

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIX.

1902

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1902

Mineralogia. — *Appunti sopra alcuni minerali di Casal di Pari.* (Comune Campagnatico, provincia Grosseto). Nota di G. DE ANGELIS d'OSSAT, presentata dal Socio G. STRÜWER.

Nella provincia di Grosseto, nel comune di Campagnatico e presso la frazione di Casal di Pari e più precisamente fra questa e Pari, già da tempi remoti (1), era conosciuto un giacimento minerario. In questo ora sono attivate tre ricerche di minerali, cioè: antimonio, piombo e mercurio. Le tre località non sono molto lontane fra di loro ed appartengono a tre concessioni limitrofe. Dirò partitamente di ciascuna ricerca dopo aver abbozzato rapidamente la geologia della regione circostante.

I terreni geologici che affiorano presso Casal di Pari sono poco svariati e pochissimo conosciuti. Tuttavia, tenendo conto dei tipici caratteri litologici comuni alle altre rocce coeve della Toscana, non è difficile orientarsi nella geologia della regione. La maggior parte delle rocce, per la scarsità o mancanza assoluta di fossili, non hanno un riferimento accertato; quindi anche io riporterò i valori cronologici con molte riserve.

Le rocce più antiche sono le permo-carbonifere; esse risultano di quegli stessi scisti ed anageniti (*Verrucano*), che affiorano largamente per tutto l'altipiano bagnato dall'Ombrone e dalla Merse. È l'identico tipo litologico che s'incontra nella Montagnola senese ed in molte altre località della Toscana.

Sopra le rocce del permo-carbonifero, con discordanza, si adagiano generalmente i calcari cavernosi, più o meno dolomitici, che i geologi toscani riportano al retico. Presso però la ricerca di galena, a s. Antonio, trovasi un calcare oscuro, con molte vene spatliche, ricco di residui di crinoidi. I fossili raccolti dal Novarese (2) e determinati dal di Stefano sono:

Encrinus liliiformis Bronn.

 " *silesiacus* Beyr.,

Cidaris transversa Mayer.

Gasteropodi pochi, riconoscibile solo una specie di *Natica*,

Le due forme sicuramente determinate permettono di riferire al triasico medio (*Muschelkalk*) il calcare in parola: quindi esso si troverebbe sotto al calcare retico e fisserebbe la trasgressione sopra al verrucano al tempo del triasico medio.

(1) In un pozzo scavato anticamente fu rinvenuta una medaglia del 900.

(2) Novarese V., Boll. Soc. geol. ital., vol. XIII (1894), pagg. 15-17.

Anche io potei facilmente raccogliere parecchio materiale paleontologico, essendo i fossili isolati dalla erosione; ma ben poco avrei ora da aggiungere a ciò che è noto.

Sopra le rocce del retico, con chiara discordanza, poggiano quelle dell'eocene, anzi della parte più elevata di questo sistema. Sono calcari del più tipico alberese, intercalati con i soliti scisti.

Poco o punto importanti sono le rocce dei tempi più recenti.

La mineralizzazione è circoscritta specialmente nelle rocce del permocarbonifero e del triasico.

Il giacimento più anticamente conosciuto è quello denominato *Selva* (antimonio), posto a 2 Km. a nord dell'abitato di Casal di Pari.

Il secondo è quello di s. Antonio e Val d'Aspra (galena), che si trova a 3 Km. dal casoggiato di Casal di Pari, misurati in direzione di Poggio Ornate.

Il terzo poi, chiamato la Miniera di Casale (cinabro), è situato a 2 Km. dallo stesso paese, in direzione nord-ovest e proprio all'incontro dei fossi della Riluceia e del Canneto.

SELVA.

Le notizie storiche della miniera della Selva (*Rel. Camera Commercio Siena*) rimontano ad epoca antica. Le prime informazioni scientifiche le apprendiamo dalla *Relazione del servizio minerario del 1880* e dal Lattes (1). Questi elogia la Ditta Scaniglia Carlo e C. di Siena per essere stata nel 1876 la promotrice della ripresa della lavorazione dell'antimonio.

