

A. BIANCHINI - I. SALVADORI - P. ZUFFARDI

CONTRIBUTO ALLA CONOSCENZA  
DEL GIACIMENTO DI MONTEVECCHIO:  
GLI ELEMENTI ACCESSORI DELLA GALENA

NOTA II<sup>a</sup>: STUDIO STATISTICO DI CAMPIONI  
PRELEVATI NEL GIACIMENTO

**Riassunto.** — In questa nota vengono esposti i risultati di uno studio statistico riguardante i rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb, rilevati su 411 campioni prelevati sistematicamente nelle porzioni accessibili del giacimento; lo studio minerografico è in corso.

I valori medi dei quattro rapporti, nel tipo di galene esaminato, sono rispettivamente: 656 g/Ton; 4200 g/Ton; 25,3 g/Ton; 35 g/Ton. Le conclusioni sono le seguenti:

1°) Lo studio dei valori medi dei 4 rapporti predetti in ciascuno dei 5 filoni che costituiscono il giacimento di Montevecchio, e che — elencati da Est a Ovest — vengono chiamati: S. Antonio, Piccalinna, Sanna, Telle e Casargiu, mostra che al primo e al terzo competono i più alti valori dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb. Il rapporto Bi/Pb sembra diminuire gradualmente da levante a ponente.

Queste conclusioni, però, sono in parte falsate dal disuguale esaurimento dei filoni, che non ha permesso, ad es., di campionare le zone alte di Piccalinna e di Telle.

2°) Lo studio dei valori medi dei 4 rapporti predetti in zone di diversa profondità di ciascun filone, mostra che Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb diminuiscono in profondità, più rapidamente alle alte quote, più lentamente in basso. Ciò è evidente in particolar modo nel filone S. Antonio.

E' da notare il fatto che la legge di diminuzione non è la stessa per i 3 rapporti. Il rapporto Bi/Pb cresce con la profondità, più rapidamente in alto, più lentamente in basso. Il filone Sanna fa eccezione a questa norma. In ogni caso la dispersione dei valori è massima alle alte quote.

---

A. BIANCHINI: già della « Fonderia Montevecchio », San Gavino Monreale (Cagliari), ora del C.E.R.I.M.E.T. Torino.

I. SALVADORI: delle « Miniere di Montevecchio » (Cagliari). Assistente volontario Istituto Giacimenti Minerari - Università di Cagliari.

P. ZUFFARDI: delle « Miniere di Montevecchio » (Cagliari) - Direttore incaricato Istituto Giacimenti Minerari - Università di Cagliari.

3°) Lo studio dei valori medi dei soliti rapporti per le varie lenti mineralizzate, mostra che queste, pur conservando una relativa omogeneità nell'ambito del filone cui appartengono, hanno paragenesi diverse.

In particolare si nota che la correlazione fra valori medi dei rapporti noti e quota media delle lenti è meno rigida di quanto si è potuto desumere dallo studio per zone di profondità. Si può pensare che ciò sia dovuto a diversità nella composizione iniziale dei convogli che hanno depositato le varie lenti.

4°) Se poi il solito studio viene applicato alle varie quote di una stessa lente, si nota che nessuna chiara tendenza diviene manifesta. Da quanto detto in questi ultimi due numeri, sembra di poter dedurre che la posizione delle isogeoterme e delle geoisobare (che si possono ritenere i fattori preponderanti, quando si tratta di deposizioni in ambiente silicatico omogeneo, quale è quello di Montevecchio), ha avuto — a parità di composizione iniziale del convoglio — effetto notevole sulla composizione media di ciascuna lente, ma è stata inoperante, a fronte degli altri svariati fattori, capaci di influire sulla deposizione, nelle varie zone di ciascuna lente.

5°) Lo studio delle correlazioni fra Ag, Sb, Sn, Bi, mostra che solo fra i primi 2 esiste una correlazione molto stretta; fra tutti gli altri la correlazione è piuttosto labile.

## CAP. I°: Premesse.

### *Oggetto e scopi del presente studio*

In questa nota esporremo i dati di osservazione sul tenore in elementi accessori contenuti nella galena di Montevecchio, e tenteremo di trarne alcune deduzioni sulla loro distribuzione in seno al giacimento.

In una nota precedente abbiamo studiato la distribuzione di alcuni elementi accessori (precisamente Ag, Bi, Sb, Cu, Fe) nei mercantili di Montevecchio: già tale studio ci aveva permesso di fare alcune considerazioni sulla loro distribuzione nel giacimento; cercheremo di integrarle con i nuovi dati acquisiti dalla campionatura che ora ci occupa.

I componenti che sono stati cercati nei campioni di galena sono i seguenti: Pb, Zn, S, SiO<sub>2</sub>, Ag, Bi, Sb, Cu, Fe, Sn, Co, Ni, Mn, Mo, Sr, As, Cd.

Taluni di essi ricorrono come componenti fissi o occasionali della galena (Pb, S, SiO<sub>2</sub>, Cu, Fe, Zn): pertanto la somma delle loro percentuali è assai prossima al 100, salvo quando siano presenti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, CO<sub>2</sub> (provenienti rispettivamente dai sedimenti argilloso-arenacei inglobati nei campioni, o da ganghe carbonatiche). Quando appunto il residuo a 100 delle percentuali dei primi 6 componenti risul-

tava superiore all'1%, si è controllato se ci fosse presenza di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e di  $\text{CO}_2$ : in caso contrario si è rifatta l'analisi.

Altri fra i componenti citati figurano fra i normali accessori della galena di Montevecchio (Ag, Bi, Sb, Sn, Co, Ni, As, Mn).

Il Cd è, invece, associato normalmente alla blenda; mentre Mo ed Sr sono risultati sempre assenti o — quanto meno — presenti in quantitativi inferiori alla sensibilità del metodo di analisi (0,0001%).

Tratteremo, in questa nota, di Ag, Bi, Sb, Sn.

I metodi analitici da noi generalmente usati per le diverse determinazioni sulle galene sono esposti in appendice: sono stati scelti per la loro buona precisione e accuratamente controllati prima del loro impiego.

Il modo di operare è stato talora variato nei particolari: ad es., quando non erano necessarie, sono state evitate talune operazioni; i dosaggi finali sono stati talvolta eseguiti in modo diverso da quello indicato, specialmente quando i valori erano molto lontani da quelli medi. In qualche caso, quando possibile, sono state accoppiate le determinazioni di due o più elementi in un unico attacco, ecc.; queste variazioni (i cui particolari non vengono riportati per non dilungare troppo), che si risolvevano in semplificazioni dell'analisi sono state rese possibili grazie ad un esame preliminare spettrografico di tutti i campioni: tale esame ci ha sempre dato informazioni assai utili sulla composizione generale del campione stesso e sulle impurezze presenti e ci ha fortemente agevolato il successivo lavoro.

Tutte le determinazioni sono state condotte almeno in doppio, ripetendo ancora le analisi quando i valori ottenuti non potevano essere considerati mediabili.

#### *Metodo di campionatura*

I campioni provengono esclusivamente dalle lenti di galena pura, aventi maggior continuità. Nelle zone ove l'incassamento filoniano contiene due o più lenti galenose parallele, queste furono campionate separatamente. Ne consegue che non tutto il giacimento è stato campionato: le zone sterili o quelle a mineralizzazione occasionale non hanno fornito campioni, e nemmeno le zone a galena minutamente diffusa entro la ganga. Così pure da una lente blendosa, contenente qualche rara mac-

chia di galena non si sono prelevati campioni di galena. Ciò — tra l'altro — avrebbe importato la necessità di preparare il campione, da sottoporre ad analisi, mediante un preventivo arricchimento (idrogravimetrico o per flottazione) di un notevole quantitativo di materiale prelevato in posto. La maggior complicazione e il costo di questa operazione sono facilmente prevedibili. Pertanto abbiamo preferito soprassedere, almeno in un primo tempo, allo studio di queste zone.

D'altronde, essendo noi in presenza di un giacimento in parte coltivato, ci trovavamo nell'impossibilità materiale di campionare tutto il giacimento, ma potevamo solo campionare la porzione di giacimento ancora esistente.

Si noti che le coltivazioni sono molto più progredite nelle parti superficiali del giacimento che non in quelle basse: ne consegue che la nostra campionatura, anche per questa ragione, si discosta vieppiù da quella che si sarebbe ottenuta sul giacimento nella sua consistenza originaria.

Per il prelevamento dei campioni ci siamo valse di tutti i cantieri di coltivazione e di tutte le gallerie e parete nuda o ad armamento rado; non sono stati campionati i fornelli e i pozzi. Ne è venuta quindi una campionatura paragonabile a quella che si può ottenere per strisciate orizzontali in direzione del filone. Ma poichè la differenza di quota tra due strisciate contigue varia entro limiti ampi, a seconda della differenza di livello delle gallerie (30-50 m) e dello sviluppo in verticale delle coltivazioni, ne consegue che — particolarmente in certe zone — siamo ben lontani da una quadrettatura regolare.

Ci siamo valse di due modi di prelevamento dei campioni: un metodo fu di prendere per ciascun punto di prelevamento cinque o dieci Kg di campione, composto di schegge di minerale per quanto possibile puro, staccato da una strisciata trasversale alla direzione della lente, larga 50 cm-1 m, che interessasse tutta la potenza della lente stessa.

Questo metodo fu adottato nelle lenti di maggior spessore (0,30-1,50 m), e di maggior estensione in lunghezza (superiore ai 50 m). Nelle lenti di potenza inferiore ai 30 cm, e con estensione inferiore ai 50 m, particolarmente se costituite da un rosario di piccole mandorle allineate, si è preferito orientare le strisciate parallelamente alla direzione della

lente, dando ad esse larghezza pari alla larghezza della lente e lunghezza di 2-4 m.

La distanza orizzontale dei punti di prelevamento dei campioni in ciascuna lente fu di 20-25 m, riducendosi a 10-15 m nelle lenti corte; in ogni caso si è voluto che ciascuna sezione orizzontale di ogni lente, fosse rappresentata da almeno due campioni presi in punti diversi o da un solo campione composto di schegge provenienti da tutti i punti galenosi della sezione. Ne consegue che le lenti corte hanno fornito un numero di campioni relativamente maggiore di quello delle lenti estese.

Con questi accorgimenti si è sperato di ottenere campioni sufficientemente rappresentativi e poco influenzati da errori accidentali, dovuti, ad es., a variazione di composizione lungo la sezione trasversale delle lenti, o ad altre cause non prevedibili a priori.

Tutti questi campioni vennero sottoposti ad accurata cernita a mano e ad inquartamento, onde ricavarne 1 Kg di sostanza da inviare alle analisi, per quanto possibile esente da ossidati, calcopirite, pirite e blenda. Non si è data invece eccessiva importanza alla presenza, nel campione da analizzare, di ganghe o di roccia incassante, trattandosi di materiale praticamente esente da piombo, zinco e i loro accessori, e — pertanto — inadatto a falsare quelle relazioni fra di essi, sulle quali era nostro intendimento indagare.

*Controllo preliminare dei dati analitici: definizione di « campione valido ».*

Per limitare l'influenza dell'apporto di elementi accessori legati alla blenda, alla pirite o alla calcopirite, si è stabilito di ritenere validi solo quei campioni, in cui i rapporti fra la percentuale dello zinco e quella del piombo, e, rispettivamente, fra la percentuale del ferro e quella del piombo, non superasse lo 0,15.

Quasi tutti i nostri campioni hanno rivelato tenori in Pb superiori al 70%; molti sono arrivati all'80%, cioè assai vicino al tenore in Pb della galena mineralogicamente pura. Alcuni sono scesi attorno al 50%: fra di essi abbiamo ritenuto accettabili quelli in cui i rapporti Zn/Pb e Fe/Pb rientravano nei limiti, e, contemporaneamente, la differenza a 100 era costituita in prevalenza da  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CaO, MgO,  $\text{CO}_2$ , cioè da materiali di ganga e da roccia incassante.

*Limiti di approssimazione del presente studio.*

Come si è fatto notare nel precedente paragrafo i campioni da noi studiati sono generalmente impuri per blenda, pirite, e minerali di ganga.

Ben comprendiamo che l'ideale sarebbe stato di analizzare campioni di galena pura, magari ricavati per arricchimento spinto, previa macinazione a finezza opportuna: ciò avrebbe evitato ogni interferenza e inquinamento fra gli elementi accessori alle varie specie minerali, alle ganghe, alla roccia incassante. Queste operazioni avrebbero, però, richiesto molto tempo e spese non indifferenti.

Col nostro modo di operare, gli inquinamenti e le interferenze sono possibili, anche se riteniamo non siano preoccupanti; per converso, siamo riusciti a contenere le spese di campionatura, e il tempo di preparazione dei campioni, in limiti ristretti.

In definitiva, i dati di osservazione e le deduzioni che ne trarremo sono da considerare di prima approssimazione; ma questo è quanto ci prefiggevamo di raggiungere, dato che — come già si è fatto notare — una campionatura più rigorosa di tutto il giacimento, sarebbe stata impossibile, per il lamentato parziale e disuniforme esaurimento del giacimento stesso.

Altra limitazione al presente studio, sta nel fatto che noi abbiamo campionato unicamente le lenti di galena pura, trascurando le zone a impregnazione e le zone miste. Ma, dallo studio dei mercantili, è emersa l'influenza della «grana» della mineralizzazione sul tenore in elementi accessori. Pertanto i dati che esporremo e le deduzioni che ne ricaveremo riguardano non già tutta la galena del giacimento, bensì unicamente quella in grossi elementi, che ricorre in lenti di una certa estensione e di notevole purezza.

*Criteri per la presentazione dei dati e l'indagine statistica.*

Per le ricerche delle formule statistiche da applicare alla nostra campionatura, conviene mettere in evidenza alcune restrizioni, in gran parte analoghe a quelle indicate a proposito dello studio dei mercantili (vedi, degli stessi autori, la Nota I<sup>a</sup>, sull'argomento che qui ci occupa). Precisamente facciamo presente che i nostri campioni non possono essere considerati prelevati a caso entro la «popolazione» che dovrebbero rappresentare, poichè non tutta la popolazione (in questo caso le lenti

galenose del giacimento) ha avuto la stessa probabilità di comparire nel campione: al contrario vi sono entrate unicamente quelle porzioni della lente in cui erano aperti — al momento della campionatura — i cantieri di coltivazione e le gallerie a parete nuda o ad armamento rado.

Le porzioni delle lenti che erano già esaurite non figurano nel campione.

Non possiamo considerare la nostra campionatura come sistematica: se il prelevamento è stato sistematico in alcuni settori della popolazione (gradini di coltivazione e gallerie a parete nuda o ad armamento rado), non vi è stato prelevamento negli altri settori.

Inoltre — come abbiamo già fatto notare — sia i gradini, che le gallerie non sono distribuite, nelle lenti in coltivazione, secondo uno schema regolare.

Del pari non possiamo considerare la nostra campionatura come stratificata a caso, poichè, se anche — con qualche limitazione — possiamo considerare i cantieri di coltivazione e le gallerie a pareti nude o ad armamento rado, come « strati della popolazione » (in quanto distribuiti in esso con una certa sistematicità) d'altra parte il prelevamento in ciascuno « strato » non è stato fatto a caso, ma è anzi sistematico.

Va inoltre osservato che gli istogrammi dei rapporti fra metalli accessori e Pb, che illustreremo in appresso, hanno *generalmente* forma di curva continua, senza marcate singolarità, e si approssimano alla forma simmetrica o alla discendente destra.

Tenute presenti queste difficoltà di interpretazione, ci siamo accinti all'elaborazione dei dati, ben consci che i risultati cui saremmo giunti, sono da considerare di prima approssimazione.

Di ciascun campione valido si sono calcolati i rapporti fra il tenore in elementi accessori e il tenore in piombo: ciò si è fatto allo scopo evidente di eliminare le variazioni dipendenti unicamente da diverso contenuto di sostanze estranee alla galena. Il valore di questo rapporto è stato espresso in g di elemento studiato per Ton di piombo contenuti nel campione. Si sono poi suddivisi i campioni in gruppi « omogenei », a seconda della loro provenienza.

