsenico.

Il minerale in esame si presenta sotto forma di cristallini, per lo più aciculari ed aghiformi, talvolta tabulari secondo una coppia di facce parallele, che raggiungono, benchè di rado, una lunghezza di circa 2 mm. Il rapporto tra la lunghezza e la larghezza è molto variabile: vi sono cristalli nei quali quelle due dimensioni stanno nel rapporto di 15 (lunghezza) a 1 (larghezza), ed altri, invece, nei quali si ha 25:1 ed una sottigliezza anche maggiore. Vi sono, poi, anche dei cristalli più larghi, ma sottilissimi, che costituiscono delle esilissime lamelle allungate. Nel materiale a nostra disposizione, si può dire che non

abbiamo osservato un solo cristallo veramente costituito da un individuo: si ha sempre a che fare con aggregati di molti cristalli di rado in associazioni più o meno sensibilmente parallele, di solito invece, un pò divergenti e molto irregolari. I cristalli $1 \quad 1$ sultano anche loro da molti individui riuniti, sicchè le faccette estese danno una moltitudine d'immagini.

A tutto ciò è da aggiungere che i cristalli vanno evidentemente soggetti a scorrimenti, ben noti nell'antimonite, ma che si osservano anche in non pochi solfosali, ed in modo assai nitido nella meneghinite, per esempio.

Combinazioni oscillatorie, profonde striature parallelamente alla direzione di allungamento sono pure frequentissime. Si comprende bene, come, date queste caratteristiche dei cristalli non [sieno state possibili misure precise. Tuttavia, alcune poche, per quanto oscillanti entro limiti estesi, che si sono potute prendere nella zona di allungamento, hanno mostrato che quella zona è isogonica, sensibilmente con la [001] della bismutinite.

Quest'ultimo minerale, com'è noto, è spiccatamente pseudocubico, come l'antimonite. Ed altrettanto accade, almeno nella zona di allungamento, considerata come [001], nel minerale di Vulcano. Le forme da noi osservate sono $b \{010\}$, $m \{110\}$, presenti in tutti i cristalli, $a \{100\}$, rara, $n \{210\}$, $q \{130\}$ pure rare. Gli angoli misurati sono i seguenti:

$$\begin{aligned} (010):(110) &= 44^{\circ}.47' \quad 45^{\circ}.11' \quad 45^{\circ}.22' \quad 45^{\circ}.30' \quad 45^{\circ}.40' \quad 45^{\circ}.46' \quad 46^{\circ}.4' \quad 46^{\circ}.5' \quad 46^{\circ}.40' \\ (010):(130) &= 20^{\circ} \text{ circa.} \\ (010):(210) &= 64^{\circ}.34'. \end{aligned}$$

Si è osservata anche qualche faccetta terminale, ma, date le incertezze delle misure, non è il caso, per ora, di tenerne conto.

In base ai risultati ottenuti, si può stabilire che il minerale di Vulcano è probabilmente rombico ed isogonico con la bismutinite e l'antimonite nella zona [001].

Il colore è grigio di piombo un po' nerastro: lo splendore è metallico. La polvere è nera.

Il peso specifico, determinato col picnometro, su 0.64 gr. di minerale, è risultato uguale a 6.54 a 10° , rispetto all'acqua di eguale temperatura. La durezza è appena superiore a quella del gesso.

Fonde facilmente alla fiamma di una candela.

L'analisi qualitativa ha permesso di stabilire che il minerale di Vulcano contiene bismuto e piombo, come costituenti essenziali, oltre a tenui quantità di ferro e tracce minime di rame.

L'analisi quantitativa fu eseguita su cristallini scelti uno ad uno alla lente, operazione, questa, lunga assai, perchè, dato il peso tenuissimo di ciascun cristallo, per isolare gr. 0.64 di minerale se ne son dovuti scegliere moltissimi. Esaminati con la lente ed al microscopio sono risultati puri ed omogenei, per quanto è possibile.

Il minerale fu attaccato con acido nitrico diluito; il piombo ed il bismuto, portati in soluzione allo stato di nitrati, furono separati col metodo di Löwe, così com'è descritto nel Trattato del Treadwell.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Bi	66.00
Pb	15,79
Fe	0.51
Cu	tr.
S (per differenza)	17,70
	100,00

Si ha, perciò, la formula $\text{PbS} \cdot 2 \text{Bi}_2\text{S}_3$, la quale richiede i valori che seguono:

Bi	65,95
Pb	16,34
S	17,71
	100,00

molto prossimi a quelli trovati.