Il minerale che si estrasse dopo il 1889 alla Selva non venne più spedito a Marsiglia ed a Newcastle, ma fu trattato in apposita fonderia impiantata dalla Ditta stessa presso Siena. Belli campioni del minerale figuravano all'esposizione industriale italiana 1881 in Milano. Molti dati tecnici si rilevano dalle relazioni del servizio minerario degli anni seguenti.

Ben presto però la lavorazione cessò a causa della scarsezza dei nuclei di minerale. Ora sono stati ripresi i lavori specialmente per riconoscere il giacimento verso il contatto fra gli scisti permocarboniferi ed il retico, ritenendosi questo contatto come più ricco di minerale. Similmente si praticarono altri lavori a discreta distanza dall'abbattimento a giorno per riconoscere la vastità del giacimento.

Il minerale di antimonio si trova entro una roccia profondamente alterata presso al contatto delle rocce triasiche ed eoceniche e non lontano dalle rocce del permocarbonifero.

La roccia alterata però pare che appartenga al triasico. Entro la terra giallastra o rossastra si rinvennero, insieme a frammenti di calcare-retico

(1) Lattes O., *Le miniere*. Esposiz. ind. ital. 1881 Milano. Milano 1884.

e di scisti del paleozoico, noduli di minerale, impaniati od in una massa silicea od in un'argilla che proviene dall'alterazione degli scisti nominati. I noduli raggiungono talvolta notevoli dimensioni; il minerale è spesso alterato e trasformato in altri prodotti.

La stessa erosione meteorica mette a giorno parecchi blocchi di minerale, anzi in tempi passati gli indigeni si servirono di questi nella costruzione di un piccolo fabbricato, che poi naturalmente venne abbattuto.

Nella mia fugace escursione potei raccogliere alcuni minerali in questo e negli altri giacimenti. La cortesia poi del signor Ernesto Scaniglia mi rese possessore di altro materiale, di che vivamente ringrazio l'egregio direttore.

Ora riferisco intorno ai minerali della Selva.

1. *Stibina*. — È il minerale industrialmente importante. Si trova in nuclei, talvolta notevoli, impaniati o in una massa quarzosa o nell'argilla o fra un materiale terroso diversamente colorato. Il minerale è spesso profondamente alterato e si presenta in vari aspetti:

a) in aggruppamenti di cristalli disposti a struttura fibroso-raggiata. Le dimensioni degli elementi variano di molto, dai più piccoli si arriva a quelli che misurano una lunghezza, sull'asse della z , di cm. 12 ed una larghezza di mm. 8. Spesso i cristalli sono ricoperti di una patina giallastra o rossastra. La sfaldatura è evidentissima ed i piani che si ottengono mostrano una lucentezza metallica vivissima.

b) in cristalli aciculari disseminati nella massa terrosa ed argillosa. Essi sono ben formati, con facce nitide e talvolta riuniti. Si potrebbero ripetere sopra di essi le stesse osservazioni che già l'Artini ⁽¹⁾ fece sopra i cristalli di Stibina della non lontana miniera delle Cetine di Cotorniano e che poi confermarono il Pelloux ⁽²⁾ ed il d'Achiardi G. ⁽³⁾.

c) in cristalli prismatici trasformati superficialmente in *Cervantite*, trasformazione che talvolta si addentra sino a modificare tutto l'individuo.

d) in cristalli alterati e ricoperti di zolfo.

Debbo alla cortesia ed alla perizia del signor Romeo Miroli le analisi chimiche quantitative di questo minerale, come tutte le altre che riporterò in seguito.

L'analisi (I) riguarda i cristalli più grandi e più inalterati di Stibina. Essi provengono dalla Galleria di s. Luisa.

(1) Artini E., *Appunti di mineralogia italiana. Antimonite di Cetine*. Rend. R. Accad. Lincei, vol. III, 2° sem., ser. 5ª, Roma 1894.

(2) Pelloux A., *Appunti sopra alcuni minerali delle Cetine di Cotorniano presso Rosia*. Rend. R. Accad. Lincei, vol. X, sem. 2°, ser. 5ª, Roma 1901.