Nel giacimento le zone omogenee sono facili a definire in grande, e più difficili quando si scenda in dettaglio.

La suddivisione del giacimento in 5 filoni (S. Antonio, Piccalinna, Sanna, Telle, Casargiu) è logica e basata su chiare evidenze geo-giaci-

mentologiche. La ulteriore suddivisione in zone di profondità ha carattere empirico, avendole noi delimitate semplicemente con piani orizzontali di quota opportuna. Ciò, infatti, ci ha costretto spesso ad attribuire parte di una lente utile a una zona e parte ad un'altra zona.

Sarebbe stato evidentemente desiderabile una suddivisione che rispettasse il contorno delle lenti utili. La suddivisione adottata da noi, presenta, per contro, il vantaggio di seguire un criterio pratico di utilità immediata, poichè abbiamo fatto coincidere la suddivisione del *giacimento*, con la suddivisione della *miniera*, cioè dell'organizzazione dei piani di lavoro e di produzione.

Così abbiamo diviso il S. Antonio nelle tre zone: Levante superiore (sigla LES), Levante inferiore (sigla LEI), e Mezzena (sigla MEZ); il Piccalinna in: soprastante al X livello e sottostante al X livello (Pic. sup. e Pic. Inf. rispettivamente); il Sanna in: Ponente superiore e inferiore (POS e POI); il Telle in: soprastante al VI° livello e sottostante al VI° livello (TEL sup. e TEL inf.). Nessuna suddivisione è stata fatta per Casargiu, che — essenzialmente blendoso — ha fornito pochissimi campioni di galena.

Per una indagine più spinta, si sono raggruppati i campioni a seconda della lente galenosa da cui furono prelevati.

Le caratteristiche di dispersione che abbiamo considerato sono qui di seguito elencate; per taluni studi fu ritenuto opportuno esaminarle tutte, per altri, solo alcune.

- 1) Gli estremi dell'intervallo di variazione ( $I_1$ );
- 2) La media aritmetica ( $M$ );
- 3) La mediana, il primo e il terzo quartile dei valori compresi in  $I_1$  ( $Me$ ,  $Q_1$ ,  $Q_3$ );
- 4) Le dominanti o modi ( $Mo$ );
- 5) Lo scarto tipo ( $\sigma$ ), mediante la prima o la seconda delle seguenti formule, a seconda che il gruppo contenesse un numero di campioni

$$n \geq 30 \quad \text{oppure} \quad n < 30$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (t - M)^2}{n}} \qquad \sigma = \sqrt{\frac{\sum (t - M)^2}{n - 1}}$$

Dove:  $t$  = rapporto in g/Ton;

6) Lo scarto tipo della media:  $\sigma_M = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

7) L'intervallo di confidenza (Q C 95%) della media:

$$I_M = M \pm 2 \sigma_M$$

8) Il coefficiente di dissimmetria (Pearson):

$$C_P = \frac{M - M_0}{\sigma}$$

9) L'intervallo di confidenza (Q. C. 99%) dei tenori:

$$I_1 = M \pm 3 \sigma.$$

Ricordiamo che, se la distribuzione fosse quella di Laplace-Gauss, l' $I_1$  comprenderebbe tutti i valori che hanno 99 probabilità su 100 di esistere nella popolazione; lo scartare i valori esterni a tale intervallo comporterebbe, quindi, un rischio di errore dell'1%. Nei nostri casi, essendo di fronte a una distribuzione diversa, tale margine d'errore risulterà maggiore, nè sappiamo valutare di quanto, poichè nessuna delle distribuzioni teoriche, per cui sono state elaborate formule di calcolo, può rappresentare appieno le nostre.

Noi, comunque pur essendo consci del rischio di errore cui andiamo incontro, abbiamo scartato i valori esterni all' $I_1$ , come « ben poco probabili ». Dopo averli scartati si sono ricalcolate le medie dei valori residui ( $M_i$ ), che abbiamo considerato più probabilmente prossime al vero che non la  $M$ , calcolata in base a tutti i valori registrati.

Particolare attenzione abbiamo rivolto, poi, agli stessi valori scartati, quando abbiamo compiuto lo studio della distribuzione dei valori in ciascuna lente, allo scopo di ravvisare se essi sono puramente casuali, oppure legati a particolari condizioni di giacitura delle lenti stesse.

In generale lo schema seguito per studiare il comportamento di ciascun elemento accessorio è qui di seguito descritto:

a) se ne sono calcolate per tutto il giacimento le seguenti caratteristiche di dispersione:

$$I_1, M, M_0, C_P, \sigma, \sigma_M, I_M, I_i, M_i, M_e, Q_1, Q_3.$$

b) si sono calcolati gli istogrammi e i grafici di Henry relativi al giacimento intero, suddividendo i valori del rapporto in esame in

classi, ciascuna pari a  $\sigma/2$ : ciò ha permesso di fare alcune considerazioni generali sulla distribuzione complessiva dell'elemento in esame.

c) per studiare la variazione del rapporto in esame lungo la direzione del giacimento, si sono messi a confronto gli  $I_M$ ,  $M_i$ ,  $M_e$ ,  $Q_1$ ,  $Q_3$  di ciascun filone di Montevecchio. Inoltre si sono costruiti istogrammi semplificati, mediante suddivisione dell' $I_1$  di ciascun filone in 5 classi, la cui ampiezza è stata opportunamente stabilita in funzione dell' $I_1$ .

d) per studiare la variazione del rapporto in esame con la profondità, si sono messi a confronto gli  $I_M$ ,  $M_i$ ,  $M_e$ ,  $Q_1$ ,  $Q_3$  di ciascuna zona di profondità per ciascun filone di Montevecchio.

Inoltre si sono costruiti istogrammi semplificati mediante suddivisione dell' $I_1$  di ciascuna zona nelle 5 classi, di cui al punto c.

e) per studiare la variazione degli elementi accessori al variare della lente galenosa da cui provengono, furono prese in considerazione, per ciascuna lente, la sua  $M$ , la sua  $M_i$  e la sua  $M_e$ . Queste caratteristiche furono divise, rispettivamente, per la  $M$ , la  $M_i$ , la  $M_e$  del giacimento intero; i tre rapporti così ottenuti furono chiamati:

$$t_M \quad t_{M_i} \quad t_{M_e}$$

e furono considerati come indici di variazione al variare della lente. E' evidente che se la distribuzione dei rapporti fra elemento accessorio e Pb fosse gaussiana, si avrebbe che:  $t_M = t_{M_i} = t_{M_e}$ .

Se, anzichè essere gaussiana, fosse log-normale o — comunque — fosse rappresentabile da una legge di riferimento fissa e ben determinata, i tre indici sopra elencati sarebbero legati fra loro da formule costanti.

Inoltre — e ciò è della massima importanza — sarebbe possibile risalire, dalle caratteristiche del campione, alle caratteristiche della popolazione da cui è stato tratto, e calcolare — con ragionevole margine d'errore — il « valor medio vero » di tale popolazione.

Si noterà, nell'esposizione che faremo in seguito, che i nostri indici per una stessa lente sono generalmente diversi fra loro (talvolta molto diversi), nè appare che siano collegabili fra loro da correlazioni costanti.

Ciò indica evidentemente che la legge di distribuzione in ciascuna lente è complessa ed è diversa dalla legge di distribuzione di tutto il giacimento intero.

In queste condizioni cercar di risalire, dai valori calcolati sui campioni, ai valori relativi alla popolazione è estremamente problematico: noi vi abbiamo, a priori, rinunciato, e ci siamo limitati a presentare i dati calcolati sui nostri campioni, cercando di trarne alcune *impressioni qualitative* sul comportamento delle lenti da cui i campioni furono prelevati, senza pretendere di attribuire loro un significato più preciso, che esse non vogliono e non possono avere.

f) In modo analogo è stato tentato lo studio della variazione degli elementi accessori in una stessa lente galenosa al variare della quota: furono prese in considerazione, per ciascun gruppo di campioni provenienti da una stessa quota di una stessa lente, la  $M$ , la  $M_1$ , la  $M_e$ . Queste caratteristiche furono divise, rispettivamente, per la  $M$ , la  $M_1$ , la  $M_e$  della lente stessa: i tre rapporti così ottenuti furono chiamati

$$\eta_M \quad \eta_{M_1} \quad \eta_{M_e}$$

e furono considerati come indici di variazione al variare della quota in una stessa lente.

Le critiche e le limitazioni vevoli per gli indici illustrati alla voce precedente, valgono ovviamente anche per questi; anzi esse divengono più pressanti, in quanto il numero di campioni di ciascun gruppo è — in questo caso — assai limitato.

g) Per poter rendere confrontabili fra loro le leggi di variazione degli elementi accessori, lungo la direzione del giacimento, abbiamo calcolato i rapporti fra le  $M$ ,  $M_1$ ,  $M_e$ , di ciascun filone e rispettivamente la  $M$ ,  $M_1$ ,  $M_e$  di tutto il giacimento, ottenendo 3 serie di grandezze, adimensionali, che abbiamo chiamato

$$Q_M \quad Q_{M_1} \quad Q_{M_e}$$

e che abbiamo assunto come indici di variazione dei rapporti fra elementi accessori e piombo lungo la direzione del giacimento.

Si è ottenuta così una terna di valori per ogni filone: naturalmente è prevedibile che nessuno dei 3 valori coincida con il « valor medio vero » del filone, ma si può ritenere che esso debba cadere entro l'intervallo da noi calcolato. Abbiamo pertanto tracciato le linee, interpolando a sentimento fra i valori calcolati.

h) In modo del tutto analogo si è proceduto per poter rendere confrontabili fra loro le leggi di variazione degli elementi accessori con

la profondità. Si sono, in questo caso considerati i rapporti fra la  $M_r$ ,  $M_1$ ,  $M_e$  di ciascuna zona di profondità di ogni filone e le analoghe caratteristiche relative a tutto il filone nel suo complesso. Gli indici furono chiamati:

$$e'_M \quad e'_{M1} \quad e'_{Me}.$$

### CAP. II°: Rapporto Ag/Pb nelle lenti galenose di Montevecchio.

#### DISTRIBUZIONE COMPLESSIVA.

Si è rappresentato l'istogramma dei rapporti Ag/Pb calcolati per tutti i campioni validi di Montevecchio. Nell'istogramma abbiamo distinto, con tratteggi diversi, i valori che competono ai diversi filoni.

L'istogramma appare bimodale con una prima dominante nella classe 198-364, ed una seconda, più spiccata, nella classe 696-862. Esaminando la distribuzione nell'istogramma dei diversi filoni, si nota che Piccalinna, Telle e Casargiu, sono relativamente più frequenti nelle classi povere, mentre Sanna e, ancor più, S. Antonio figurano in quelle ricche.

La forma dell'istogramma è complessa e non corrisponde ad alcuno schema elementare; anche l'andamento del grafico di Henry non è facilmente interpretabile.

#### VARIAZIONE LUNGO LA DIREZIONE.

Si sono calcolate le principali caratteristiche di dispersione del rapporto Ag/Pb nelle varie zone di Montevecchio. Graficamente si è cercato di mettere in evidenza la probabilità di variazione del rapporto Ag/Pb mediante diagrammi.

Se mettiamo a confronto gli  $I_M$  e le  $M_1$  di ciascun filone notiamo che il rapporto Ag/Pb è massimo a S. Antonio, decisamente più basso a Piccalinna, nuovamente alto a Sanna, ove raggiunge valori di poco inferiori a quelli di S. Antonio; per poi riscendere a Telle e Casargiu a valori dello stesso ordine di grandezza di Piccalinna, o alquanto o alquanto inferiori.

Gli  $I_M$  di Piccalinna e Telle si sovrappongono in parte, quindi le differenze non sono significative; essi sono però esterni a quelli di S.

Antonio, Sanna, Casargiu, i quali — a loro volta — sono esterni fra loro. E dunque, su base statistica, le differenze sono significative, con margine di errore del 5%, avendo noi calcolato gli  $I_M$  come  $M \pm 2\sigma_M$ .

Per altra via, abbiamo tentato questa indagine, costruendo, per ciascun filone, gli istogrammi semplificati: si sono cioè raggruppati, per ciascun filone, i rapporti Ag/Pb in 5 classi: < 400 g/ton, (400-700) g/ton, (700-1000) g/ton, (1000-1300) g/ton, > 1300 g/ton. L'andamento precedentemente illustrato è qui confermato. Infine a S. Antonio e Sanna figurano tutte e 5 le classi con la minore rappresentata da poche unità per cento; a Piccalinna e Telle non figura la classe maggiore, e la classe minore è ben sviluppata (più a Telle che a Pic). A Casargiu, infine, figurano solamente le due classi più povere e la minore raggiunge il massimo sviluppo.

L'andamento del  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$  conferma l'andamento precedentemente illustrato in tutto, tranne che per Casargiu, che secondo queste caratteristiche di dispersione, avrebbe rapporto Ag/Pb dello stesso ordine di Piccalinna e Telle. Questa ambiguità nel comportamento di Casargiu, va, evidentemente, imputata allo scarso numero di campioni prelevati in questa miniera.

In conclusione potremo dire che mettendo a confronto le zone campionate dei vari filoni di Montevecchio, il massimo del rapporto Ag/Pb compete a S. Antonio; segue Sanna, poi — a pari merito — Piccalinna e Telle; ultimo è Casargiu.

Facciamo notare che il nostro confronto vale, ovviamente, solo per le zone campionate, cioè per quelle porzioni dei vari filoni che non sono attualmente esaurite. Abbiamo infatti ragione di credere che, se si fossero potuti prendere in considerazione i vari filoni nel loro complesso originale, si sarebbe giunti a conclusioni diverse: ma di questo parleremo in un prossimo paragrafo quando confronteremo la nostra campionatura con altre, fatte in passato.

#### VARIAZIONE CON LA PROFONDITÀ.

Sono messe a confronto gli  $I_M$  e la  $M_1$  delle varie zone di profondità di ciascun filone; il filone di S. Antonio è stato suddiviso in 3 zone: si nota una netta diminuzione nel passare dalla zona superiore a quella intermedia, mentre nessuna significativa variazione si nota nel passare dalla zona intermedia alla zona più profonda.

A Piccalinna, che è stata suddivisa in 2 zone di profondità, si osserva che la  $M_1$  della zona bassa è inferiore alla  $M_1$  della zona alta, ma gli  $I_M$  risultano l'uno interno all'altro, quindi — su basi statistiche — bisogna concludere che questa diminuzione è poco significativa. A Sanna la  $M_1$  accenna ad una lieve diminuzione in profondità, non confermata peraltro dagli  $I_M$ . Nessuna significativa variazione con la profondità si registra a Telle.

Gli istogrammi semplificati per zone di profondità confermano quanto detto per S. Antonio; infatti la classe dei valori maggiori ( $> 1300$  g/ton), che rappresenta oltre  $1/4$  della popolazione della zona alta va a sparire in profondità; nessuna differenza sostanziale si nota fra zona intermedia e zona profonda.

A Piccalinna, la diminuzione in profondità della terza classe di valori, nonostante la lieve diminuzione della classe povera, sembra confermare la tendenza espressa dalla  $M_1$ .

A Sanna, l'aumento della classe povera sembra confermare l'andamento della  $M_1$ .

A Telle gli istogrammi semplificati non portano lumi al problema.

I diagrammi dei  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$  per zone di profondità confermano quanto s'è detto per S. Antonio e non indicano variazioni degne di nota per Piccalinna, Sanna, Telle.

Potremo dunque concludere che *nelle zone di profondità campionate* nei vari filoni, il rapporto Ag/Pb diminuisce nettamente fra la zona alta e la zona intermedia di S. Antonio, per restare praticamente costante alle maggiori profondità di questo filone. Nessuna sensibile variazione sembra probabile nelle *zone campionate* a Piccalinna, Sanna, Telle.

