

COMUNICAZIONI SCIENTIFICHE

A) MEMORIE ORIGINALI

ENRICO ABBOLITO

GERMANIO IN ALCUNE LIGNITI XILOIDI DELL'UMBRIA

In questi ultimi anni, negli ambienti scientifici ed industriali, si è manifestato un crescente interesse per la geochimica dei carboni fossili e numerosi studiosi, come risulta dall'abbondantissima letteratura sullo argomento ⁽¹⁾, hanno eseguito ricerche intese a stabilire, tra l'altro, l'eventuale presenza di elementi pregiati in questi importanti materiali naturali. Ciò anche in considerazione del fatto che, dato l'enorme tonnello di combustibili consumati annualmente, con considerevole produzione di ceneri, si è pensato che queste ultime avrebbero potuto costituire una importante risorsa di elementi di elevato valore commerciale, ma non facilmente reperibili in natura in concentrazioni utili, quali: il germanio, il vanadio, il fosforo, le terre rare, ecc.

Per quanto riguarda il germanio, la recente scoperta delle possibilità di una sua utilizzazione industriale in elettronica ne ha provocato una notevole richiesta; il germanio per le sue proprietà di semi-conduttore viene utilizzato per la fabbricazione di raddrizzatori e di transistor nonché di valvole termoioniche, che sostituiscono vantaggiosamente i diodi e i triodi classici. E' perciò che mentre negli stabilimenti per la raffinazione dello zinco si è cominciato a recuperare ed a purificare il germanio, che rappresentava sino a poco tempo fa un sottoprodotto nocivo, in quasi tutti i Paesi produttori o consumatori di carboni fossili, si sono eseguite indagini per la ricerca dell'elemento nelle ceneri, nella fuliggine, nei gas liquidi provenienti da processi di combustione e nelle acque di lavaggio dei gas liquidi stessi. Tali indagini hanno dimostrato che l'elemento, per quanto in percentuali variabili ed in genere molto esigue, è quasi sempre presente nei carboni fossili. Le analisi ese-

(1) Vedi, per una estesa bibliografia sull'argomento: Irving A. Breger - *Geochemistry of Coal* - *Ec. Geol.*, 53, 823, 1958.

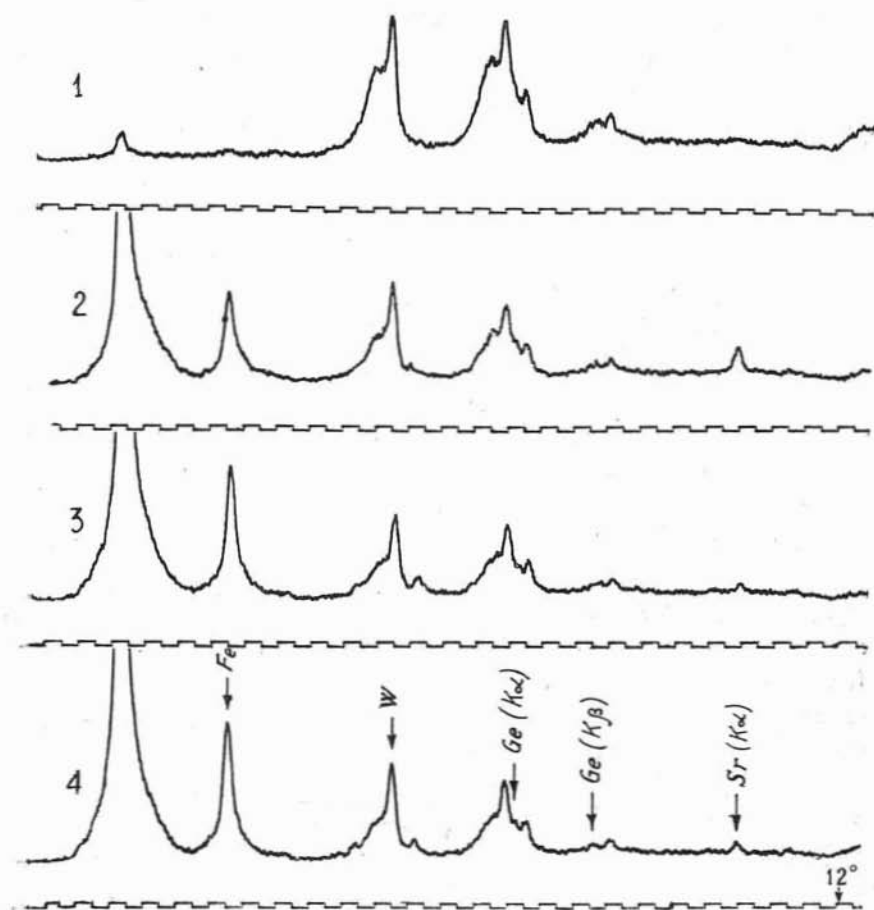
guite su 200 campioni di carboni inglesi hanno fornito tenori medi di germanio di 7 parti per milione; in moltissimi campioni di carboni del Belgio (circa 400) è stata riscontrata la presenza dell'elemento in tenori variabili da 1 a 10 parti per milione e quantità presso a poco dello stesso ordine di grandezza sono state trovate per alcuni carboni americani.