(3) D'Achiardi G., *Cenni sui minerali delle miniere di antimonio delle Cetine di Cotorniano*. Atti Soc. tosc. sc. nat. Proc. verb., vol. XII, pag. 232, 1901.

La (II) spetta ai cristalli più piccoli e superficialmente alterati, provenienti dalla stessa Galleria.

Finalmente fu sottoposta all'analisi (III) la Stibina profondamente alterata in un materiale terroso rosso-giallastro.

Dalle analisi che ora riporto si possono riconoscere alcuni fatti che indicano gli stadi diversi di alterazione della Stibina.

	I	II	III
Sb.	68.000	52.0612	48.02
S.	31.020	27.6360	43.05
Fe.	0.002	0.0718	0.65
Ca.	—	3.9270	1.42
Al.	—	4.7360	—
Res. ins.	1.030	9.4500	6.00
	<hr/> 100.052	<hr/> 97.8820	<hr/> 99.14
			C. 100°

(I) Anche la più pura Stibina presenta le alterazioni; invero essa contiene più zolfo del teorico (28,8%); inoltre ferro e parte insolubile.

(II) La parte del materiale di alterazione aumenta con l'intervento dell'argilla ocrea e calcarea.

(III) Lo zolfo raggiunge quasi il doppio del teorico; il residuo si arricchisce di ferro; è presente il calcio.

Sono questi gli stadi che conducono la Stibina ai suoi naturali derivati. È da segnalarsi l'assenza dell'arsenico e del piombo, elementi che non furono rintracciati neppure con una analisi qualitativa; tale mancanza costituisce un pregio industriale della Stibina della Selva.

2. *Cervantite*. — È un prodotto di alterazione della Stibina, della quale spesso conserva la forma esterna. Frequentemente però si presenta come una massa più o meno compatta di color giallo-ruggine a giallo-chiaro. Corrisponde perfettamente a quella descritta dal Pelloux proveniente dalle Cetine di Cotorniano.

3. *Stibiconite* o *antimonocra*. — Anche questo minerale è molto abbondante e deriva dalla Stibina. Cristalli interi hanno subito questa alterazione. Spesso è una massa bianco-giallastra mista a calcite. Invero ottenni viva effervescenza con l'acido cloridrico diluito e dalla soluzione la reazione evidente del calcio. Al tubo poi ebbi notevole svolgimento di acqua.

4. *Zolfo*. — Questo minerale si mostra specialmente in piccoli cristallini di cui alcuno raggiunge i tre mm. Essi si trovano specialmente nelle cavità lasciate dai diversi gruppi di cristalli di Stibina o sulla superficie di questi. Lo zolfo è di color giallo citrino; i cristallini sono nitidi. L'abito cristallino somiglia molto a quello descritto dal Pelloux per lo zolfo delle Cetine, invero la zona delle protopiramidi è la più ricca.

5. *Pirite*. — Vi sono piccole lenti di questo minerale che va ossidandosi ed inalzando la temperatura dei tratti di galleria che la tagliano. Un campione mi mostra una massa bollosa, entro la quale spiccano piccoli ottaedri che raggiungono anche 4 mm. di diametro. L'analisi ha dato:

Fe	47.10	
S.	52.97	
	<hr/>	
	100.07	C. 100°.

7. *Ematite*. — Spesso i cristalli di Stibina sono ricoperti da macchie rosse di questo minerale. Non ci meraviglia la presenza dell'Ematite avendo l'analisi della Stibina constatata sempre la presenza del ferro.

7. *Gesso*.

8. *Quarzo*. — I due ultimi minerali quantunque abbastanza diffusi pure non presentano nulla d'interessante, come gli altri di rame che raramente si trovano alla Selva.

S. ANTONIO E VAL D'ASPRA.

Anche la ricerca della galena nella località s. Antonio rimonta ad epoca antica. Ora è stata ripresa la lavorazione con qualche alacrità.

Sopra gli scisti permo-carboniferi giace un piccolo lembo di calcare magnesiacco, compatto, retico, con vene di galena senza alcuna direzione. Le vene sono sempre piccole. Nell'interno della massa calcarea si trovano non raramente cavità riempite di detriti e di argilla; fra questo materiale caoticamente ammassato si rinvengono grossi blocchi e noduli di galena, spesso rivestiti di cinabro. Altre piccole cavità sono tappezzate di belli cristalli di quarzo. Vicino a questa località giace il piccolo lembo di calcare del triasico medio. Interessanti sono le parole che scrive il d'Achiardi intorno a questo giacimento e che riferirò in seguito.