Abbiamo insistito nel mettere in rilievo che stiamo discutendo non su tutta la mineralizzazione del giacimento, ma solo sulle parti campionate: come già abbiamo fatto notare a proposito della distribuzione lungo la direzione del giacimento e come illustreremo nel prossimo paragrafo, abbiamo ragione di credere che ad altre conclusioni saremmo giunti se avessimo potuto raccogliere i nostri campioni dall'intero giacimento, nella sua consistenza originale. Chè infatti solo per S. Antonio e per Sanna disponiamo di campioni raccolti a varie quote del giacimento, per Piccalinna e per Telle ci mancano campioni della zona alta; sul tenore in Ag/Pb di queste zone abbiamo qualche notizia, attraverso la letteratura, e da qualche vecchia campionatura.

## CONFRONTO CON ALTRE CAMPIONATURE.

I risultati ottenuti con la nostra campionatura sembrano contrastare in parte le conoscenze precedenti: in effetti l'unico autore che fornì dei dati sui tenori in Ag/Pb delle galene di Montevecchio fu il Capacci (« Studio delle miniere di Monteponi, Montevecchio, Malfidano in Sardegna » - Boll. Soc. Geol. Italiana, Vol. XV, 1896). Egli dice: « La galena è sempre argentifera ma la proporzione dell'argento varia nei diversi filoni e nelle diverse parti di uno stesso filone ed anche nelle varie zone di una stessa lente.

In generale la ricchezza in Ag è massima verso Levante (Piccalinna) e va decrescendo verso Ponente (Casargiu) ».

I tenori in Ag riferiti dal Capacci sono i seguenti: Concessione Piccalinna 1000 g/ton di minerale prodotto; 1<sup>a</sup> concessione Montevecchio: 600-800 g/ton minerale; 2<sup>a</sup> concessione Sa Tella: 400-500 g/ton minerale; 3<sup>a</sup> concessione Casargiu: 200-300 g/ton minerale.

Notiamo anzitutto che il minerale prodotto era, a quei tempi, una galena a circa il 65-75% di Piombo, ottenuta per arricchimento a mano o idrogravimetrico di rinfusi escavati nelle lenti galenose di maggior purezza: dunque, quanto alla struttura, affatto simili a quelle su cui si è svolta la nostra campionatura. Volendo riferire l'argento al piombo contenuto nei minerali, i dati del Capacci diventano i seguenti:

Piccalinna: circa 1400 g/ton; 1<sup>a</sup> Concessione: circa 850-1150 g/ton; 2<sup>a</sup> Concessione: circa 550-700 g/ton; 3<sup>a</sup> Concessione: circa 300-600 g/ton.

La divisione del giacimento secondo le concessioni è puramente amministrativa e non coincide con la nostra suddivisione in filoni: sappiamo che, nel 1896, la concessione Piccalinna comprendeva solo le lavorazioni minerarie nell'omonimo filone; la 1<sup>a</sup> concessione comprendeva tutti i lavori allora esistenti nel filone S. Antonio ed anche qualche escavazione aperta nel filone Sanna; la 2<sup>a</sup> concessione comprendeva sia lavorazioni del filone Sanna che lavorazioni del filone Telle; infine nella 3<sup>a</sup> vi erano contenuti sia cantieri del filone Telle che del filone Casargiu. Tenuta presente questa differenza nella suddivisione del giacimento si può concludere che i dati del Capacci concordano abbastanza bene con i nostri, restando alquanto più alti, per le zone di S. Antonio, Sanna, Telle e Casargiu, mentre sono nettamente diversi per Piccalinna,

cui il Capacci attribuisce un valore del rapporto Ag/Pb più che doppio di quello da noi riscontrato.

Sia questa grossa diversità che, anche, le altre riscontrate si spiegano facilmente quando si ponga mente alle diversità delle quote da cui provengono i nostri campioni e quelli del Capacci.

A Piccalinna le lavorazioni minerarie, ai tempi del Capacci, si estendevano dall'affioramento (circa  $m + 250$ ) al V° livello (circa  $m + 55$ ). Solo 4 campioni della nostra campionatura provengono da quote superiori al V° livello (e 3 di essi hanno rapporto Ag/Pb superiore alla media), mentre tutti gli altri provengono da quote ben inferiori (fino a  $-185$  circa). Altro fatto da notare per Piccalinna è che, ai tempi del Capacci, le escavazioni si estendevano sia a Ponente che a Levante della grande faglia post-eocenica che giace a levante del Pozzo principale, e che ha provocato un abbassamento di circa 150 m di tutte le formazioni che ricorrono a levante di essa. Pertanto, essendo notoriamente ercinica la mineralizzazione, è evidente che — a parità di quota attuale — le galene che si trovano oggi a levante della faglia si sono deposte a quote superiori rispetto alle galene che ricorrono a ponente della faglia stessa. Le prime quindi si dovrebbero essere formate in condizioni di temperatura inferiori alle seconde, e — di conseguenza — dovrebbero essere più ricche in Ag. Ne fa fede, nella nostra campionatura, l'unica lente galenosa che conosciamo a Est della faglia, in corrispondenza del livello IX: i 3 campioni in essa prelevati hanno rivelato i seguenti valori del rapporto Ag/Pb: 970, 1190, 1000 g/ton, nettamente superiori a quelli della restante parte del filone Piccalinna.

Altro fatto da notare per Piccalinna è la presenza, nelle sue parti soprastanti il liv. del mare, di Ag non correlato nè alla galena nè alla blenda: ciò può ritenersi provato dai risultati di una campionatura fatta nel 1935, con criteri diversi da quelli da noi adottati. Si prelevarono, allora, complessivamente 32 campioni di materiale filoniano contenente galena e blenda da tutti i livelli della miniera allora aperti, e cioè dal I (circa quota 200), al X (circa quota  $-82$ ).

Noi non abbiamo visto quei campioni, eppertanto tutti i ragionamenti che possiamo fare si basano sull'osservazione dei dati di quelle analisi. Si nota che 11 campioni tutti provenienti dalla zona soprastante al VII livello (quota  $-13$ ), rivelarono piccole quantità di galena, ma forti quantità di Ag. La loro composizione mineralogica era costituita essenzialmente da blenda, ganghe varie, con accessoria galena; talora con calcopirite e ossidi di ferro.

Dato il basso tenore in Pb dei campioni, per cui i rapporti Ag/Pb assumono valori assurdamente enormi, si sono calcolati i rapporti Ag/Zn: ricordando che a Montevecchio il rapporto Ag/Zn della blenda è dell'ordine di qualche decina di g/ton, si nota che 2 di tali campioni hanno rivelato un rapporto di questo ordine di grandezza ( $70 \div 98$  g/ton), ragione per cui non si può, con questo solo dato a disposizione, escludere che l'Ag non sia correlato alla blenda.

Altri 4 campioni hanno rivelato un rapporto che appare troppo alto per essere attendibile la correlazione fra Ag e Zn ( $173 \div 378$  g/Ton); cinque, infine, mostrano un rapporto Ag/Zn  $> 1000$  g/Ton, sicuramente inaccettabile.

I dati surriferiti ci sembrano spiegabili se si ammette l'esistenza di Ag nativo — del resto già segnalato dal Capacci — nella porzione alta e più ossidata del filone Piccalinna; è una notevole coincidenza il fatto che il campione cui compete il massimo rapporto Ag/Zn sia il più profondo degli 11 citati, e sia l'unico prelevato sotto il livello del mare: ciò suggerisce la possibilità di esistenza di fenomeni di cementazione.

Anche per Telle, nella nostra campionatura, non figurano prelevamenti nella zona più alta della miniera, ora esaurita o inaccessibile. Chè infatti le quote entro le quali noi abbiamo potuto prendere i campioni sono comprese fra  $+ 190$  e  $- 27$  m s.m.

Nella zona compresa fra l'affioramento (quota media  $+ 300$ ) e  $+ 190$ , non abbiamo potuto fare nessun prelevamento.

Ricordiamo quanto riferisce il Capacci riguardo alla concessione Sa Telle, e ponendo mente alle quote dei cantieri aperti nel 1895, e cioè  $+ 250 \div + 170$ , sembra poter concludere che, anche a Telle la parte alta debba essere stata più ricca della porzione intermedia e profonda, mentre nessuna differenza sensibile abbiamo notato fra queste ultime due: ma l'aumento del rapporto Ag/Pb alle alte quote sembra aver avuto un gradiente minore che non a S. Antonio e a Piccalinna.

Ricordiamo ancora che il Bertolio nel 1909, segnalò, in Telle, la presenza di una venetta galenosa assai ricca in Ag e in Au <sup>(1)</sup>: egli non riferisce dati precisi sull'ubicazione di questa vena, ma è facile stabilire che essa doveva trovarsi ai livelli alti della miniera.

---

<sup>(1)</sup> Il Bertolio parla di 1500 g/Ton per l'Ag e 6 g/Ton per l'Au: non dice se questi rapporti si riferiscono alla galena o al Pb contenuto.

Questa notizia non aggiunge nulla di nuovo al quadro che ci siamo fatti per il rapporto Ag/Pb per Telle, poichè l'alto tenore in Ag riscontrato in quella venetta è da considerare un fatto eccezionale, tanto da aver meritato una segnalazione particolare: il Bertolio stesso, infatti, dice che i minerali di Telle sono in genere poveri di Ag.

CONCLUSIONI SULLA VARIAZIONE DEL RAPPORTO Ag/Pb CON LA PROFONDITÀ E LUNGO LA DIREZIONE.

In conclusione, sulla base della nostra campionatura e tenendo conto di quanto è reperibile nella letteratura, specialmente per quanto riguarda le zone che non ci è stato possibile campionare, possiamo dire che, nel filone S. Antonio, nel filone Piccalinna, e nel filone Telle, la variazione del rapporto Ag/Pb nella galena pura con la profondità è più rapida nella porzione alta dei filoni, e più lenta in basso: come si ricorderà, a questa stessa conclusione eravamo giunti mediante lo studio del rapporto Ag/Pb dei mercantili galenosi prodotti in tempi successivi.

A Sanna non si registrano sensibili variazioni del rapporto Ag/Pb con la profondità; ciò può essere interpretato in due modi diversi, e cioè: o ammettendo che a Sanna la porzione di filone ove si registrano le rapide variazioni sia stata completamente erosa, ossia che a Sanna l'intervallo di quota a cui conosciamo la mineralizzazione sia giacimentologicamente più profondo di quello a cui ricorrono le mineralizzazioni degli altri filoni, oppure si può ammettere che a Sanna il fenomeno metallizzante abbia avuto un corso diverso che nelle altre parti del giacimento.

Ricordiamo che, per Sanna, abbiamo riscontrato e discusso anomalie di comportamento nello studio dei mercantili; altre ne incontreremo più oltre.

CAP. III<sup>o</sup>: **Rapporto Sb/Pb nelle lenti galenose di Montevecchio.**

DISTRIBUZIONE COMPLESSIVA:

In tav. 10 è disegnato l'istogramma dei rapporti Sb/Pb, riscontrati in tutti i campioni validi di Montevecchio, e il relativo grafico di Henry. L'istogramma risulta nettamente bimodale, con una prima dominante in corrispondenza della classe (0,66 ÷ 1,84) Kg/ton, ed una seconda più accentuata in corrispondenza di (4,20 ÷ 5,38) Kg/ton.

Studiando il contributo apportato dai vari filoni — distinguibili per il diverso tratteggio con cui sono state indicate le quantità percentuali che competono a ciascuno di essi —, si nota che Piccalinna, Telle Casargiu sono prevalenti in corrispondenza dei valori bassi: la prima delle due dominanti infatti è costituita quasi esclusivamente da valori che competono a questi cantieri. Sanna e S. Antonio, a loro volta prevalgono nelle classi ad alto tenore e costituiscono, quasi completamente, la seconda dominante.

La linea punteggiata divide l'istogramma in 2 regioni: sotto tale linea si hanno solo valori di Piccalinna, Telle e Casargiu; sopra la linea si hanno Sanna e S. Antonio: si riporta l'impressione che si tratti di due popolazioni diverse: la prima a tipo discendente destro (log-normale?), la seconda alquanto più simmetrica.

Sia l'istogramma che il grafico di Henry del rapporto Sb/Pb, ricordano da vicino quello del rapporto Ag/Pb.

#### VARIAZIONE LUNGO LA DIREZIONE

Si sono calcolate le caratteristiche di dispersione delle varie zone di Montevecchio. Graficamente, abbiamo messo a confronto gli  $I_m$  e le  $M_i$  dei vari filoni di Montevecchio: il risultato è analogo a quello dell'Ag/Pb, con Telle, Pic, Cas nettamente meno antimoniferi di S. Antonio e Sanna.

Le uniche diversità consistono nel fatto che — su basi statistiche — il rapporto Sb/Pb di S. Antonio risulta essere dello stesso ordine di grandezza di quello di Sanna (mentre l'Ag/Pb di S. Antonio era significativamente superiore all'Ag/Pb di Sanna). Inoltre il rapporto Sb/Pb di Piccalinna risulta maggiore di quello di Telle, che a sua volta è dello stesso ordine di grandezza di quello di Cas, mentre per l'Ag/Pb si aveva Piccalinna e Telle dello stesso ordine di grandezza, e Casargiu significativamente minore.

Gli istogrammi semplificati confermano quanto si può dedurre dai diagrammi precedenti, e — per Casargiu — sembrano indicare valori un po' maggiori che a Telle. Il diagramma dei  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$  concorda con questi ultimi. In definitiva, dunque, a parte che per Casargiu — che coi suoi 5 campioni permette solo rilevazioni affette da ampio margine di errore — il comportamento dell'Sb/Pb risulta analogo a quello dell'Ag/Pb.

Va tenuto presente, naturalmente, che la nostra campionatura, non ci da informazioni sulle zone superficiali di Piccalinna e di Telle, e anche la letteratura non ci da ragguagli in merito.

#### VARIAZIONE CON LA PROFONDITÀ

Si sono calcolati i diagrammi degli  $I_M$  e delle  $M_1$  per le zone di profondità dei vari filoni: essi rivelano per S. Antonio una diminuzione, più rapida fra la zona alta e la zona intermedia, meno rapida fra quest'ultima e la zona di maggior profondità. Gli istogrammi semplificati confermano tale tendenza. Anche per le 2 zone di Sanna si avrebbe una diminuzione in profondità, concordemente segnalata dai diagrammi degli  $I_M$ ,  $M_1$  e dagli istogrammi semplificati.

Nessuna variazione significativa si può riconoscere per Piccalinna e Telle.

I diagrammi dei  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$ , confermano le indicazioni precedenti per tutti i filoni, tranne che per il Piccalinna che sembra, qui, accennare ad un lieve aumento in profondità.

Si può, in linea di massima concludere, per quanto riguarda il rapporto Sb/Pb, che — *nelle zone di giacimento da noi campionate* — si ha una diminuzione in profondità a S. Antonio e a Sanna, e nessuna probabile variazione in Telle e Piccalinna.

Si ritrovano in definitiva, i risultati ottenuti per l'Ag/Pb salvo che a Sanna: qui l'Ag/Pb non varia sensibilmente con la quota, mentre il rapporto Sb/Pb decresce significativamente.

Resta il dubbio sul comportamento di Telle e Piccalinna alle zone più superficiali, di cui — come già detto — manchiamo di notizie, sia dirette che indirette.

#### CAP. IV°: Rapporto Sn/Pb nelle lenti galenose di Montevecchio.

##### DISTRIBUZIONE COMPLESSIVA.

Si è disegnato l'istogramma dei rapporti Sn/Pb di tutti i campioni validi di Montevecchio, e il grafico di Henry.

Siamo questa volta in presenza di un istogramma unimodale che ricorda lo schema log-normale. Anche il grafico di Henry, che può

schematizzarsi come una linea a raggio di curvatura decrescente conferma questa impressione.

D'altronde, osservando la distribuzione dei valori appartenenti ai vari filoni, ci si rende conto che l'istogramma complessivo è il risultato della sovrapposizione di istogrammi diversi.

