
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI
RENDICONTI

FERNANDO CORSINI

La cassiterite fra i prodotti fumarolici dell'Etna

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 42 (1967), n.4, p. 530–537.*

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1967_8_42_4_530_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Mineralogia. — *La cassiterite fra i prodotti fumarolici dell'Etna* (*).
Nota di FERNANDO CORSINI, presentata(**) dal Socio G. CAROBBI.

SUMMARY. — Among the fumarolic products of Etna volcano, cassiterite has been found for the first time. The rock, where the mineral occurs, is described.

The Etna volcano cassiterite shows, from diffractometric data, the follo lattice parameters: $a_0 = 4,738 \text{ \AA}$, $c_0 = 3,188 \text{ \AA}$.

Rock fragments carrying the sublimates were analyzed spectrographically in order to ascertain the presence of tin.

An hypothesis on the genesis of the Etna cassiterite is given on the basis of the established coexistence of HCl and HF with the mineral.

INTRODUZIONE.

Durante una missione vulcanologica all'Etna nell'aprile 1966 (1), sono stati raccolti molti prodotti di sublimazione e di alterazione delle lave per opera dei gas; ciò si accompagnava ad una serie di ricerche comprendenti analisi in posto, campionamento e registrazione continua della composizione dei gas, effettuate dai partecipanti alla missione.

Sulla superficie di un frammento di lava scoriacea, che faceva parte dell'edificio di una bocca di emissione posta sotto il cratere di nord-est, sono stati raccolti dei cristallini, che l'esame diffrattometrico, spettrografico e in certa misura anche ottico ha dimostrato essere cassiterite. Giacché tale minerale mi risulta nuovo per l'Etna, ed in generale per gli altri vulcani italiani, credo opportuno rendere noti i particolari del suo ritrovamento [1, 2].

DESCRIZIONE DELLA LAVA.

La lava su cui è stata trovata la cassiterite fa parte, come si è detto, dell'edificio che si trovava in corrispondenza di una bocca d'emissione. Al momento del campionamento non vi era emissione di lava, ma una fumarola di alta temperatura (circa 1000°C) che emetteva un gas a H₂O, CO₂, H₂S, HCl e HF [3]. Due giorni dopo, l'emissione di lava ha ripreso demolendo il precedente edificio. Nei blocchi rimasti divenivano accessibili i minerali depositati dai gas.

Nella roccia che faceva da supporto a questi minerali ho trovato, come dirò in seguito, quantità anormali di stagno, che molto probabilmente indicano come la cassiterite si depositasse all'interno di questa fumarola. Non

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze, con i fondi del C.N.R. per il Centro di Geochimica e di Mineralogia.

(**) Nella seduta dell'8 aprile 1967.

(1) Alla missione ha partecipato anche una équipe dell'I.I.R.V., diretta da H. Tazieff.

posso precisare con certezza se il frammento scoriaceo, prelevato in precedenza e su cui ho riscontrato direttamente la cassiterite, provenisse dalle parti interne, o se, come credo più probabile, ci sia stata una discreta deposizione di cassiterite alla superficie esterna dell'edificio.

La roccia su cui si è deposta la cassiterite appare fresca; al microscopio sono visibili solo delle piccole trasformazioni, su superfici evidentemente esposte ai gas fumarolici, che verranno descritte in seguito.

Si tratta di una roccia basaltica, molto ricca di bolle di dimensioni assai variabili e di forma irregolare; tali bolle, infatti, vanno da diametri di 0,5 cm. fino a dimensioni minime visibili solo al microscopio. La scoria è di colore grigio scuro e vi si notano, omogeneamente distribuiti, numerosi e minuti cristalli bianchi feldspatici. Solo sulla superficie, o nelle cavità vacuolari più prossime ad essa, la scoria è ricoperta da una pellicola opaca di colore variabile tra il rosso marrone chiaro ed il biancastro, che, come vedremo, appare dovuta all'azione di gas fumarolici. All'esame microscopico la roccia appare costituita da olivina in fenocristalli molto piccoli e più raramente anche in granuli dispersi nella pasta di fondo. I cristalli periferici sono ben formati ed hanno spesso l'abito prismatico prevalente su quello bipiramidale. L'olivina non mostra alcun accenno di riassorbimento magmatico, dando così la sicurezza che tale minerale era stabile sia al momento della sua formazione, sia al momento del consolidamento. Essendo l'angolo degli assi ottici di 90° essa deve contenere circa il 10 % di fialite.