In due anni, con pochi operai, si estrassero circa 50 ton. di minerale che venne spedito a Pertusola.

1. *Galena*. — Si trova in blocchi più o meno vistosi, formati da cristalli cubici di discrete dimensioni. I noduli fra l'argilla mostrano anche esternamente i cubi ben formati e rivestiti di solfuro di mercurio e da ossidi di ferro.

Per escludere che la Galena potesse appartenere a quella varietà che il Bechi chiamò *Targionite*, e per riconoscere la presenza e la quantità dell'argento, ho fatto eseguire dal nominato analista lo studio chimico di un campione di minerale molto puro.

Pb.	85.76	
S.	12.95	
Fe.	0.50	
	<hr/>	
	99.21	C. 100°.

Da questo risultato appare che il minerale è una vera e propria Galena e che non contiene: argento, antimonio, zinco e rame.

La roccia incassante, presa a centim. 5 dal minerale, mostra i fossili presumibilmente identici a quelli menzionati. L'analisi di questa ha dato:

Fe.	4.155	
CaO.	28.790	
MgO.	16.421	
CO ² .	45.620	
H ² O.	0.145	
Res. ins.	4.713	
	<hr/>	
	99.844	C. 100°.

L'analisi fa ascrivere la roccia ad una vera dolomite,

2. *Cinabro*. — Riveste frequentemente, con sottili veli, i blocchi di Galena: il minerale però non può finora dar luogo ad una utile escavazione.

3. *Pirite*. — Entro la dolomite si trovano bei cristalli di Pirite (Mineralizzazione a *punteggiature*). Ne raccolsi un esemplare che rappresenta un caratteristico pentagonododecaedro. L'analisi qualitativa non vi ha svelato la preseza del rame.

4. *Calcopirite*. — In un campione di Quarzo, di Galena e di carbonati idrati di rame ho potuto riconoscere due piccole masserelle di Calcopirite.

5. *Fluorite*. — Misti al Quarzo si trovano cubi quasi incolori di Fluorite.

6. *Quarzo*. — Si hanno dentro la cavità del calcare bellissime cristallizzazioni di questo minerale. Si presenta con le forme caratteristiche e quasi sempre impiantato. Le dimensioni variano: vi sono cristalli che passano i centim. 10 di lunghezza. Raramente è trasparente, comunemente latteo. All'analisi si mostrò puro e con sole tracce di ferro.

7. *Limonite*. — Questo minerale riempie talvolta le fessure; non è mai puro.

8. *Azzurrite*. — In venuzze accompagna la Limonite ed il Quarzo, questo spesso ne è compenetrato.

9. *Malachite*. — Nella stessa giacitura del precedente. L'analisi della malachite tolta sopra una crosta di Limonite ha dato:

Cu.	40.00	
Fe.	38.00	
CO ² .	17.70	
H ² O.	1.90	
Res. insol.	2.20	
	<hr/>	
	99.88	C. 100°.

Evidentemente non si riuscì a separare la Malachite dalla Limonite.

10. *Calcite*.

11. *Gesso*. — I due ultimi minerali e qualche altro ancora offrono poco o punto importanza al mineralista.

MINIERA DI CASALE.

In una diga di quarzo, fra gli scisti permo-carboniferi, si trova il Cinabro che tappezza i frammenti silicei. La roccia è tutta intimamente fraturata e localmente dà luogo a vene di argilla; in questa si rinviene il Cinabro, sotto forma di venuzze, con qualche frequenza. Le ricerche finora sono poco fruttuose. Nella Quarzite vi sono anche lenti di Pirite che si vanno ossidando.

1. *Quarzo*. — Costituisce la quarzite della diga.

2. *Pirite*. — Vene nella Quarzite.

3. *Zolfo*. Con la Pirite.