La linea punteggiata divide l'istogramma generale in due regioni: quella sottostante comprende i valori di Piccalinna, Telle e Casargiu; quella soprastante comprende Sanna e S. Antonio, analagamente a quanto avviene per il rapporto Sb/Pb. Nel caso attuale però, la popolazione di Piccalinna ha caratteristiche diverse da quella di Telle: ad esempio, la dominante di Piccalinna cade in corrispondenza della classe (0-6,5) g/ton, mentre la dominante di Telle cade in corrispondenza della classe successiva (6,5-25,3) g/ton, che è quella stessa per cui si hanno le dominanti di Sanna e S. Antonio.

#### VARIAZIONE LUNGO LA DIREZIONE

Si sono calcolate le caratteristiche di dispersione del rapporto Sn/Pb nelle varie zone di Montevecchio. Il solito confronto fra gli  $I_M$ ,  $M_1$  e gli istogrammi semplificati e (così pure, fra  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$  mostrano tutti concordemente che nelle zone campionate, il rapporto Sn/Pb è massimo a Sanna, e diminuisce sia verso Levante (con Piccalinna minore di S. Antonio), che verso Ponente. Piccalinna e Telle avrebbero rapporti Sn/Pb dello stesso ordine di grandezza; ogni altra differenza sarebbe statisticamente significativa, con Q.C. = 95%.

Troviamo dunque ancora un'altra distribuzione lungo la direzione del giacimento, diversa dalle 2 precedentemente illustrate.

Non è inutile ricordare che stiamo ragionando nelle porzioni di filone campionate, non su tutta l'estensione dei filoni: ci mancano cioè cognizioni dirette sulla parte alta di Piccalinna e Telle, ed anche la letteratura è assolutamente muta al riguardo.

#### VARIAZIONE CON LA PROFONDITÀ

Lo studio della variazione in profondità del rapporto Sn/Pb, ha un risultato che possiamo chiamare sorprendente: chè infatti il confronto fra gli  $I_M$ , le  $M_1$ , gli istogrammi semplificati, i  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$  delle zone di profondità dei vari filoni mostrano concordemente che

per S. Antonio, Sanna, Telle è probabile una diminuzione del rapporto  $\text{Sn/Pb}$  con la profondità; tale diminuzione a S. Antonio si rivela, come s'è notato per Ag ed Sb, più rapida ai livelli alti e più lenta ai livelli bassi. A Piccalinna non si hanno variazioni degne di nota. L'evidenza dei diagrammi riportati è tale che non necessita illustrarli. Ci basterà far notare che gli  $I_M$  di Les e di Lei, come pure quelli di Pos e Poi si sovrappongono in parte: pertanto — volendo tener conto di questo solo dato — su basi strettamente statistiche, il margine d'errore che si rischia di avere nel ritenere probabile una diminuzione del carattere esaminato con la profondità, è maggiore di quel 5%, che si avrebbe se gli  $I_M$  fossero esterni l'uno all'altro. D'altronde, però, il concorde responso delle altre caratteristiche di dispersione ci conforta nell'accettare tale conclusione.

Ancora dobbiamo lamentare la mancanza di conoscenza delle zone alte di Piccalinna e Telle.

#### CAP. V°: Rapporto Bi/Pb nelle lenti galenose di Montevecchio.

##### DISTRIBUZIONE COMPLESSIVA

Si è disegnato l'istogramma dei rapporti Bi/Pb di tutti i campioni validi di Montevecchio, e il relativo grafico di Henry.

L'istogramma è unimodale, tipo discendente destro, costituito dal sovrapporsi di vari istogrammi, relativi a ciascun filone: di questi, Sanna, Piccalinna, Telle hanno comportamento analogo fra loro poichè presentano la dominante per la classe più povera ( $0 \div 6,75$ ) g/ton. Essi, assieme a Casargiu, figurano al di sotto della linea punteggiata al di sopra della quale è rimasto il solo S. Antonio che presenta la dominante per la classe ( $6,75 \div 35$ ) g/ton. Il grafico di Henry schematizzabile come una curva a raggio di curvatura decrescente, induce ad accostare l'istogramma complessivo al tipo log-normale.

##### VARIAZIONE LUNGO LA DIREZIONE

Si sono calcolate le caratteristiche di dispersione del rapporto Bi/Pb nelle varie zone di Montevecchio e si è costruito il diagramma degli  $I_M$  ed  $M_1$  relativi ai vari filoni: esso mostra che vi è probabilità di una diminuzione fra S. Antonio e Piccalinna e fra Sanna e Telle,

mentre nessuna variazione degna di nota sembra probabile nel passare da Piccalinna a Telle e da Telle a Casargiu. Vi sarebbe cioè, nelle zone campionate, una diminuzione del rapporto Bi/Pb da levante a ponente: gli istogrammi semplificati sembrano indicare che tale variazione avvenga con maggior gradualità e continuità, di quanto non denuncino i diagrammi precedenti.

I diagrammi di  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$ , mentre confermano la discesa del valore considerato fra S. Antonio e Piccalinna, danno poco risalto alla ulteriore diminuzione verso Ponente.

#### VARIAZIONE CON LA PROFONDITÀ

La variazione in profondità, secondo i diagrammi per zone di profondità degli  $I_M$ , delle  $M_1$ , dei  $Q_1$ ,  $M_e$ ,  $Q_3$ , mostrano concordemente un aumento verso il basso a S. Antonio (più rapido ai livelli alti, più lento ai livelli profondi), e a Piccalinna; a Telle non sembrano probabili variazioni degne di nota; a Sanna il rapporto Bi/Pb sembra andare diminuendo verso il basso.

Sanna, in questo caso, sarebbe decisamente anormale rispetto al resto del giacimento.

Ricordiamo che non è questa la prima volta che dobbiamo notare una diversità di comportamento fra Sanna e il resto del giacimento di Montevecchio.

Inutile ripetere che la mancanza di campioni delle zone alte di Piccalinna e Telle turba le nostre conclusioni.

#### **CAP. VI°: Esame comparativo delle variazioni dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb lungo la direzione del giacimento e con la profondità.**

Si sono calcolati gli indici di variazione dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb rispettivamente lungo la direzione del giacimento e con la profondità: sul modo di calcolo di questi indici e sul loro significato è stato riferito nel Cap. I, pag. 239 e 240.

Nei diagrammi si nota che le linee che esprimono la legge di variazione degli indici dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb lungo la direzione del giacimento sono simili e assai prossime fra loro, mentre quella

del Bi/Pb è nettamente diversa. Tali variazioni non sono cosa da poco rispetto alla media del giacimento, infatti gli indici relativi all'Ag e all'Sb variano da 1,2 a 0,4; più ampia è la variazione di Sn e Bi, che vanno rispettivamente da 1,7 a 0,1 e da 1,5 a 0,2.

Per quanto riguarda la variazione con la profondità, osserviamo innanzitutto il filone S. Antonio, il quale — per il suo notevole sviluppo secondo la verticale e per il numero di campioni forniti — più si presta a questo studio: si nota che, in ogni caso, le variazioni sono più rapide nella parte alta del filone e più lente nella parte profonda. I tre rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb sono in diminuzione, mentre Bi/Pb è in aumento con la profondità, ma con diversa rapidità: così Ag/Pb appare il meno sensibile all'aumento della profondità; Sb/Pb lo è di più; Sn/Pb e Bi/Pb denunciano la massima variabilità.

In cifre, nel passare dalla quota media di LES (+ 270) alla quota media di MEZ (— 60), Ag/Pb passa da valori che sono del 20% superiori alla media generale del filone, a valori del 5% inferiori ad essa; Sb/Pb invece passa dal 45% in più al 15% in meno; Sn/Pb da + 65% a — 20%; Bi/Pb da — 48% a + 15%.

Gli altri tre filoni, per il minor intervallo di quota in cui è stato possibile studiarli e per il minor numero di campioni forniti, non consentono un'indagine molto dettagliata.

Ciascuno di essi fu diviso in due sole sezioni, lungo la verticale, eppertanto, non è possibile aver notizie sull'andamento del gradiente di variazione con la profondità. Si può notare, però, che a Telle il comportamento dei quattro rapporti studiati è analogo a quello di S. Antonio; a Piccalinna, invece, si rileva che solo il Bi/Pb varia notevolmente con la profondità e, in modo conforme a quel che accade a S. Antonio e a Telle, mentre gli altri tre rapporti rimangono praticamente immutati. A Sanna infine Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb hanno lo stesso comportamento che a S. Antonio e Telle, mentre il Bi/Pb ha andamento contrario: è questo l'unico filone, dei quattro studiati, in cui il Bi/Pb diminuisce in profondità, e ci sembra legittimo ritenere che il Sanna sia da considerare anomalo, tanto più che anche da altre considerazioni, emerse dallo studio dei mercantili (vedi Nota I), questo filone ha rivelato caratteristiche contrastanti col resto del giacimento.

In conclusione, *se suddividiamo il giacimento di Montevecchio in zone di una certa estensione, e confrontiamo i diversi indici di variazione dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb di ciascuna zona,*

possiamo ritenere che Ag, Sb, Sn abbiano comportamento analogo, sia che si studi il fenomeno lungo la direzione del giacimento, sia che lo si studi lungo la profondità. Il Bi, invece, mostra un comportamento diverso dai precedenti se lo si studia lungo la direzione, e contrario ad essi (a parte l'eccezione di Sanna), al variare della profondità.

E' importante tenere ben presente che queste considerazioni discendono da uno studio comparativo di zone di una certa estensione — come abbiamo tenuto a sottolineare più sopra — per meglio valutare le conclusioni che trarremo dallo studio delle correlazioni fra Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb (vedi cap. VIII), e cioè dallo studio delle variazioni degli elementi accessori da un punto all'altro del giacimento stesso.

#### CAP. VII°: **Variazione dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb al variare delle lenti galenose.**

Si sono calcolati i valori di  $t_M$   $t_{M1}$   $t_{Me}$  per ciascuna lente. Nel diagramma è possibile leggere anche l'intervallo di quota campionata in ciascuna lente: è quindi possibile correlare gli indici medi dei campioni ricavati da ciascuna lente con la quota media della lente stessa.

Il risultato può sembrare falsato dal fatto che i campioni non furono prelevati a intervalli regolari di quota entro le lenti, ma, invece generalmente, le porzioni profonde delle lenti hanno fornito un maggior numero di campioni delle porzioni alte. Si può cioè pensare che la variazione dei rapporti studiati con la profondità in una stessa lente possa aver influito sul valore medio da noi determinato per ciascuna lente.

Vedremo, nel prossimo paragrafo, che questo fattore è ben poco determinante.

Nel nostro diagramma, inoltre, i filoni e le lenti stesse appartenenti a ciascun filone, sono disposte da sinistra a destra, nello stesso ordine in cui compaiono nel giacimento da levante a ponente.

E' così possibile trarre qualche impressione sulla correlazione fra tenore delle lenti e posizione longitudinale di esse.

Ricordiamo quanto s'è detto nel Cap. I, pagg. 239 e 240; e cioè che stiamo ragionando sugli indici dei campioni, non sugli indici delle popolazioni. Eppertanto le deduzioni che ne trarremo, sono applicabili alle popolazioni solo in prima approssimazione. Ciò premesso si nota

facilmente che le lenti di maggior quota media sono generalmente più argentifere, antimonifere, stannifere e meno bismutifere di quelle profonde; ma vi sono anche delle eccezioni, e cioè lenti che hanno tenore diverso da quello che loro competerebbe in funzione della loro quota.

La variazione di contenuto in elementi accessori tra i vari filoni è messa bene in evidenza anche dalle caratteristiche delle loro lenti: queste si mantengono relativamente omogenee in ciascun filone, mentre notevoli sono le diversità fra l'uno e l'altro filone.

Altro dato di osservazione di notevole importanza è il seguente: gli elementi accessori studiati sembrano essere generalmente fra loro correlabili, ma solo in modo qualitativo, non in modo quantitativo.

Ad esempio, è frequente notare che, nel passare da una lente ad un'altra, Ag ed Sb variano assieme, nel senso che quando cresce (diminuisce) l'uno, cresce (diminuisce) anche l'altro: ma ciò non avviene con gli stessi rapporti. Se infatti così fosse, i loro indici di variazione dovrebbero essere uguali o proporzionali fra loro. D'altronde non mancano i casi di lenti più ricche della media in Ag che contengono Sb in quantità inferiori alla media e viceversa.

Anche fra Ag ed Sn e fra Sb ed Sn sembrano manifestarsi correlazioni analoghe; mentre fra il Bi e gli altri 3 elementi studiati si intravede una correlazione negativa. Sempre, però, si tratta di correlazioni qualitative e non quantitative, e sempre sono presenti le eccezioni.

In definitiva, lo studio della variazione dei rapporti fra Ag, Sb, Sn, Bi e Pb al variare della lente galenosa cui si riferiscono, ha confermato quanto già sapevamo dallo studio della variazione lungo la direzione del giacimento dei valori medi di ciascun filone, e dallo studio della variazione per zone di profondità. Si è però potuto constatare che: 1°) le varie lenti di ciascun filone sono abbastanza omogenee fra loro dal punto di vista del tenore in elementi accessori della loro galena. Pertanto la variazione del tenore in elementi accessori fra i vari filoni, non è motivata da presenza di poche lenti anormali (molto più ricche e molto più povere del normale), ma investe tutta la mineralizzazione del filone stesso.

2°) La variazione di quota media della lente si fa risentire sul valore medio del tenore in elementi accessori della lente, ma esistono importanti eccezioni, quale — in modo particolarmente vistoso — quella della lente 2 bis di S. Antonio per il Bi, e la lente 3 Levante, Liv. IX

di Piccalinna e la 2—4 extra letto Levante di Telle, per tutti gli accessori.

Ciò sta a provare che se la quota di insediamento ha un'influenza assai notevole sulla composizione della mineralizzazione, essa non è l'unico fattore determinante, nè il più importante.

Eppertanto le previsioni sull'ulteriore evoluzione in profondità dei rapporti fra elementi accessori e piombo delle galene, andranno fatte con molta cautela e tenendo ben presente che non ci si dovrà stupire di fronte ad apparenti eccezioni.

3°) Al variare della lente considerata, la variazione del rapporto fra gli elementi accessori e il piombo contenuti nelle galene, mostra che fra gli elementi stessi esiste una correlazione; ma tale correlazione non è di proporzionalità (diretta o inversa) ed inoltre non poche sono le eccezioni.

Sulla correlazione fra gli elementi accessori ritorneremo con maggiori dettagli, in un prossimo capitolo.

#### CAP. VIII°: **Variazione dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb in una stessa lente al variare della quota.**

Si sono calcolati i valori di  $\eta_M \eta_{MI} \eta_{Me}$  per le varie quote di prelevamento di ciascuna lente.

Pur ricordando le limitazioni e l'incertezza di significato di questi indici, non si può negare, osservando i diagrammi, che nessuna tendenza è ravvisabile in seno ad una stessa lente, al variare della quota di prelevamento.

La variazione con la quota appare capricciosa, spesso contrastante fra l'una e l'altra lente.

In una stessa lente, le correlazioni fra i diversi elementi accessori, risultano ancor meno evidenti che nel caso precedente.

Bismuto e Stagno sembrano essere i più irregolari, mentre Argento e Antimonio appaiono più regolari. In ogni caso non si nota, ripetiamo, alcuna tendenza definitiva al variare della quota.

Tenendo presente quanto abbiamo appreso nel capitolo precedente, sembrerebbe giustificato concludere nel modo seguente: al variare della quota di insediamento di ciascuna lente si ha un diverso contenuto di elementi accessori nella galena. Naturalmente, differenze di composizione dei convogli mineralizzatori da cui si sono deposte le varie lenti,

fanno sì che ad una stessa quota possano insediarsi lenti di composizione diversa. A questa stessa causa va imputato il fatto che fra i vari elementi accessori esiste, al variare della lente che si prende in esame, una correlazione non rigida, ma piuttosto labile e certamente complessa.

Per contro il variare della quota in seno ad una stessa lente, non si fa risentire sul contenuto in elementi accessori della sua galena.