Il pirosseno costituisce una serie continua di cristalli: da alcuni tipici relativamente grandi e ben formati fino a granellini minutissimi, omogeneamente distribuiti nella pasta di fondo. È evidente quindi che questo minerale non ha avuto due stadi ben distinti di cristallizzazione, ma al contrario una cristallizzazione pressoché continua. Il pirosseno è di colore verde molto chiaro, non pleocroico, ha un angolo $\hat{c}\gamma = 45^\circ$ ed un angolo degli assi ottici di 59° e quindi si tratta di un termine diopsidico, forse leggermente pigeonitico.

Il plagioclasio è il minerale più abbondante nella roccia. Anche per questo minerale non si notano due generazioni distinte di cristalli, ma il prodotto di una continua cristallizzazione che ha dato origine a cristalli di dimensioni anche relativamente grandi e ben formati, fino a microliti minutissimi e mal determinabili. I cristalli più grossi hanno la parte centrale molto ricca di inclusi vetrosi, fatto che denota una cristallizzazione assai rapida. Questo fenomeno è molto meno marcato nei cristalli di dimensioni medie ed è praticamente assente nei cristalli più piccoli e nei microliti. I cristalli sono zonati, ma la zonatura non è molto marcata, non c'è, quindi, gran differenza tra la composizione del nucleo e quella del bordo esterno. I cristalli più piccoli non sono zonati o lo sono in modo assai debole (forse si tratta di andesina basica).

L'accessorio più abbondante è la magnetite che forma granuli piuttosto grandi e qualche volta con forma cristallina, sia nella pasta di fondo, sia inclusi nei pirosseni. Altro accessorio, molto scarso, è l'apatite in cristalli aciculari,

Il vetro costituisce circa il 50 % della roccia; esso è di colore giallo marroncino e contiene molti cristalliti indeterminabili al microscopio. Dagli indici di rifrazione appare presumibile che alcuni di questi siano costituiti da piro-seni, altri da plagioclasti, altri da minerali opachi o quasi opachi tra cui è probabile la presenza di ilmenite e di ematite. A contatto con le zone fumarolizzate, di cui parlerò qui sotto, il vetro assume un colore nettamente più scuro che pare denunciare un aumento di sali di ferro.

Ortogonalmente alla superficie delle piccole fessure presenti in questo vetro, partono dei sistemi minutissimi e parzialmente raggianti di aghetti ad altissimo indice di rifrazione e di colore rosso per trasparenza. Ritengo che si tratti di un deposito pneumatolitico di ematite parzialmente ridisciolta nella massa vetrosa. Da far notare che questi depositi si trovano solo lungo la superficie esterna del campione e lungo qualche fessura, ma non si trovano sulle pareti delle bolle situate nell'interno della scoria.

Non si tratta quindi di un fenomeno conseguente alla separazione della fase gassosa dalla massa fusa, ma invece di un fenomeno successivo al consolidamento, ossia un fenomeno di fumarolizzazione.

GIACITURA DELLA CASSITERITE.

Sia sulla superficie esterna della scoria, sia sulle pareti delle esilissime fratture, si trova deposto in successione con l'ematite, e forse in parte contemporaneamente, un materiale granulare, estremamente minuto, che a piccolo e medio ingrandimento appare del tutto opaco. Questa apparente opacità è in realtà dovuta alla forte frangia di diffrazione formante la linea di Becke, che impedisce l'osservazione per trasparenza dei singoli granellini. Al massimo ingrandimento i granellini si dimostrano, invece, trasparenti, con indice di rifrazione naturalmente assai elevato, e di colore rosso giallastro. La loro minutezza impedisce qualsiasi determinazione ottica; si può però notare una netta distinzione tra tali granellini e l'ematite, distinzione dovuta non solo all'abito, ma anche al fatto che l'indice dell'ematite, assai più elevato di quello di questo minerale, non permette il passaggio della luce per trasparenza su aghetti della stessa dimensione di questi granuli. Scartata la possibilità che si tratti di una delle fasi del biossido di titanio, che hanno indice di rifrazione troppo alto, e che si tratti di ematite (per le stesse ragioni e per l'abito), il campo viene ristretto a tutti quei minerali, di indice assai elevato, che possono presentare colori di trasparenza dal giallo al rossiccio. Poiché si nota, anche se male osservabile, un certo effetto di birifrangenza, possiamo escludere che il minerale appartenga al gruppo degli spinelli.