4. *Cinabro*. — In sottili veli di colore caratteristico. In un campione di argilla, infaccata da minuti frammenti di quarzo, fu trovato il 2.35 % di mercurio metallico. È questa una quantità più che sufficiente per il trattamento del materiale, posto che si rinvenisse in grande quantità e che si potesse estrarre con relativa tenue spesa. Il trattamento dovrebbe essere eseguito con i forni a caduta automatica Cermak-Spirek.

Poco ed incerto è ciò che possiamo dire intorno all'origine dei citati giacimenti.

Il d'Achiardi A. (1) scrisse intorno al giacimento di Val d'Aspra nei seguenti termini: « Singolarissima è questa giacitura della Galena in una calcaria cavernosa, che ha tutto l'aspetto di una massa eruttiva. I cristalli cubici di Galena insieme a quelli di Blenda (2) gialla come l'ambra, sono tenacissimamente impastati nella sostanza calcarea, quasi che questa erompendo, in quale stato ed in quale modo non so, abbia svelto e trasportato includendoli in se medesima i minerali cristallizzati di filoni metalliferi da esse attraversate. . . . ».

Il Toso (3) invece esprime un altro parere: sembra che egli ritenga lo stesso giacimento come di origine di contatto.

Il Lotti (4) infine, per non citare gli autori che investigarono la origine degli altri analoghi e vicini giacimenti, reputa che vi sia un strettissimo legame fra i nostri giacimenti e le rocce eruttive quaternarie.

(1) D'Achiardi A., *Mineralogia della Toscana*, vol. II, pag. 274, Pisa 1873.

(2) Non ho rinvenuto la blenda di cui qui si parla.

(3) Toso P., *Rivista del servizio minerario nel 1899*, pag. 145, Roma 1900.

(4) Lotti B., *Die Zinnober und Antimon führenden Lagerstätten Toscanas, und ihre Beziehungen zu den quartären Eruptivgesteinen*. Zeitsc. f. prakt. Geologie. 2. 1901. — (Rassegna mineraria, vol. XIV, 1901).

Io mi limito a ricordare che i nostri giacimenti non sono molto lontani dal Monte Amiata e meno dalle rocce eruttive di Radicofani. Sono ancora da notarsi la vicinanza e l'analogia geologica e mineralogica di altri giacimenti minerari, come: Monte Orsaio, Cetine di Cotorniano ecc. ecc. Finalmente non si deve dimenticare che prossima ai nostri giacimenti è la storica sorgente termale di Petriolo, coronata di putizze, le quali emettono zolfo e silice geysieriana.

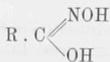
Dalle osservazioni esposte ci sembra che, con tutte le riserve del caso, si possa attribuire l'origine delle miniere di antimonio e di galena a *metasomatismo*. Il cinabro poi deve ritenersi come *d'impregnazione metallifera* del filone quarzoso, con analoga formazione, quantunque con ricchezza diversa, dei filoni quarzosi cinabrifera di Almaden.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni acidi idrossammici* (1). Nota di A. ANGELI, F. ANGELICO e F. SCURTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Col nome di acidi idrossammici si indicano comunemente i derivati dell'idrossilammina della forma.



dove R indica un radicale qualunque; a queste sostanze sotto forma di sali, spetta con tutta probabilità la struttura:



nella quale uno o tutti e due gli atomi di idrogeno possono venire rimpiazzati dai metalli. In soluzione alcalina sono molto stabili, mentre i mezzi acidi facilmente li idrolizzano con formazione di idrossilammina e del carboacido. Le ricerche ulteriori hanno dimostrato che anche gli acidi minerali possono fornire con l'idrossilammina composti di struttura analoga; così sono stati preparati l'acido idrossilammiosolfonico, l'acido nitroidrossilammico e l'acido benzosolfoidrossammico; anche a queste sostanze allo stato libero, oppure sotto forma di sali spettano strutture analoghe ai derivati dei carboacidi, però, nel loro comportamento differiscono da questi ultimi in modo notevole. L'acido benzosolfoidrossammico e l'acido idrossilammiosolfonico per azione degli acidi, al pari degli acidi idrossammici del carbonio, si scindono facilmente in idrossi-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Palermo.