E' evidente che, quando si considera la quota di insediamento entro una formazione silicatica omogenea, si è portati a pensare essenzialmente alla posizione delle isogeoterme e delle geoisobare al momento della messa in posto del convoglio: si deve perciò concludere che le condizioni di temperatura e di pressione da esso incontrate hanno avuto un effetto preponderante sulla composizione media del deposito.

Ma la loro influenza è stata insignificante rispetto agli altri svariati fattori capaci di influire sulla deposizione nelle varie zone di ciascuna lente. Di questi « altri svariati fattori » è facile ravvisarne almeno qualcuno; ad esempio: dimensioni del condotto, certamente variabilissime da punto a punto; presenza di strati più o meno argillosi, capaci di funzionare da parete semi-permeabile; deposizione di ganghe precedenti, più o meno carbonatiche, capaci di fissare successive venute metallizzanti; venute successive, capaci di asportare e ridepositare le sostanze già deposte, ecc. ecc.

E' probabile che se i convogli fossero stati avviati lungo un condotto di caratteristiche perfettamente costanti (sia dal punto di vista della forma geometrica, che dalla composizione delle pareti), allora la posizione delle isogeoterme e delle geoisobare si sarebbe fatta risentire anche sulla composizione del deposito di una stessa lente, alle varie quote di essa. Ma è evidente che i condotti naturali sono ben lontani da queste condizioni, anche se si tratta di una spaccatura di faglia che interessa un complesso omogeneo come quello di Montevecchio.

#### CAP. IX°: Correlazioni fra gli elementi accessori.

Per indagare sull'esistenza di correlazioni fra gli elementi accessori del piombo, contenuti nelle galene a grossa grana, si sono compilate le tavole di correlazione fra i rapporti al piombo dei vari elementi, presi 2 a 2, per ciascun filone.

Non si sono presi in considerazione *tutti* i valori, ma unicamente quelli interni all'intervallo di confidenza (Q.C. 99%) del filone esaminato.

L'ampiezza e il numero delle suddivisioni sono stati scelti a sentimento, adottando il criterio di infittirle nel campo di esistenza dei valori più frequenti e viceversa.

Per ogni campione che cadeva in corrispondenza di una linea di divisione, si è aggiunto 0,5 a entrambe le maglie adiacenti a tale linea; se cadeva all'incrocio di due linee di divisione, si è aggiunto 0,25 alle quattro maglie adiacenti a tale incrocio.

Attribuendo a ciascuna maglia i valori dei rapporti corrispondenti al suo centro di figura, si sono calcolate le medie per righe e per colonne.

Dall'osservazione delle tavole di correlazione, si nota quanto segue:

1°) Per la coppia Ag-Sb, i campioni formano una nuvola abbastanza regolare, secondo la diagonale che congiunge il vertice dei bassi valori al vertice degli alti valori, qualunque sia il filone considerato: ciò sembra indicare che fra Ag ed Sb è probabile l'esistenza di una correlazione del tipo di proporzionalità diretta.

2°) Per le altre coppie la distribuzione dei campioni appare disordinata o — quanto meno — complessa. Ciò è particolarmente evidente per i filoni S. Antonio, Sanna, Piccalinna. In taluni casi sembra di poter ravvisare in una stessa tavola la presenza di raggruppamenti distinti: così, per la coppia Ag-Sn del filone S. Antonio, sembrerebbe di vedere la presenza di tre gruppi di valori; il primo avrebbe bassi o medi valori sia di Ag/Pb che di Sn/Pb; il secondo avrebbe ancora bassi o medi valori di Ag/Pb, ma alti valori di Sn/Pb; il terzo sarebbe rappresentato da pochi campioni aventi alti valori di Ag/Pb e bassi valori di Sn/Pb.

Analoga appare la distribuzione dei campioni nella tavola di correlazione Ag-Bi per lo stesso filone, e simile sembra essere quella della coppia Sb-Sn, che però non mette in evidenza il terzo gruppo.

La ricerca dei raggruppamenti nelle altre tavole di correlazione appare ancor più problematica di quella più sopra esposta: in ogni caso essa comporta, di necessità, una componente soggettiva che invalida le eventuali conclusioni cui si potesse giungere. Noi, pertanto, non abbiamo proseguito su questo tipo di indagine, e ci siamo limitati a riaffermare quanto già detto in precedenza e cioè, che le tavole di correlazione per le coppie Ag-Sn, Ag-Bi, Sb-Sn, Sb-Bi, Sn-Bi, mostrano una distribuzione apparentemente disordinata, che probabilmente deriva da coesistenza e sovrapposizione di un certo numero di « nuvole » aventi caratteristiche diverse.

A riprova di ciò, può assumersi il fatto che, limitando l'indagine a una porzione di talune tavole di correlazione, si ottengono, talora, col metodo di Spearman (vedi appresso), risultati apparentemente significativi. Ad esempio, per il filone S. Antonio, la correlazione Ag-Bi risulta positiva (Q. C. 98%) nel campo Ag/Pb 200-1.200 g/Tonn, Bi/Pb 0-250 g/Ton (173 campioni), e negativa (Q. C. 98%) nel campo Ag/Pb 1.100-1.900 g/Tonn, Bi/Pb 0-250 g/Tonn (27,5 campioni).

Per il filone Sanna la correlazione Ag-Sn risulta positiva (Q. C. 90%), nel campo Ag/Pb : 200-1.300 g/Tonn, Sn/Pb : 0-90 g/Tonn (n. di campioni 64,5). La correlazione Ag-Bi risulta positiva (Q. C. 90%), nel campo Ag/Pb 200-700 g/Tonn, Bi/Pb 0-150 g/Tonn (45 campioni). La correlazione Sb-Bi risulta positiva (Q. C. 90%), nel campo Sb/Pb : 1-9 Kg/Tonn, Bi/Pb : 0-35 g/Tonn (63 campioni).

Per il filone Piccalinna la correlazione Ag-Bi risulta positiva (Q. C. 90%) nel campo Ag/Pb 100-700 g/Tonn, Bi/Pb 0-40 g/Tonn (campioni 52). La correlazione Sb-Bi appare positiva (Q. C. 90%), nel campo Sb/Pb : 0-5 Kg/Tonn, Bi/Pb : 0-30 g/Tonn (51 campioni).

Per il filone Telle la correlazione Ag-Bi risulta positiva (Q. C. 90%) nel campo Ag/Pb : 0-700 g/Tonn, Bi/Pb 0-30 g/Tonn (50,5 campioni). La correlazione Sb-Sn risulta positiva (Q. C. 90%) nel campo Sb/Pb 0-5 Kg/Tonn, Sn/Pb 0-100 g/Tonn (57 campioni). La correlazione Sb-Bi risulta positiva (Q. C. 90%), nel campo Sb/Pb 0-4 Kg/Tonn, Bi/Pb 0-30 g/Tonn (56 campioni).

Ma, ripetiamo ancora una volta, questi risultati non vanno presi con assoluta fiducia, poichè i limiti al campo di indagine — per quanto scelti con cura e in modo da isolare porzioni apparentemente omogenee dell'intervallo di variazione dei valori — sono sempre soggettivi: pertanto è legittimo il dubbio che essi siano frutto di un artificio matematico, piuttosto che lo specchio di un reale fenomeno fisico.

Dal punto di vista giacimentologico, la complessità della maggior parte delle distribuzioni dei valori e la mancanza di correlazioni semplici, valide su tutto il campo di variazione, starebbero ad indicare che le formazioni della galena in grossa grana di ciascun filone di Montevecchio sono state tutt'altro che costanti, ma anzi sono state tanto variabili da influire radicalmente sulla gradualità del fenomeno.

Non staremo a ripetere quali siano, o meglio quali « possano essere state » le cause di tale variabilità: se ne è già parlato infatti quando si è discusso sulla variazione dei rapporti fra elementi accessori e piombo, al variare della lente e lungo una stessa lente.

Dopo queste considerazioni, l'apparente semplicità della correlazione fra Ag e Sb merita di essere considerata con interesse particolare: chè infatti essa sembra indicare una stretta analogia di comportamento di questi due elementi, attraverso non indifferenti cambiamenti delle condizioni di deposizione della galena che li contiene.

Per cercare di apprezzare quantitativamente la probabilità di errore delle considerazioni fatte fino ad ora, abbiamo fatto ricorso al calcolo del coefficiente di Spearman. Ci è sembrato opportuno impiegare questo metodo di indagine, poichè — come è noto — esso è valido qualunque sia il tipo di distribuzione della popolazione cui viene applicato: ciò è particolarmente favorevole nel nostro caso, in cui le distribuzioni dei rapporti sono complesse e non riferibili ad alcuna legge statistica semplice. Si è operato nel modo seguente: si è suddivisa ciascuna tavola di correlazione in righe (o in colonne); i campioni contenuti in ciascuna riga (o colonna) hanno tutti lo stesso valore del rapporto che sta in ordinata (in ascissa) e valori diversi per il rapporto che sta in ascissa (in ordinata); di questi ultimi si è calcolato il valore medio.

E dunque ciascuna riga (colonna) è caratterizzata da due valori, l'uno gradualmente crescente, nel passare da riga a riga (da colonna a colonna), l'altro variabile. E' evidente che lo studio delle righe servirà a determinare la variabilità del rapporto in ascissa rispetto a quello in ordinata, e — viceversa — lo studio delle colonne servirà per la variabilità del rapporto in ordinata rispetto a quello in ascissa.

Nel primo caso, cioè, si attribuisce tutta la variabilità al rapporto in ascissa e si considera noto il rapporto in ordinata, mentre si fa l'inverso nello studio delle colonne.

Abbiamo ritenuto accettabili solo i risultati che vengono confermati sia dallo studio delle righe che dallo studio delle colonne.

Ma, anche in caso di risultati concordanti, è necessario guardare ad essi con spirito critico, a causa della lamentata irregolarità di distribuzione dei campioni nelle tavole di correlazione, e cioè occorre tener presente che tali risultati sono probabilmente affetti da errore per mancanza di omogeneità.

I risultati dell'indagine sulle correlazioni mediante il calcolo del coefficiente di Spearman sono stati radunati in unica tavola.

Da essi risulta confermata, ad un alto livello di probabilità, la proporzionalità fra Ag ed Sb, nel campo di valori da noi esplorato, per tutti i filoni. Nessuna correlazione sembra esistere fra Ag e Bi e fra

Sn e Bi; fra Ag ed Sn e fra Sb ed Sn appare una correlazione positiva in 2 casi, mentre fra Sb e Bi appare una correlazione negativa solamente nel filone S. Antonio e nessuna correlazione negli altri filoni.

Di questi risultati gli unici che ci sembrano accettabili con una certa tranquillità sono quelli riguardanti la coppia Ag-Sb, che appare la meno affetta da errore dovuto a inomogeneità.

### Conclusioni.

Nella galena a grossa grana di Montevecchio, dunque, solo fra Ag e Sb sembra esistere una correlazione (positiva) che interessa tutto il campo di variazione di questi elementi.

Fra Ag e Sn, Ag e Bi, Sb e Sn, Sb e Bi, Sn e Bi una correlazione così estesa non sembra probabile: tutt'al più è possibile l'esistenza di correlazioni su limitate porzioni del campo di variazione.

Queste conclusioni sembrano essere in contrasto con quelle che abbiamo tratto alla fine del Capitolo VI, ove si affermava che, sia lungo la direzione che con la profondità, Ag, Sb, Sn hanno comportamento analogo e Bi ha comportamento generalmente ad essi contrario.

Ma il contrasto è solo apparente: infatti là abbiamo studiato le variazioni medie dei rapporti Ag/Pb, Sb/Pb, Sn/Pb, Bi/Pb su *grosse* porzioni del giacimento, mentre qui ci siamo occupati delle loro variazioni su *piccole* porzioni del giacimento: precisamente delle variazioni che si riscontrano da punto a punto della campionatura.

Pertanto possiamo dire che le analogie e i contrasti che si manifestano in un esame su grande scala, vanno a sparire nel dettaglio, ad eccezione della coppia Ag-Sb, per la quale l'analogia permane.

Ritroviamo quindi una conclusione del tutto analoga a quella che è discesa dal confronto fra lo studio del modo di variare del tenore medio in elementi accessori delle varie lenti, e lo studio della variazione del tenore entro una stessa lente.

Riteniamo che le stesse cause che abbiamo invocato per cercare di spiegare quel fenomeno (vedi pagg. 27-28) siano valide anche nel caso presente (1).

*Montevecchio - Centro-Studi geo-minerari*

*Cagliari - Istituto di Giacimenti minerari dell'Università - ottobre 1959.*

---

(1) Chi fosse interessato a questi argomenti può richiedere le tavole e le tabelle direttamente agli autori.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) ALLAN DOUGLAS H. W., *Statistical Quality control*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1959.
- (2) CAVINATO A. - ZUFFARDI P., *Geologia della Miniera di Montevecchio*. Montevecchio.S.I.P.Z., Milano, 1948.
- (3) DESIO A., *Geologia applicata all'ingegneria*. U. Hoepli, 1959, Milano.
- (4) DUGUE, *Traité de statistique théorique et appliquée*. 1958.
- (5) DUVAL E., *Evaluation des Gisements et Tests d'Hypothèse Répartition des Prélèvements*. Annales des Mines, 142° Année, 1953, n. 11.
- (6) DUVAL R., *Contribution à l'Etude de l'Echantillonnage des Gisements*. Annales des Mines, 144° Année, Gennaio 1955
- (7) DUVAL R., *A Propos de l'Echantillonnage des Gisements*. Annales des Mines, 144° Année, Dicembre 1955.
- (8) DUVAL R. - LEVY M. R. - MATHERON G., *Travaux de M. D. G. KRIGE sur l'Evaluation des Gisements dans les Mines d'Or Sud-Africaines*. Annales des Mines, 144° Année, Dicembre 1955.
- (9) FALINI F., *Il problema della campionatura dei Giacimenti Minerari*. L'Industria Mineraria, n. 9-10-1956, Roma.
- (10) GY PIERRE, *Erreur commise dans le prélèvement d'un échantillon sur un lot de minerai*. Congrès des Laveries des Mines Métalliques Français, Parigi, Ottobre 1953.
- (11) GY PIERRE, *L'échantillonnage des minerais*. Congrès International de la préparation des minerais. Goslar (Harz), Maggio 1955.
- (12) GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford 1954.
- (13) KLEIBER P. - MURARD R., *Application de la Statistique mathématique à l'Etude des Gisements Aurifères d'A.O.F.* Revue de l'Industrie Minérale, Numéro Spécial 1 R, La Recherche Minière, Gennaio 1956.
- (14) LIORZOU A., *Initiation Pratique à la Statistique*. Eyrolles et Gauthier Villars, Paris, 1957.
- (15) MC CARTY S., *Sampling Opinions*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1958.
- (16) MATHERON G., *Application des Méthodes Statistiques à l'Evaluation des Gisements*. Annales des Mines, 144° Année, Dicembre 1955.
- (17) MATHERON G., *Utilité des Méthodes Statistiques dans la recherche Minière*. Revue de l'Industrie Minérale. Numéro Spécial 1 R, La Recherche Minière, Gennaio 1956.
- (18) MATHERON G., *Théorie Lognormale de l'Echantillonnage Systématique des Gisements*. Annales des Mines, Settembre 1957.
- (19) MOTHES J., *Techniques Modernes de Contrôle des Fabrications*. Dunod, Parigi, 1952.
- (20) PASCAL P., *Traité de Chimie Minérale*. Parigi 1933.

- (21) RANKAMA K., SAHAMA T. G., *Geochemistry*. The University of Chicago Press, 1950.
- (22) RIMATORI C., *La Galena Bismutifera di Rosas (Sulcis)*. Res. Acc. Lineei, XII, Roma 1903.
- (23) ROLANDI G., *Il Piombo*. L'Industria Mineraria, Roma, 1956.
- (24) SALVADORI I. - ZUFFARDI P., *Sull'Età dei Terreni Paleozoici di Montevecchio Ingurtosu - Gennamare*. Res. Ass. Min. Sarda Iglesias, Anno LIX- n. 7 1955.
- (25) SCHROLL E., *Spurenelementparagenese (Mikroparagenese) Ostalpinen Zinkblenden*. Anzeiger d. Math. Naturw. Kl. d. Osterr. Akad. d. Wiss. Nr. 2, S. 1 (1950).
- (26) VOLK W., *Applied Statistic for Engineers*. Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York, 1958.
- (27) ZUFFARDI P., *Il Giacimento Piombo-Zincifero di Montevecchio (Sardegna)*. XVIII Congresso Geologico Internazionale e Atti del II Congresso Minerario Italiano, Iglesias, 1948.
- (28) ZUFFARDI P., *Primi risultati delle Ricerche sulla Profondità delle Mineralizzazioni e sull'Imbasamento Granitico di Montevecchio*. Res. Ass. Min. Sarda, Iglesias, Anno LVII, n. 5, 1953.