L'osservazione al microscopio non può arrivare a determinazioni più precise, ma ritengo che si debba identificarlo con un minerale rosso bruno, che è stato separato meccanicamente ed identificato ai raggi X come cassiterite. Questo minerale, sebbene genericamente di deposizione successiva a quella dell'ematite, sembra, dall'osservazione microscopica, in parte anche ad essa. È quindi probabile che anche per questo si debba ammettere una

temperatura di formazione dell'ordine di almeno 500–600°C, temperatura che è in accordo con quella di circa 1000°C misurata all'interno della fumarola, dalla cui parte esterna è stato raccolto il campione.

ESAMI DIFFRATTOMETRICO E SPETTROGRAFICO.

Come si è detto, l'osservazione per via ottica di per sé non permette di individuare con esattezza la cassiterite che si trova sia sulla superficie della scoria, sia sulle pareti delle piccolissime fratture.

L'identificazione ai raggi X è stata invece relativamente facile, perché si sono potuti utilizzare i granuli più grandi che si trovavano sulla superficie della roccia e che se ne staccavano con facilità. Tali granuli verosimilmente si sono separati, per la maggior parte, dalla scoria al momento della preparazione della sezione, tanto che il campione dopo questa manipolazione offriva in modo evidente una minor possibilità di separare cassiterite.

Le riprese roentgenografiche sono state eseguite utilizzando un diffrattometro General Electric XRD-5, usando radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata su nichel ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e disponendo delle seguenti condizioni sperimentali:

Standard interno: NaF

Alimentazione del tubo: 45 KV, 15 mA

Fenditure: 1° MR, MR 0,05°

Rate-Meter: sensibilità 500 imp/sec a fondo scala
costante di tempo 8,7 sec

sensibilità 20 imp/sec a fondo scala
costante di tempo 9,0 sec

Velocità del goniometro: 0,5° al minuto.

La lettura degli angoli di diffrazione è stata fatta con riferimento alle righe del fluoruro sodico del supporto, con una precisione di $\pm 0,025^\circ$ in 2θ . La determinazione delle costanti reticolari effettuata attraverso il diffrattogramma ha mostrato una identità perfetta con quelle della cassiterite (sintetica) riportate dall'A.S.T.M. (scheda 5-0467) ed anche con quelle riportate da Pascal [4] (vedi Tabella I). Il procedimento è consistito nell'indicizzare lo spettro di polvere della cassiterite in base alle costanti reticolari note per questo minerale.

L'indicizzazione permette il calcolo delle costanti reticolari applicando il metodo dei minimi quadrati alla nota relazione:

$$1/d^2 = (h^2 + k^2) a^{*2} + l^2 c^{*2}$$

scritta tra le grandezze relative al reticolo reciproco.

L'identità tra il valore osservato per le costanti della cassiterite dell'Etna e per quelle delle cassiteriti riportate in letteratura indica che si tratta di un prodotto abbastanza puro.

TABELLA I.

CASSITERITE ETNA				CASSITERITE A.S.T.M.	
hkl	$d_{calc.}$	$d_{oss.}$	I/I_1	d	I/I_1
1 1 0	3,351	3,360	100	3,351	100
1 0 1	2,6469	2,6453	67	2,644	81
2 0 0	2,3693	2,3705	30	2,369	24
1 1 1	—	—	—	2,309	5
2 1 0	—	—	—	2,120	2
2 1 1	1,7648	1,7658	50	1,765	63
2 2 0	1,6753	1,6762	20	1,675	63
0 0 2	1,5940	1,5943	16	1,593	8
3 1 0	1,4984	1,4984	23	1,498	13
1 1 2	1,4394	1,4387	18	1,439	17
3 0 1	1,4153	1,4147	18	1,415	15
2 0 2	1,3225	1,3230	20	1,322	7
3 2 1	1,2150	1,2148	18	1,215	11

(Etna) $a_0 = 4,738 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,188 \text{ \AA}$	(Pascal) $a_0 = 4,72 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,17 \text{ \AA}$	(A.S.T.M.) $a_0 = 4,738 \text{ \AA}$ $c_0 = 3,188 \text{ \AA}$
---	---	---

Una analisi qualitativa completa sul campione è stata effettuata anche per via spettrografica. Le condizioni operative adottate nel laboratorio spettrografico del nostro Istituto sono state le seguenti:

Spettrografo Zeiss Q-24.