Naturalmente, i tenori hanno assunto un valore maggiore quando determinati sulle ceneri: per i carboni inglesi infatti, sono state trovate 50 parti per milione, per quelli canadesi 1000, per quelli cecoslovacchi 10 e, infine, per quelli americani sino a 2000 parti per milione.

Dagli studi eseguiti è risultato che l'associazione del germanio con molti tipi di carboni è probabilmente secondaria, ma il meccanismo dell'associazione stessa non è stata ancora perfettamente chiarita. Taluni Autori ritengono che il germanio ed altri elementi, quali il gallio, il boro ed il vanadio, siano estratti dal suolo dalle radici delle piante e concentrati nelle foglie; in un secondo tempo, la caduta di queste provocherebbe un arricchimento nell'humus degli elementi considerati sino alla loro precipitazione sotto forma di sali insolubili o alla formazione di complessi organo-metallici con le sostanze costituenti i carboni. Comunque, resta acquisito che la maggior parte dei combustibili fossili contiene germanio e, talvolta, in percentuali degne di considerazione ai fini industriali.

Avendo avuto occasione di partecipare al « Convegno Nazionale delle ligniti », tenutosi nel maggio di quest'anno a Perugia e prendendo lo spunto dalla necessità, prospettata da taluni studiosi ed industriali intervenuti, di trovare una migliore utilizzazione per le ligniti abbondanti nei terreni lacustri dell'Umbria, facienti parte dell'antico « Lago Tiberino », ho sottoposto ad esame campioni provenienti da tre dei più noti giacimenti allo scopo di stabilire se contenessero germanio ed, eventualmente, altri elementi non comuni. In particolare, sono stati sottoposti a ricerche carboni dei giacimenti di: Vasciano, presso Terni, Ruscio presso Monteleone di Spoleto e Morgnano presso Spoleto; di quest'ultimo giacimento stati esaminati due tipi di prodotti: l'uno costituito da lignite xiloide propriamente detta e l'altro dalla ben nota varietà, di età più recente, chiamata localmente « piligno ». I predetti campioni mi sono stati inviati a cura del prof. Cesare Lippi Boncampi, dell'università di Perugia, che qui sentitamente ringrazio.

Disponendo il Centro di Mineralogia e Petrografia del Consiglio Nazionale delle Ricerche presso l'Università di Roma di uno spettrografo a raggi X, Philips, con goniometro a cristallo di quarzo, per l'ana-



Spettrogrammi di fluorescenza relativi a campioni di lignite xiloidi dell'Umbria:

- 1 - Giacimento di Morgnano (var. « piligno »)
- 2 - » » Vasciano
- 3 - » » Ruscio
- 4 - » » Morgnano

(L'apice contrassegnato W è dovuto all'anticatodo del tubo; gli spettrogrammi sono stati ridotti in altezza per facilitare il paragone).

lisi per fluorescenza, ho prescelto tale metodo analitico sia perchè esso consente una maggiore rapidità nelle determinazioni, sia perchè, come è noto, è di notevolissima sensibilità. In un primo momento, le ricerche sono state limitate alle sole determinazioni qualitative su campioni allo stato naturale poichè la brevità del tempo intercorrente tra l'inizio delle ricerche stesse e la data del Congresso, cui questa nota è stata presentata, non mi ha consentito di procedere all'analisi delle ceneri e di eseguire determinazioni quantitative, che sono però in programma. In particolare, l'esame è stato condotto su frammenti di combustibile di qualche cm² di superficie, levigati dal lato esposto alle radiazioni; in figura sono riportati i diagrammi ottenuti con le seguenti condizioni di funzionamento dell'apparecchio: kV 36, mA 20, demoltiplica 32, velocità della carta 300, velocità del goniometro 1° per minuto. I primi risultati ottenuti sono i seguenti:

1) In tutti i campioni esaminati è stata riscontrata la presenza del germanio ed in tenori sensibili;

2) In tre dei quattro campioni esaminati e più propriamente in quelli di lignite xiloide (contrassegnati coi nn. 2, 3, 4), con esclusione quindi del « piligno » (n. 1), è stata osservata la presenza, accanto al germanio, anche di stronzio e di una notevolissima quantità di ferro;

3) L'assenza dello stronzio e la bassa percentuale di ferro nel campione « piligno » non possono ritenersi, a mio avviso, casuali ma, con molta probabilità, tenuto conto del modo di formazione dei carboni fossili ed in particolare delle ligniti, potrà fornire dei lumi ulteriori sui processi di associazione di talune sostanze minerali a quelle organiche che costituiscono i carboni stessi.

Roma, settembre 1959. Centro di Studio per la mineralogia e petrografia, presso l'Università di Roma.