## APPENDICE

A. BIANCHINI

METODI DI ANALISI CHIMICA ADOTTATI,  
PER LA DETERMINAZIONE DEL Pb E SUOI ACCESSORI

I metodi analitici da noi generalmente usati per le diverse determinazioni sulle galene sono esposti di seguito: sono stati scelti per la loro buona precisione e accuratamente controllati prima del loro impiego.

Il modo di operare è stato talora variato nei particolari: ad es., quando non erano necessarie, sono state evitate talune separazioni; i dosaggi finali sono stati talvolta eseguiti in modo diverso da quello indicato, specialmente quando i valori erano molto lontani da quelli medi; in qualche caso, quando possibile, sono state accoppiate le determinazioni di due o più elementi in un unico attacco, ecc. Queste variazioni (i cui particolari non vengono riportati per non dilungare troppo), che si risolvevano in semplificazioni dell'analisi, sono state rese possibili grazie ad un esame preliminare spettrografico di tutti i campioni: tale esame ci ha sempre dato informazioni assai utili sulla composizione generale del campione stesso e sulle impurezze presenti e ci ha fortemente agevolato il successivo lavoro.

Tutte le determinazioni sono state condotte almeno in doppio, ripetendo ancora le analisi quando i valori ottenuti non potevano essere considerati mediabili.

## DETERMINAZIONE DEL PIOMBO

*(Metodo ponderale per via umida)*

*Principio:* Con attacco regio e successivo svaporamento con acido solforico, si trasforma il piombo in solfato. Il solfato ottenuto si separa per filtrazione: lo si depura sciogliendolo con soluzione di acetato ammonico e riprecipitandolo. Dal peso del solfato ottenuto si risale col calcolo al piombo contenuto nel campione.

*Procedimento:* 1-2 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano con 20 cc. di acido cloridrico conc. e si svapora a secco; si aggiungono nuovamente 15 cc. di acido cloridrico conc. e 20 cc. di acido nitrico e si manda nuovamente a secco. Si aggiungono 15 cc. di acido solforico conc. e si manda a fumi bianchi abbondanti. Si lascia raffreddare.

dare, si riprende con 50 cc. di acqua e si fa bollire per 5' in modo da sciogliere tutti i grumi.

Si aggiungono altri 100 cc. di acqua, si continua l'ebollizione per alcuni minuti, quindi si lascia decantare a freddo per almeno 4 ore.

Si filtra decantando il liquido; il residuo si lava alcune volte con acqua all'1% di acido solforico cercando per quanto possibile di lasciare il precipitato nel bicchiere stesso: infine si lava due volte con poca acqua. Il precipitato di solfato di piombo rimasto nel bicchiere si tratta con 50 cc. di soluzione di acetato ammonico al 30% bollente; la soluzione che si ottiene si passa sopra lo stesso filtro, in modo da sciogliere anche quel poco di solfato di piombo cadutovi. Bicchiere e filtro si lavano 5-6 volte con acetato ammonico al 15% bollente e infine con acqua. Alla fine l'acqua di lavaggio trattata con alcune gocce di solfuro sodico al 5% non deve dare alcun intorbidimento.

Il filtrato, il cui volume non deve superare i 400 cc., si riscalda all'ebollizione, vi si aggiungono 40 cc. di acido solforico 1 + 1; si continua l'ebollizione ancora per 15', quindi si lascia raffreddare e decantare a lungo. Si filtra su crogiolo di porcellana a fondo filtrante previamente calcinato a 600° C e pesato.

Si lava 2-3 volte con acqua all'1% di acido solforico cercando di lasciare il filtrato nel bichiere stesso, quindi lo si porta nel crogiolo lavando ancora accuratamente; infine si lava 2-3 volte con poca acqua fredda. Da ultimo si lava con alcool etilico. Crogiolo e precipitato si seccano, poi si calcinano fino a peso costante (sono sufficienti 15') a 550° C. Dopo raffreddamento si pesa. Il peso del solfato di piombo moltiplicato per 0,6833 rappresenta la quantità di piombo contenuto nel campione prelevato per l'analisi.

#### DETERMINAZIONE DELLO ZINCO

##### (Metodo volumetrico)

*Principio:* Con attacco regio e svaporamento con acido solforico si porta in soluzione lo zinco e si separa il piombo come solfato. Lo zinco si titola a caldo con soluzione di ferrocianuro potassico dopo aver separato i metalli del 2° gruppo e il ferro.

*Procedimento:* 1 gr. di campione finemente macinato e secco si attacca dapprima con 15 cc. di acido cloridrico concentrato; si aggiungono poi, quando è cessato lo sviluppo di idrogeno solforato, 10 cc. di acido nitrico concentrato e 10 cc. di acido solforico 1 + 1. Si fa evaporare fin quasi a secco; si lascia raffreddare, vi si aggiungono 7 cc. di acido solforico concentrato, 100 di acqua e si fa bollire. La soluzione si sottopone fino a saturazione a corrente di idrogeno solforato. Si lascia decantare, si filtra e si lava con acqua sulfurea al 5% di acido solforico, satura di idrogeno solforato; il residuo si getta. Dalla soluzione si

caccia per ebollizione l'idrogeno solforato; si ossida il ferro con acqua ossigenata di cui si caccia l'eccesso per ebollizione, quindi si neutralizza con idrato ammonico e se ne aggiungono 20 cc. in eccesso. Si filtra e si lava 4-5 volte con acqua al 5% di idrato ammonico: la soluzione si tiene da parte. Il residuo si scioglie con poco acido solforico 1 + 1 caldo e si ripete la precipitazione del ferro con idrato ammonico. Si filtra, si lava accuratamente con idrato ammonico al 5%, infine il residuo si getta. La soluzione si riunisce alla prima ottenuta, si evapora a blando calore fino a ridurre il volume a 200-250 cc. quindi vi si aggiungono 15 cc. di acido cloridrico 1 + 1. Si riscalda a 80° C e si titola con soluzione di ferrocianuro potassico usando come indicatore molibdato ammonico 30 gr./litro. Se lo zinco è presente nel campione in quantità inferiore all'1%, la analisi viene condotta diversamente e terminata con dosaggio polarografico.

*Soluzione di ferrocianuro potassico per la titolazione dello zinco.*

gr. 28,7 di ferrocianuro potassico e gr. 11,70 di solfito sodico si sciolgono in acqua e si diluiscono a 1000 cc. Il titolo della soluzione si stabilisce nel modo seguente:

Si pesano gr. 0,75 di zinco puro, si aggiungono pochi cc. di acqua, 5 cc. di acido cloridrico e 4-5 cc. di acido solforico concentrato e si tira a secco completamente. Dopo raffreddamento si riprende con 25 cc. di acqua e 7 cc. di acido solforico concentrato. Si fa bollire, si aggiungono 3 cc. di acqua ossigenata e se ne caccia l'eccesso per ebollizione. Si aggiungono 60 cc. di ammoniaca e dopo raffreddamento si porta a volume con acqua. Si agita accuratamente e si lascia decantare a lungo. Si filtrano 200 cc. di soluzione attraverso un filtro asciutto raccogliendo in pallone tarato pure asciutto. Si travasa in bicchiere da 400 cc., si evapora a blando calore fino a ridurre il volume a circa 200-250 cc. quindi si aggiungono 15 cc di acido cloridrico 1 + 1.

Si fa bollire, poi a caldo (80° C) e sotto agitazione si titola con la soluzione in esame. La quantità di zinco prelevata per la titolazione (0,3 gr.) divisa per i cc. di soluzione adoperati, dà il fattore della soluzione stessa (cioè i gr. di zinco corrispondenti a 1 cc.).

DETERMINAZIONE DEL SOLFO TOTALE

(metodo ponderale)

*Principio:* Con una fusione alcalina ossidante si trasforma tutto il solfo in solfato sodico. Si precipita quindi come solfato di bario e come tale si calcina e si pesa.

*Procedimento:* 0,625 gr. di campione secco e finemente macinato si fondono in crogiolo di ferro con 4-5 gr. di una miscela composta in parti

eguali di perossido di sodio e carbonato sodico. Si porta a fusione la massa tenendo coperto il crogiolo: si mantiene a fusione almeno per 5 minuti. Si lascia raffreddare, si mettono coperchio e crogiolo in bicchiere da 250 cc. contenente 30-40 cc. di acqua fredda e si copre con vetro da orologio. Quando la reazione è terminata si tolgono crogiolo e coperchio e si lava con acqua calda.

Si satura ora la soluzione con anidride carbonica, si porta in pallone tarato da 250 cc. e, dopo raffreddamento, si diluisce a volume e si agita accuratamente. Si prelevano per filtro asciutto e con palloncino tarato pure asciutto, 200 cc. di soluzione. Si mettono in bicchiere da 600 cc. si neutralizzano con acido cloridrico 1 + 1 e si acidificano con lo stesso acido cloridrico in modo che l'acidità finale risulti del 2%. Si riscalda all'ebollizione fino a cacciare completamente l'anidride carbonica, quindi alla soluzione bollente si aggiungono 100 cc. di una soluzione all'1% di cloruro di bario leggermente acida per acido cloridrico e portata essa pure all'ebollizione. La soluzione di cloruro di bario va aggiunta tutta assieme agitando energicamente.

Si fa bollire ancora qualche minuto, si lascia decantare a caldo, indi si filtra per filtro lento e si lava abbondantemente con acqua calda fino a scomparsa della reazione del cloro.

Filtro e precipitato si seccano e si calcinano in crogiolo di porcellana tarato a 900° C: si lascia raffreddare e si pesa. Il peso del solfato di bario moltiplicato per 0,1373 e poi per 200 dà il percento di solfo nel campione.

#### DETERMINAZIONE DELLA SILICE

##### (Metodo ponderale)

*Principio:* Con attacco regio del campione si portano in soluzione tutti i componenti eccetto silice e impurezze di solfato di piombo e altre. Il solfato di piombo si elimina sciogliendolo con soluzione di ammonio acetato. La silice si determina per svaporamento con acido fluoridrico.

*Procedimento:* 1-2 gr. di campione secco e finemente macinato si inumidiscono con acqua e si attaccano con 20 cc di acido cloridrico conc. prima a freddo e poi a caldo finchè sia cessato lo sviluppo di idrogeno solforato. Si aggiungono quindi 10 cc. di acido nitrico conc. e si manda a secco. Si riprende per due volte con 10 cc. di acido cloridrico conc. mandando ogni volta a secco e lasciando da ultimo a secchezza (a 120-140° C) per 60'. Si riprende infine con 5 cc. di acido cloridrico conc. e 100 cc. di acqua calda; si fa bollire qualche minuto quindi si filtra a caldo su filtro da quantitativa e si lava accuratamente prima con acqua calda all'1% di acido cloridrico e poi con acqua calda. Il residuo si tratta sul filtro stesso con soluzione di acetato ammonico al 30% calda e poi con acqua calda, sino a completa eliminazione del solfato di

piombo: questa soluzione si getta. Il residuo dal trattamento con acetato ammonico si secca, si calcina in crogiolo di platino e, dopo raffreddamento, si pesa. Si inumidisce con 1-2 gocce d'acqua e 1-2 gocce di acido solforico conc., vi si aggiungono 2 cc. di acido fluoridrico e si evapora a secchezza; si calcina nuovamente e dopo raffreddamento si pesa. La differenza tra questa pesata e quella precedente, dà il peso della silice ( $\text{SiO}_2$ ) contenuta nel campione attaccato per l'analisi.

#### DETERMINAZIONE DELL'ARGENTO

##### (Metodo per via secca)

*Principio:* Si fonde in crogiolo di ferro il minerale opportunamente mescolato con una miscela riducente.

Il piombo metallo che si forma e che contiene tutto l'argento, si raccoglie e si passa alla coppellazione. Rimane il globulo di argento che si pulisce e si pesa.

*Procedimento:* 20 gr. di campione secco e finemente macinato si mescolano con 60 gr. di miscela costituita da 50 parti di carbonato sodico, 25 parti di borace e 5 parti di acido tartarico. Si pone tutto in un capace crogiolo di ferro (avendo cura di ricoprire la carica con uno strato di miscela) e si porta a fusione. Quando la massa è ben fusa, si versa il piombo dopo aver separata la scoria, in uno scorificatore. Si lascia raffreddare, si pulisce con cura il bottone, lo si pone in una coppella previamente riscaldata a  $850^\circ\text{C}$  (il peso della coppella deve essere 1,5-2 volte il peso del bottone di piombo). Si pone in muffola elettrica scaldata a  $950^\circ\text{C}$  e tenuta aperta. Quando la massima parte del piombo si è ossidata ed è stata assorbita dalla coppella, si alza la temperatura a  $1000^\circ\text{C}$  continuando il riscaldamento fino a quando il bottone d'argento sia divenuto bianco brillante. A questo punto la coppellazione è terminata. Si estrae la coppella a poco a poco in modo da raffreddare lentamente il bottone, onde evitare lo sviluppo rapido dell'ossigeno assorbito dall'argento. Alla fine si toglie il globulo con una pinzetta, lo si pulisce con uno spazzolino rigido e si pesa. Il peso moltiplicato per 5 dà la percentuale d'argento nel campione.

#### DETERMINAZIONE DEL RAME

##### (Metodo colorimetrico)

*Principio:* Il rame del minerale, portato in soluzione e separato da ferro e piombo, si titola colorimetricamente in soluzione ammoniacale.

*Procedimento:* 1-5 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano con poco acido cloridrico e poi con sufficiente quantità di acido nitrico: ad attacco finito si aggiunge acido solforico e si manda a fumi

bianchi abbondanti. Si riprende con 100 cc. di acqua al 5% di acido solforico, si fa bollire e dopo decantazione si filtra e si lava con acqua acidulata con acido solforico: il residuo si getta.

La soluzione si sottopone fino a saturazione a corrente di idrogeno solforato: dopo decantazione si filtra, si lava con acqua acida al 2% per acido solforico e satura di idrogeno solforato; la soluzione si getta.

Il residuo si scioglie con acido nitrico 1 + 1 caldo: la soluzione che si ottiene si evapora fin quasi a secco, si diluisce a 40 cc., vi si aggiungono 10 cc. di idrato ammonico (se necessario si filtra) e si compara il colore azzurro ottenuto con soluzioni standard contenenti in 50 cc., 2 cc. di acido nitrico e 10 cc. di idrato ammonico: se necessario si lavora su soluzioni più diluite.

E' possibile talvolta titolare il rame senza passare all'idrogeno solforato, alcalinizzando direttamente la soluzione dopo filtrato il solfato di piombo.

#### DETERMINAZIONE DEL FERRO

(Metodo volumetrico secondo Zimmermann)

*Principio:* Il ferro portato in soluzione e ridotto in ambiente cloridrico, viene titolato con soluzione di permanganato potassico in presenza di opportuni reagenti.

*Procedimento:* 1-2 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano con 10 cc. di acido nitrico: si aggiungono quindi 5 cc. di acido solforico e si manda a secco. Si riprende con 20 cc. di acido cloridrico, 20 cc. di acqua, si fa bollire e, a caldo, si riduce il ferro con soluzione di cloruro stannoso (vedere sotto) aggiunta goccia a goccia (il termine dell'operazione è segnato dalla decolorazione completa della soluzione) aggiungendone 2-3 gocce in eccesso.