Eccitazione: in arco continuo, tens. 220 V, corrente 6-8 A (10'' iniziali a 4 A), innesco mediante scintilla in A. F.

Ottica: immagine dell'arco proiettata su diaframma intermedio 1:15, fenditura 4 μ nominali

Le riprese sono state fatte in atmosfera controllata (circa 1'30'' in corrente di argon e circa 30'', cioè fino a combustione dell'elettrodo, in corrente di ossigeno).

Lo stagno è stato osservato in modo evidentissimo con tutte le sue righe rilevanti; ho notato anche altri elementi (Al, Si, Fe) contenuti nel supporto della cassiterite.

LO STAGNO FRA I SUPPORTI DEI PRODOTTI FUMAROLICI.

Avendo accertato la presenza di cassiterite in una roccia raccolta sopra una fumarola attiva del cratere nord-est dell'Etna, mi sono preoccupato di stabilire se tale ritrovamento rappresentava un caso del tutto isolato, o se invece questo minerale si ritrovava in altri campioni della stessa fumarola o se addirittura lo stagno non fosse nell'Etna più comune di quanto si è creduto sino ad ora.

Ho scelto una serie di frammenti di roccia fumarolizzati, che fungevano da supporto ai sublimati appartenenti sia alle fumarole di bassa temperatura del cratere centrale (90° C, con gas a H₂O, aria, SO₂, CO₂ [3]; camp. 15-16-18-19-19 bis), sia alla fumarola, sotto il cratere di nord-est, di alta temperatura (circa 1000° C, con gas a H₂O, CO₂, H₂S, HCl, HF [3]; camp. 1-4-5-22-23 a-23 b-26-26 bis-28).

Su questi campioni è stata fatta la ricerca dello stagno per spettrografia ottica d'emissione. Le condizioni operative sono state le stesse di quelle esposte nel paragrafo precedente. La riga dello stagno utilizzata è stata la $\lambda = 2839,99 \text{ \AA}$.

TABELLA II.

1 ^a RIPRESA		2 ^a RIPRESA	
campione	stagno	campione	stagno
1-NE	debolissime tracce	1'-NE	assente
4-NE	debolissime tracce	1''-NE	assente
5-NE	deboli tracce, ma nettamente visibili	4'-NE	assente
15-centrale . . .	assente	4''-NE	assente
16-centrale . . .	assente	5'-NE	presente
18-centrale . . .	assente	5''-NE	presente
19-centrale . . .	assente	15'-centrale . . .	assente
19 bis-centrale . .	assente	15''-centrale . . .	assente
22-NE	debolissime tracce	16'-centrale . . .	assente
23 a-NE	assente	16''-centrale . . .	assente
23 b-NE	assente	18'-centrale . . .	assente
26-NE	assente	18''-centrale . . .	assente
26 bis-NE	tracce evidenti	19'-centrale . . .	assente
28-NE	tracce evidentissime	19''-centrale . . .	assente
		19'bis-centrale . .	assente
		19''bis-centrale . .	assente
		22'-NE	assente
		22''-NE	assente
		23 a'-NE	assente
		23 a''-NE	assente
		23 b'-NE	assente
		23 b''-NE	assente
		26'-NE	presente
		26''-NE	presente
		26' bis-NE	tracce deboli
		26'' bis-NE	tracce debolissime
		28'-NE	assente
		28''-NE	tracce evidenti

I campioni rappresentativi delle rocce delle fumarole di bassa temperatura del cratere centrale non hanno mai rivelato la presenza di stagno; quelli rappresentativi delle rocce delle fumarole del nord-est hanno mostrato la presenza di stagno in 6 campioni su 9.

È stato poi fatto un test di omogeneità dei campioni. Per ogni campione ho preparato due elettrodi con solo due o tre granuli di materiale ciascuno. In tale maniera si può vedere se lo stagno sia localizzato in alcuni granuli di cassiterite, o se invece sia omogeneamente distribuito nella roccia. Le nuove riprese non sono state fatte in corrente gassosa controllata, ma in aria e si sono protratte in media da 1'30'' a 2'30'', in modo che la volatilizzazione del campione avvenisse integralmente. In questo modo era possibile una valutazione comparativa della intensità delle righe, anche se grossolana.