Non si conosce, almeno per quanto ci è noto, un solfobismutito di piombo, naturale, rispondente alla formula $\text{PbS} \cdot 2\text{Bi}_2\text{S}_3$ o $\text{Pb Bi}_4\text{S}_7$. Si tratta, perciò, di un nuovo minerale, per il quale noi proponiamo il nome di *Cannizzarite*, in onore del grande chimico italiano Stanislao Cannizzaro, del quale gli studiosi si apprestano a celebrare il centenario della nascita, ricordandone l'opera geniale.

La Cannizzarite presenta un notevole interesse, perchè, mentre sono noti diversi solfosali artificiali di formula $\text{X}_2 \text{R}_4 \text{S}_7$ ($\text{R} = \text{Sb}, \text{As}$), come $\text{K}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, di solfosali naturali rispondenti a quella formula non si conoscono che la dognacskaite $\text{Cu}_2\text{Bi}_4\text{S}_7$ e la livingstonite, per la quale non è ben certa la formula HgSb_4S_7 .

La cannizzarite è debolmente radioattiva: la sua radioattività sta a quella dell'ossido di uranio U_3O_8 come 1:86,7. Ci ripromettiamo di esaminare partitamente la radioattività del bismuto e del piombo contenuti nella cannizzarite.

Tra i vari solfobismutiti di piombo naturali finora noti quello, che, per la sua composizione, più si avvicina alla cannizzarite è la chiviatite, la quale ha una composizione che si approssima a quella richiesta dalla formula $2PbS \cdot 3Bi_2S_3$. La chiviatite si distingue, però, dalla cannizzarite per il suo peso specifico e per i caratteri cristallografici e di coesione, stabiliti dal MILLER.

E' notevole il fatto, che parecchi dei solfosbimutiti naturali somigliano alla bismutinite: nel Dana questo è affermato esplicitamente per la chiviatite e la cuprosbimutite, ma può benissimo estendersi alla emplectite, alla aikinite, ecc. Anche per la cannizzarite si verifica altrettanto: di più, come abbiamo veduto, il minerale di Vulcano è, nella zona [001], isogonico con la bismutinite, precisamente come accade per la aikinite. Del resto, un certo numero di solfosali naturali hanno un rapporto $a:b$ assai prossimo ad uno, come si verifica nell'antimonite e nella bismutinite. La tabella seguente è, sotto questo punto di vista, istruttiva:

(010) : (110) =	45° 13'	antimonite
	45	27 bismutinite
	46	50 bournonite
	45	49 aikinite
	47	26 cosalite
	46	50 dufrénoysite

Si ha a che fare, evidentemente, con un bell'esempio di *isotipia*.

Quanto all'origine della cannizzarite, possono farsi varie ipotesi. La più semplice è che si tratti di un'azione dell'idrogeno solforato sui cloruri di piombo e di bismuto, ad alta temperatura.

Tra i gas esalanti dalla fumarola non si è osservato, ad onta delle più accurate indagini, l'idrogeno solforato, ma non può, però, in base a questa osservazione, escludersi la sua presenza nelle parti non superficiali della fumarola, perchè, prima di giungere all'esterno, potrebbe essere stato distrutto dall'aria, con la quale certamente dovrebbe venire in contatto. Ed alla temperatura elevata che si ha nella fumarola con la cannizzarite, l'idrogeno solforato verrebbe sicuramente bruciato ad H_2O e SO_2 ovvero trasformato in H_2O ed S , se l'ossigeno fosse insufficiente per l'ossidazione completa. Inoltre, data l'abbon-

danza di SO_2 , potrebbe pure verificarsi l'altra nota reazione fra H_2S e SO_2 , sicchè anche per questa via, verrebbe spiegata l'assenza, tra i gas raccolti superficialmente, dell'idrogeno solforato.

Potrebbe pure pensarsi che la cannizzarite si formasse per reazione fra vapori di Bi_2S_3 e di PbS : sia l'uno che l'altro solfuro possiedono, infatti a temperatura elevata, una sensibile tensione di vapore.

Speriamo di poter chiarire l'origine della cannizzarite con apposite esperienze sintetiche.

Il bismuto era stato già rinvenuto a Vulcano, sotto forma di composto solubile in acqua, da A. COSSA ¹⁾.



¹⁾ Zeitsch. anorg. Chemie 1898, XVII, 205.