Si raffredda energicamente, quindi si aggiungono 10-15 cc. di soluzione di cloruro mercurico ( $\text{HgCl}_2$ ) al 5% e 25-30 cc. di soluzione di Zimmermann (vedere sotto). Si diluisce con 150 cc. di acqua e si titola rapidamente con soluzione di permanganato potassico N/10 fino a viraggio.

Se nel minerale è presente rame occorre separarlo all'idrogeno solforato subito dopo l'attacco.

---

*Soluzione di Cloruro stannoso:* a 100 gr. di cloruro stannoso si uniscono 1000 cc. di acido cloridrico 3 + 2. Si filtra un eventuale residuo. La soluzione si conserva in bottiglia entro la quale si pone anche un pezzo di stagno metallo.

*Soluzione di Zimmermann:* 70 gr. di solfato di manganese ( $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), più 135 cc. di acido ortofosforico (d. 1,70) più 125 cc. di acido solforico concentrato: si diluisce a 1000 cc. con acqua.

## DETERMINAZIONE DEL BISMUTO

*(Metodo spettrografico)*

*Principio:* Con una fusione riducente si raccoglie tutto il bismuto del minerale nel bottone di piombo che si forma: sul piombo ottenuto si dosa il bismuto per via spettrografica.

*Procedimento:* Si fonde in crogiolo di ferro il minerale con quattro parti di una miscela riducente (costituita da 50 parti di carbonato sodico, 25 parti di borace e 5 parti di acido tartarico), in modo da ottenere un bottone di piombo di circa 30 gr.: il bismuto nella fusione passa quantitativamente nel bottone di piombo. Il metallo ottenuto si cola in una lingottierina adatta per formare due elettrodi di circa 6 mm. di diametro che serviranno all'analisi spettrografica. La spettrografia dà direttamente la percentuale di bismuto presente nel piombo contenuto nel minerale in esame: con semplice calcolo si risale alla percentuale di bismuto nel minerale. Se il campione in esame contenesse una percentuale di piombo molto bassa, si può aggiungere al momento della fusione una opportuna quantità di litargirio esente da bismuto onde ottenere un bottone di un certo peso e concedere in tal modo alla impurezza un veicolo collettore abbondante. Anche in questo caso con semplici calcoli si risale al contenuto di bismuto nel minerale ed eventualmente nel piombo in esso contenuto. Non occorre più di quattro ore per analizzare un minerale, con qualunque percentuale di bismuto fino a un limite inferiore pari a 0,0001%.

Le condizioni spettrografiche vengono brevemente riassunte qui di seguito: esse sono valide per uno spettrografo B 2 « OPTICA » di dispersione pari a 13 Å/mm (a 3000 Å), e per lastre Ilford Thin Film Half Tone: le modalità di sviluppo, fissaggio, lavaggio ed essiccamento della lastra sono normali. La coppia analitica usata è la Bi I 3067,72/Pb 3118,92.

Larghezza della fenditura	0,02 mm
Capacità	4800 pF
Induttanza	0,08 mH
Interruttore rotante	inserito
Elettrodi	del metallo in esame a testa tonda: diametro 5 mm
Distanza tra gli elettrodi	2 mm
Prescarica	30"
Posa	1'80"

## DETERMINAZIONE DELL'ANTIMONIO

*(Metodo volumetrico)*

*Principio:* Si porta l'antimonio in soluzione cloridrica e dopo aver eliminato l'arsenico per distillazione e gran parte del piombo come cloruro, lo si separa dai metalli del terzo gruppo a mezzo dell'idrogeno solforato, e dal rame per trattamento alcalino dei solfuri.

Quindi in soluzione cloridrica, da cui si elimina l'eventuale arsenico residuo per distillazione, e dopo averlo ridotto, si titola l'antimonio con soluzione di bromato potassico.

*Procedimento:* 5 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano con acido nitrico aggiungendolo a piccole porzioni: ad attacco finito si aggiungono 20 cc. di acido solforico 1 + 1 e si manda a fumi bianchi abbondanti (senza andare a secco). Si aggiungono 100 cc. di acido cloridrico e si fa bollire fino a concentrare la soluzione a 60 cc. (non meno onde evitare perdite di antimonio). Si diluisce con 100 cc. di acqua, si raffredda in ghiaccio, si filtra e si lava con acqua al 3% di acido cloridrico: il residuo si getta. La soluzione si neutralizza al metilarancio, si acidifica al 5% con acido cloridrico e si satura all'idrogeno solforato. Dopo decantazione si filtra e il filtrato si getta. Il residuo si tratta in capsula con 40 cc. di idrato sodico al 50% e 10 cc. di solfuro sodico al 5% a caldo per 30' (in presenza di molto rame occorre ripetere la separazione).

Si filtra, si lava con soluzione alcalina all'1% di idrato sodico e 1% di solfuro sodico e il residuo si getta. La soluzione si addiziona di acqua ossigenata a 30 volumi fino a decolorazione, si fa bollire per cacciare l'eccesso di ossigeno, si acidifica con acido cloridrico e se ne aggiungono 50 cc. in eccesso (la soluzione non deve superare i 150 cc.); si continua l'ebollizione fino a concentrare a 60 cc. Si aggiungono a freddo 30 cc. di acqua, 2-3 gr. di sodio solfito, e, dopo 15', 30 cc. di acido cloridrico concentrato: si fa nuovamente bollire fino a concentrare a 60 cc. si diluisce con 150 cc. di acqua, si scalda all'ebollizione e si titola a caldo (70-80°) con soluzione di bromato potassico 0,1 N (o 0,01 N) in presenza di tre gocce di metilarancio 0,5% come indicatore.

*Soluzione di bromato potassico 0,1 N*

Si sciolgono gr. 2,7835 di bromato potassico puro e seccato a 150°C, in acqua distillata: la soluzione ottenuta si diluisce a 1000 cc. Per la titolazione si opera come segue: 0,2 gr. di antimonio puro, finemente polverizzato, si attaccano a caldo in beuta da 250 cc. con 10 cc. di

acido solforico concentrato finchè siano andati completamente in soluzione. Si raffredda, si riprende con 50 cc. di acqua, e 15 cc. di acido cloridrico e si porta a inizio di ebollizione. Si titola a caldo (80-90°C) con la soluzione di bromato usando come indicatore 3 gocce di soluzione di metilarancio. Il punto finale della titolazione è indicato dallo scolorimento della soluzione stessa. Dividendo 0,2 per i cc. di bromato adoperato, si ottiene il numero che indica a quanti gr. di antimonio corrisponde 1 cc. della soluzione di bromato 0,1N.

Volendo usare soluzioni più diluite, si opera allo stesso modo con quantità proporzionali.

#### DETERMINAZIONE DELL'ARSENICO

##### (Metodo ponderale)

*Principio:* L'arsenico trasformato nella forma trivalente, si distilla come tricloruro e si dosa come trisolfuro.

##### *Apparecchiatura occorrente:*

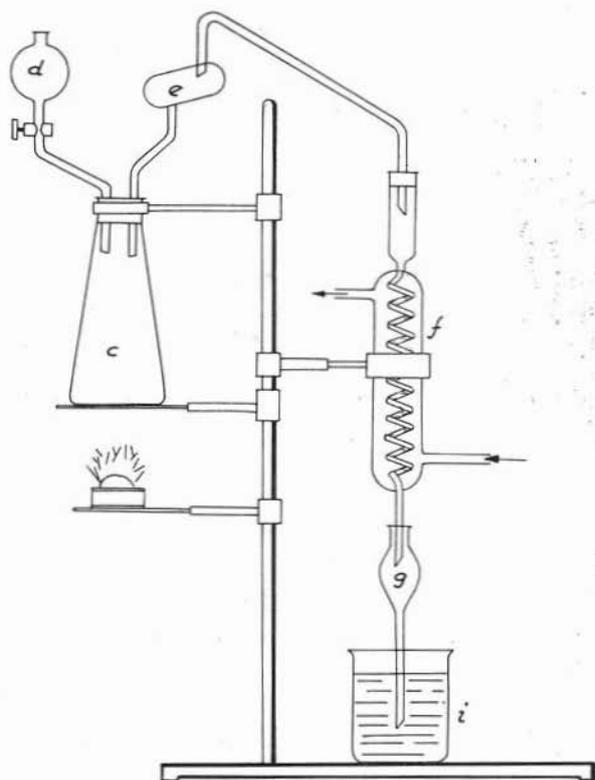
L'apparecchio usato è quello rappresentato e descritto nella figura.

##### *Procedimento:*

5 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano completamente con acido nitrico aggiungendolo a piccole porzioni. Ad attacco finito si aggiungono 5 cc. di acido solforico 1 + 1 e si manda quasi a secco. Dopo raffreddamento si aggiungono 2-3 cc. di una soluzione al 10% di solfato ferroso e al 5% di acido solforico, e si manda a secco; si ripete questa operazione ancora due volte. Si riprende con 60-70 cc. di acqua calda a cui sia stato addizionato mezzo gr. di solfato ferroso. Si travasa tutto nella beuta di distillazione (C) lavando con poca acqua e aggiungendo quindi 2-3 gr. di cloruro rameoso e 2-3 gr. di solfato ferroso. Si monta l'apparecchio come in figura mettendo nel bicchiere (I) 200 cc. di acqua ed avendo cura che la bolla (G) vi peschi. Per mezzo dell'imbutto separatore (D), si introduce nella beuta di distillazione acido cloridrico conc. in quantità doppia di quella della soluzione che vi si trova raccolta. Si inizia quindi la distillazione protraendola finchè il volume del liquido sia ridotto della metà (si deve far attenzione che il bicchiere (I) sia sempre freddo!).

Si aggiungono ancora 100 cc. di acido cloridrico e 2 gr. di cloruro rameoso e si ripete la distillazione. Nel distillato si fa passare a freddo una corrente di idrogeno solforato finchè il precipitato sia ben coagulato: l'eccesso di idrogeno solforato si caccia quindi con una corrente di anidride carbonica. Dopo decantazione (una notte se il precipitato

# TAV. 1     DISTILLATORE PER ARSEMICO



- c = recipiente di distillazione  
 (matraccio da 500 cc.)  
 d = imbuto separatore  
 e = tubo per distillaz. Aubry  
 f = refrigerante  
 g = bolla di vetro per evitare il  
 risucchio del liquido  
 i = bicchiere di raccolta*

è poco) si filtra su crogiolo di vetro a fondo filtrante e si lava prima con acido cloridrico (1 + 2), poi con acqua, con alcool assoluto, con solfuro di carbonio ed infine ancora con alcool. Si asciuga bene alla pompa, si secca a 100°C e si pesa.

Il peso del solfuro di arsenico moltiplicato per 0,6092 dà il peso di arsenico contenuto nel campione analizzato.

Per provare la purezza del residuo, lo si scioglie sul filtro stesso con una soluzione calda di carbonato ammonico al 20% cui sono state aggiunte alcune gocce di idrato ammonico. Si lava con acqua, si secca a 100°C e si pesa. Il peso di un eventuale residuo si detrae dalla prima pesata.

Occorre eseguire una prova in bianco usando gli stessi reagenti impiegati per l'analisi.

#### DETERMINAZIONE DELLO STAGNO

##### (Metodo spettrografico)

*Principio:* Si porta in soluzione lo stagno a mezzo fusione solfo-alcalina. Lo si precipita come solfuro da soluzione acida e lo si trasforma in ossido per calcinazione. L'ossido ottenuto si spettrografia in presenza di quantità nota di rame che serve da standard interno.

(Il metodo vale per concentrazioni di stagno inferiori a 0,005%).

*Procedimento:* Si fondono 25 gr. di idrossido di sodio in crogiolo di nichel, si lascia raffreddare qualche minuto, si aggiungono 2-5 gr. del campione macinato fine e 0,5 gr. di solfo: si copre il crogiolo e si fonde cautamente su fiamma fino a fusione totale, tranquilla al rosso cupo. Si cola su una piastra di ferro ben fredda, quindi si scioglie la massa in 150 cc. di acqua. A dissoluzione completa si porta a volume in pallone tarato da 250 cc., si agita e si prelevano, filtrando per filtro a pieghe, 200 cc. di soluzione. Si aggiungono 20 cc. di acqua ossigenata a 130 vol., si scalda lentamente fino all'ebollizione e si lascia bollire 40'. Si acidifica con acido cloridrico fino ad una acidità del 3%, si aggiungono 0,05 gr. di rame come solfato e si satura all'idrogeno solforato: si filtra e si lava con acqua solfidrica acida all'1% per acido solforico fino a scomparsa dell'ione Cl (importante!).

Si scioglie, sfondando il filtro, col minimo possibile di acido nitrico 1 + 1 caldo e si manda a secco in capsulina di porcellana tarata. Si cal-

---

Per maggiori dettagli, si rimanda alla nota A. BIANCHINI, *Contributo alla determinazione di piccole quantità di stagno*. Res. Ass. Min. Sarda, Anno XLII, n. 2, 1958.

cina a 700°C, si pesa, si raccoglie il residuo, si macina (per omogeneizzare) in mortaio di agata e si passa alla determinazione spettrografica.

A questo punto, se si è operato bene, il peso del residuo è compreso tra 0,12 e 0,16 gr.: unica necessità per arrivare a questo è che la somma di arsenico + antimonio nel materiale di partenza non superi 0,5%.

Il residuo calcinato e macinato viene caricato su un elettrodo di grafite di 5 mm di diametro che viene preparato (al tornio) con una estremità piana: al centro della testa gli viene praticato un foro profondo 2 mm e di 2,4 mm di diametro. La sostanza, moderatamente compressa, viene caricata in questo foro. Questo elettrodo sistemato inferiormente sullo stativo, viene collegato al polo negativo del generatore (generatore d'arco «OPTICA»): si lavora in corrente continua con accensione in alta frequenza, con la resistenza in posizione 2 e a 4 A. Il contro elettrodo pure in grafite è lavorato con la testa a tronco di cono la cui estremità viene tenuta a 2 mm dall'altro elettrodo. Il diaframma intermedio viene usato di una altezza tale da lasciar passare solo la luce dell'arco e non quella degli elettrodi: lavorando in questo modo si ottiene uno spettro con fondo molto chiaro.

La fessura dello spettrografo è tenuta a 0,01 mm; la posa (senza prescintillamento) è di 60'.

Le linee analitiche impiegate sono la Sn I 2839,99 e la Cu I 2766,37.

#### DETERMINAZIONE DEL COBALTO

##### (Metodo colorimetrico)

*Principio:* Da una soluzione privata dei metalli del 2° gruppo e del ferro, leggermente acida per acido acetico, si precipita il cobalto con nitroso-beta-naftolo. Si calcina il nitroso-beta-naftolo e si trasforma il cobalto in solfato. Si titola quindi il cobalto colorimetricamente con nitroso-R-sale.

##### *Soluzioni occorrenti:*

a) Soluzione all'1% di nitroso-beta-naftolo. 10 gr. di nitroso-beta-naftolo si agitano per 15 minuti con 500 cc. di acqua bollente. Si aggiungono quindi 500 cc. di acido acetico glaciale, si riscalda a 60-70°C e si continua l'agitazione, mantenendo la stessa temperatura per altri 30 minuti. Dopo raffreddamento si filtra su filtro a pieghe.

b) Soluzione di nitroso-R-sale: 2 gr. in un litro d'acqua. Per la preparazione del nitroso-R-sale si opera come segue: si sciolgono 35 gr. di sale-R in 400 cc. di acqua, si acidifica con acido cloridrico e, dopo raffreddamento a 8-10°C, si versa nella soluzione, agitando, una soluzione di 7 gr. di nitrato sodico in 20 cc. di acqua. L'addizione deve essere fatta goccia a goccia e richiede 30'.