I dati delle riprese sono riportati in Tabella II osservando la quale si vede che i supporti dei prodotti fumarolici del cratere centrale non contengono stagno né disperso nella roccia, né localizzato in granuli. Quelli delle fumarole del nord-est contengono invece quasi tutti stagno; esclusi infatti i campioni 23 a e 23 b, gli altri hanno rivelato (in almeno una ripresa) la presenza di stagno. Il confronto fra le due riprese spettrografiche, fatte per ciascun campione, indica che lo stagno è concentrato in granuli, identificabili assai probabilmente con la cassiterite. Esemplificativo a questo riguardo è il campione 28, che alla prima ripresa effettuata sulla polvere ha mostrato tracce evidentissime di stagno, mentre nelle due riprese eseguite sui granuli ha mostrato in un caso assenza di stagno e nell'altro tracce evidenti.

È dunque lecito concludere che i gas della fumarola del nord-est portano stagno che si è depositato un po' dappertutto, probabilmente sotto forma di cassiterite come stabilito direttamente per un campione, e accettato come probabile per gli altri campioni.

Esso è invece normalmente assente dalle rocce dell'Etna, come qui si è visto per le ceneri fumarolizzate del cratere centrale. Anche altri spettri di lave dell'Etna, eseguiti in precedenza, non hanno rivelato la presenza di stagno [3].

CONCLUSIONI.

L'osservazione naturale mostra che il contenuto di cassiterite ed in genere di stagno nelle rocce aumenta proporzionalmente al loro contenuto di fluoro, e questo avviene soprattutto nei greisen.

Perciò si considera l'ipotesi che lo stagno venga trasportato come tetrafluoruro volatile, SnF_4 , e che precipiti quando avviene la pneumatolisi dell'insieme dei fluoruri volatili. Questa pneumatolisi può forse essere vista essenzialmente come una idrolisi, poiché si accompagna alla formazione di ossifluorocomposti.

Ho messo in evidenza che lo stagno, molto probabilmente in forma di cassiterite, è diffuso un po' dappertutto in quella zona di afflusso di gas vulcanici che ho indicato come « fumarola posta ai piedi del cratere di nord-est ».

I gas emessi contengono, accanto ad H_2O , H_2S e gas atmosferici, anche HCl e HF [3].

È evidente l'importanza della constatata presenza di acido fluoridrico fra i gas che hanno certamente trasportato lo stagno e depositato la cassiterite.

Per controllo ho verificato che lo stagno manca nelle ceneri, sottoposte all'azione di gas privi di HCl e HF , delle fumarole del cratere centrale.

La presenza di cassiterite solo nella fumarola ad acido fluoridrico e cloridrico, suggerisce che lo stagno sia trasportato dalla fase gassosa come tetrafluoruro; questi reagirebbe con il vapore acqueo presente nel gas precipitando l'ossido di stagno, probabilmente in seguito al cambiamento di temperatura. Non è escluso però che l'azione del vapore acqueo intervenga o aumenti vicino alla superficie.

Il problema del meccanismo effettivo di deposizione richiede uno studio più approfondito dei dati disponibili, specialmente di quelli concernenti la fase gassosa.

Vorrei segnalare tuttavia che di per sé l'associazione constatata fra certi componenti nella fase gassosa ad una certa temperatura, e la deposizione di un certo minerale, costituisce un dato di fatto nuovo che promette di avvicinarci alla comprensione dei fenomeni più di quanto avvenuto fino ad ora.

Rimane il problema dell'origine dello stagno. Evidentemente solo la soluzione quantitativa del problema precedente, e lo studio della sua distribuzione nella regione etnea, può permetterci di decidere se può o non può trattarsi dello stagno originariamente contenuto nel basalto. Tuttavia l'essere questo il primo ritrovamento di cassiterite per l'Etna e l'estrema rarità o addirittura la mancanza di questo minerale nei vulcani basaltici in genere, suggerisce come più probabile il drenaggio di rocce del serbatoio e del camino vulcanici, anche se la probabilità di ritrovamento può essere oggi aumentata dal progresso dei metodi di ricerca e dello svolgimento di missioni vulcanologiche coordinate e sistematiche.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] S. DI FRANCO, *Mineralogia Etna*, Tip. Zuccarello & Izzi, Catania 1942.
- [2] H. BERMAN, C. FRONDEL e C. PALACHE, *Dana's System of Mineralogy*, 7^a ed. - vol. 1^o.
- [3] F. TONANI, Comunicazioni verbali.
- [4] P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, tomo VIII.