Si forma un precipitato pastoso che si filtra e si lava, prima con acqua e poi con alcool. Ha colore giallo-oro e cristallizza dall'acqua in forme palmate.

c) Soluzione titolata di solfato di cobalto, ottenuta sciogliendo in acqua gr. 0,1318 di solfato di cobalto seccato a 300-350°C e diluendo a 1000 cc.; 1 cc. della soluzione così ottenuta corrisponde a 0,00005 gr. di cobalto: per il controllo della soluzione campione, si evaporano 200 cc. fino a ridurre il volume a 100 cc.; si aggiungono 10 gr. di solfato ammonico e 200 cc. di idrato ammonico concentrato e si sottopone ad elettrolisi con elettrodi di platino per 4 ore a 1 Ampère: l'aumento di peso del catodo rappresenta la quantità di cobalto presente in 200 cc. di soluzione.

*Procedimento:* 10 gr. di materiale secco e finemente macinato si attaccano con 20 cc. di acido cloridrico prima a freddo e poi a caldo finchè sia cessato lo sviluppo di idrogeno solforato. Si aggiungono 20 cc. di acido nitrico e si tira a secco. Si riprende per due volte con acido cloridrico mandando ogni volta a secco. Si riprende con 5 cc. di acido cloridrico e 100 cc. di acqua calda e si fa bollire per 10'. A caldo si sottopone a corrente di idrogeno solforato fino a raffreddamento. Si lascia decantare, si filtra e si lava con acqua solfidrica acidulata. Dal filtrato si caccia per ebollizione l'idrogeno solforato, si ossida con acqua ossigenata e si fa bollire per cacciarne l'eccesso.

Si neutralizza con idrato ammonico e si riacidifica leggermente con acido cloridrico. Alla ebollizione si precipita il ferro con acetato ammonico (8-10 gr.).

Si fa bollire ancora qualche minuto, si lascia decantare a caldo, indi si filtra lavando con acqua calda. Al filtrato scaldato all'ebollizione si aggiungono 20 cc. della soluzione a) di nitroso-beta-naftolo continuando l'ebollizione qualche minuto. Si lascia decantare a caldo finchè il precipitato sia ben raggrumato, si filtra e si lava con acqua calda acidulata con acido acetico. Si calcinano filtro e precipitato in crogiolo prima coperto, poi scoperto.

Dopo il raffreddamento si riprende con qualche cc. di acqua regia a caldo. Si travasa in bicchiere, vi si aggiunge qualche goccia di acido solforico e si manda a secco. Si riprende con 50 cc. di acqua e 2-3 gocce di acido solforico 1+1, si fa bollire e, dopo raffreddamento, si travasa in pallone tarato da 100 cc. portando a volume con acqua. Si preleva una quantità che contenga da 0,00005 e 0,0003 gr. di cobalto. Si aggiungono 10 cc. della soluzione b) di nitroso-R-sale e 10 cc. di una soluzione di acetato sodico al 50%. Si riscalda fino ad energica ebollizione, avendo

cura che la soluzione bolla per 1'. Si aggiungono a questo punto 10 cc. di acido nitrico concentrato e si continua l'ebollizione per non meno di 1' e non più di 2'. Dopo raffreddamento si porta a volume in palloncino tarato da 100 cc. La soluzione colorata così ottenuta si confronta in un colorimetro con una soluzione di confronto preparata nel modo seguente: si prelevano 2 cc. della soluzione c), si diluiscono a 50 cc., vi si aggiungono 10 cc. della soluzione B) e 10 cc. della soluzione di acetato sodico al 50%. Si riscalda all'ebollizione (non deve bollire più di 1'), vi si aggiungono 10 cc. di acido nitrico concentrato e si continua l'ebollizione per non meno di 1' e non più di 2'. Dopo raffreddamento si porta a volume in palloncino tarato da 100 cc.

#### DETERMINAZIONE DEL NICHEL

(Metodo ponderale o colorimetrico)

*Principio*: si separano come solfuri i metalli del 2° gruppo e come acetato basico il ferro. A pH 5,5 si precipita il nichel con dimetilgliossima.

*Procedimento*: 10-20 gr. di campione si attaccano con acido cloridrico conc.: appena cessato lo sviluppo di idrogeno solforato si aggiungono 30-60 cc. di acido nitrico conc. Si tira a secco, si riprende con 15 cc. di acido cloridrico conc. e 300 cc. di acqua. Si aggiunge una quantità di acido solforico 1 + 1 sufficiente a precipitare tutto il piombo, quindi senza filtrare si sottopone a corrente di idrogeno solforato fino a raffreddamento.

Si lascia decantare, si filtra, si lava con acqua sulfurea al 2% di acido solforico. Il residuo si getta. Il filtrato si fa bollire fino a cacciare completamente l'idrogeno solforato, quindi si ossida il ferro con acqua ossigenata di cui si caccia l'eccesso per ebollizione. Si neutralizza con idrato ammonico e si riacidifica debolmente con acido cloridrico diluito.

All'ebollizione si precipita il ferro con ammonio acetato (cristalli). Si fa bollire 1-2 minuti e si filtra a caldo su filtro a pieghe, lavando con acqua calda, al 2% di acetato di ammonio (se il ferro è in notevole quantità si deve ripetere l'operazione).

Alla soluzione riscaldata a 60°C si aggiungono 50 cc. di una soluzione alcoolica all'1% di dimetilgliossima, agitando energicamente. Si lascia decantare una notte (1). Si filtra e si lava con acqua calda; il

---

(1) A questo punto, in presenza di molto piccole quantità di nichel si ridiscio-  
glie il residuo con 20 cc. di acido cloridrico 1 + 1 caldo, si raffredda e si aggiunge  
acqua di bromo fino a che la soluzione rimanga persistentemente colorata in bruno:  
si aggiunge quindi idrato ammonico fino a scomparsa di detta colorazione e poi

residuo si scioglie con acido cloridrico al 10% caldo. Alla soluzione, che non deve superare i 100 cc., si aggiungono 2-3 gr. di acido tartarico e quindi idrato ammonico fin quasi a neutralità; poi 10 cc. della soluzione alcoolica all'1% di dimetilgliossima, e infine 5 gr. di acetato di ammonio. Si lascia decantare 2-3 ore, quindi si filtra su piccolo filtro di carta e si lava con acqua calda. Il residuo si scioglie con poco acido cloridrico 1 + 2 caldo, si diluisce con acqua fino a circa 50 cc., si aggiunge idrato ammonico finchè la soluzione sia ancora debolmente acida, poi 5-10 cc. della soluzione di dimetilgliossima e infine 2-5 gr. di acetato di ammonio in modo da portare il pH a 5-5,5.

Dopo decantazione, si filtra il precipitato su crogiolo di vetro a fondo filtrante tarato, si lava con acqua calda (40°C), si secca a 110° fino a peso costante e si pesa. Il peso del precipitato moltiplicato per 0,203 dà la quantità di nichel presente nel campione prelevato per l'analisi.

#### DETERMINAZIONE DEL MANGANESE

##### (Metodo volumetrico)

*Principio:* Con attacco regio e successivo svaporamento con acido solforico, si porta in soluzione il manganese. Si separa il rame con idrogeno solforato, quindi nella soluzione acidificata con acido nitrico e in presenza di arseniato sodico e di nitrato d'argento (che serve da catalizzatore) si ossida il manganese a permanganato con persolfato ammonico. Il permanganato formatosi si titola con anidride arseniosa.

*Soluzione occorrente:* soluzione titolata di arsenito sodico preparata nel modo seguente: 3,6 gr. di anidride arseniosa si sciolgono in 150 cc. di acqua contenente 9 gr. di idrato sodico: si satura la soluzione con anidride carbonica e si diluisce a 1000 cc. con acqua. Per titolare la soluzione così ottenuta si attacca 1 gr. di manganese puro (elettrolitico) con acido nitrico e si porta a volume a 1 litro: si prelevano 10 cc. e si pongono in beuta da 500. Si diluisce a 100 cc., vi si aggiungono 10 cc. di acido nitrico, 25 cc. di una soluzione al 30% di arseniato sodico, 5 cc. di una soluzione all'1% di nitrato d'argento e 3-4 gr. di persolfato ammonico. Si riscalda agitando continuamente fino ad inizio di ebollizione (la soluzione non va lasciata bollire) mantenendo poi an-

---

3 cc. in eccesso. Si aggiunge infine 5 cc. di soluzione alcoolica all'1% di dimetilgliossima.

Si sviluppa una colorazione che si può comparare con quella ottenuta da soluzioni standard di nichel trattate nello stesso modo.

cora a caldo per 5 minuti. Si diluisce con acqua fino a 200 cc., si raffredda sotto 20°C, si aggiungono 5 cc. di una soluzione di cloruro sodico allo 0,5%, quindi si titola sino a viraggio al verde chiaro con la soluzione di arsenito.

Dividendo 0,01 per i cc. di arsenito usati nella titolazione, si ottiene il titolo della soluzione stessa rispetto al manganese.

*Procedimento*: 5 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano con 40 cc. di acido cloridrico prima a freddo e poi a caldo finché sia cessato lo sviluppo di idrogeno solforato. Si aggiungono 20 cc. di acido nitrico e si continua l'attacco andando fino a secco; si riprende con 20 cc. di acido solforico 1 + 1 e si manda a secco. Si riprende con 150 cc. di acqua al 3% di acido solforico: si fa bollire 5 minuti e si sottopone, fino a raffreddamento, a corrente di idrogeno solforato.

Dopo decantazione si filtra in beuta da 500 cc. lavando con acqua solfidrica e acida al 2% per acido solforico. Il residuo si getta: dal filtrato si caccia per ebollizione l'idrogeno solforato. Alla soluzione, il cui volume deve essere di circa 150 cc., si aggiungono 10 cc. di acido nitrico, 25 cc. di una soluzione al 30% di arseniato sodico, 5 cc. di una soluzione di nitrato d'argento all'1% e 3-4 gr. di persolfato ammonico. Si riscalda, agitando continuamente fino ad inizio di ebollizione (la soluzione non va lasciata bollire!) mantenendo poi ancora a caldo per 5'. Si diluisce con acqua fino a 200 cc., si raffredda sotto i 20°C, si aggiungono 5 cc. di una soluzione di cloruro sodico allo 0,5% quindi si titola fino a viraggio con la soluzione di arsenito.

In presenza di molto piccole quantità di manganese, la determinazione finale viene eseguita colorimetricamente.

#### DETERMINAZIONE DEL CADMIO

##### (Metodo polarografico)

*Principio*: Si porta in soluzione il cadmio e lo separa dal piombo per svaporamento con acido solforico, quindi dai metalli del terzo gruppo per precipitazione all'idrogeno solforato in ambiente acido, e del rame per trattamento con cianuro sodico. Si termina il dosaggio per via polarografica.

*Procedimento*: 2-5 gr. di campione secco e finemente macinato si attaccano con acido cloridrico e quindi con acido nitrico. Ad attacco finito si aggiunge una quantità sufficiente di acido solforico e si manda quasi a secco. Si riprende con 100 cc. di acqua e 5 cc. di acido solforico, si fa bollire qualche minuto e dopo raffreddamento e decantazione si

filtra e si lava con poca acqua al 5% di acido solforico: il residuo si getta. Si riscalda a 60°C e si sottopone fino a saturazione a corrente di idrogeno solforato: si lascia decantare fino a che il precipitato si sia ben raggrumato poi si filtra e si lava con acqua solfidrica al 2% di acido solforico: la soluzione si getta <sup>(1)</sup>.

Il residuo si tratta sul filtro stesso con 20-30 cc. di soluzione tiepida di solfuro sodico al 5% riciclando la soluzione sul filtro stesso finchè passi perfettamente limpida. Il residuo si tratta successivamente con 30-40 cc. di soluzione tiepida al 5% di cianuro potassico riciclando anche questa soluzione finchè passi completamente limpida: le soluzioni si gettano.

Il residuo si scioglie con pochi cc. di acido cloridrico 1 + 1 caldo: si ottiene una soluzione che si fa bollire qualche minuto. Si raffredda, si neutralizza, si acidifica al metilarancio con acido cloridrico, si aggiungono 5 gr. di cloruro ammonico, si diluisce a volume a 100 cc. e si agita: si determina infine il cadmio al polarografo.

#### DETERMINAZIONE DEL MOLIBDENO

##### (Metodo colorimetrico)

*Principio:* Il molibdeno portato in soluzione, si separa dal piombo eliminando quest'ultimo come solfato, e da numerosi altri elementi per trattamento con solfuro sodico in ambiente alcalino. Si precipita quindi come solfuro e, dopo dissoluzione ed eliminazione dell'arsenico per distillazione, si titola colorimetricamente col metodo al tiocianato.

*Procedimento:* 20 gr. di minerale secco e finemente macinato si attaccano con una quantità sufficiente di acido nitrico 1 + 1: ad attacco finito si aggiunge acido solforico e si evapora fin quasi a secco.

Si riprende con 10 cc. di acido solforico e 200 cc. di acqua, si fa bollire qualche minuto, e dopo raffreddamento e decantazione, si filtra e si lava con acido solforico al 10% freddo: il residuo si getta.

La soluzione si riscalda, vi si aggiunge soluzione di idrato sodico 30% fino a reazione nettamente alcalina, poi solfuro sodico al 10% fino a completa precipitazione e quindi 20 cc. in eccesso. Si tiene a caldo e sotto agitazione per 15' quindi si raffredda si porta a volume; si agita accuratamente e dopo decantazione si filtrano per filtro asciutto i quattro quinti della soluzione.

---

<sup>(1)</sup> In presenza di poco rame i trattamenti con solfuro e cianuro sodico si possono tralasciare.

Si acidifica debolmente con acido cloridrico, si fa bollire fino a concentrare a 200 cc.; si satura all'idrogeno solforato e si lascia in bottiglia a pressione per 3 ore: si filtra e la soluzione si getta.

Il residuo si scioglie con poco acido nitrico caldo 1 + 1, vi si aggiunge acido solforico e si manda a secco. Si riprende con 10 cc. di acido cloridrico e 10 cc. di acqua e si fa bollire fino a concentrare a 5 cc.

Si diluisce a 25 cc. con acqua; si raffredda e si aggiungono 4 cc. di soluzione al 10% di tiocianato potassico. Si agita; si aggiungono 2 cc. di soluzione di cloruro stannoso (10 gr. si sciolgono in 100 cc. di acido cloridrico 1N: eventualmente si filtra) preparato di fresco e si porta a volume a 50 cc. Si compara entro 15' con standards preparati allo stesso modo, su una lunghezza d'onda di 475  $\mu$ .

Il composto colorato di molibdeno può essere estratto con etere etilico.

#### *Soluzione standard di Molibdeno allo 0,01% di Mo:*

Si sciolgono 0,075 gr. di  $\text{MoO}_3$  puro in pochi cc. di idrato sodico al 10%, si diluisce con acqua a circa 50 cc., si acidifica debolmente con acido cloridrico e si diluisce a 500 cc. con acqua.

Di questa soluzione si preleva ogni settimana una parte che si diluisce con acido cloridrico 0,1N onde ottenere una soluzione a 0,001% di Mo.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) *Analyse der Metalle* - Betriebsanalysen I e II parte - Springer Verlag, Berlino 1955.
- (2) *Analyse der Metalle* - Schiedsverfahren - Springer Verlag, Berlino 1942.
- (3) ASTM Methods of Chemical Analysis of Metals, 1946.
- (4) BIANCHINI A., *Contributo alla determinazione di piccole quantità di stagno*. Res. Ass. Min. Sarda, Iglesias, n. 2, 1958.
- (5) GROVES, *Silicate analysis*, G. Allen, Londra, 1951.
- (6) HILLEBRAND e LUNDELL, *Applied inorganic analysis*. J. Wiley and Sons, New York, 1953.
- (7) LANGE, *Kolorimetrische Analyse*, Verlag Chemie, Weinheim, 1952.
- (8) MILLNER G. W. C., *The principles and applications of polarography*, Longmans, Londra 1957.
- (9) SANDELL, *Colorimetric Methods of Traces of Metals*. Interscience Publ. 1950.
- (10) SCOTT, *Standard Methods of Chemical Analysis*. I e II Vol. D. Van Nostrand, New York, 1952.
- (11) STACKELBERG M. V., *Polarografische Arbeitsmethoden*, W. de Gruiter, Berlino, 1950.
- (12) TWYMAN, *Metal spectroscopy*. C. Griffin, Londra, 1951.