

CARLO GARBARINO \*\*, GIORGIO PADALINO \*, SANDRO TOCCO \*, MAURIZIO VIOLO \*

## UTILIZZAZIONE DELLE ANALISI PUNTIFORMI CON LMA 1 NEGLI STUDI GEOGIACIMENTOLOGICI: PRIMI RISULTATI E PROBLEMI

RIASSUNTO. — Centinaia di analisi qualitative puntiformi sono state utilizzate per individuare, in rocce cambriane della Sardegna, l'esatta collocazione delle anomalie geochimiche metalliche (con particolare riguardo al Pb, Zn, Ba) nelle strutture sedimentarie quali stiloliti, « bird-eyes », lamine, « algal-mats », etc..

Sono state anche tracciate le curve caratteristiche di righe analitiche di alcuni elementi per accertare il contrasto dell'emulsione nell'intervallo di lavoro; questo per sviluppare la possibilità di analisi quantitative.

I risultati ottenuti, se ancora insufficienti per avere un quadro abbastanza completo di tutti i problemi, indicano tuttavia la soddisfacente versatilità dell'apparecchiatura impiegata per l'analisi qualitativa ed anche le buone possibilità future per quella quantitativa.

ABSTRACT. — Several qualitative analyses, using the microanalyzer LMA 1, on sedimentary structures of Cambrian dolomites as stylolites, bird-eyes, algal mats etc., have been made.

These researches try to localize the geochemical anomalies (Pb, Zn, Ba) in the Cambrian dolomites in order to get more informations about the behaviour of metals during the diagenesis.

Characteristic curves of emulsions for some element lines have been drawn; this to develop the possibility of quantitative analyses by microanalyzer LMA 1.

The obtained results, even if insufficient yet to resolve every problems, show a good versatility in the qualitative analysis and future possibilities in the quantitative one.

### Introduzione

Dobbiamo innanzitutto premettere che ci sembra estremamente opportuno che la SIMP organizzi periodicamente delle tavole rotonde o seminari destinati a dibattere problemi strumentali.

Questa tavola rotonda ci dà in particolare l'occasione di fare alcune considerazioni generali che non sono forse immediatamente scientifiche ma che riteniamo siano strettamente attinenti alla ricerca stessa, soprattutto da un punto di vista economico.

\* Istituto di Giacimenti Minerari, Geofisica e Scienze Geologiche dell'Università di Cagliari.  
Lavoro eseguito nell'ambito del Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del C.N.R.

\*\* Ricercatore del C.N.R.

In questi ultimi anni si è visto in Italia il fiorire di numerose agenzie di vendita di società straniere o multinazionali che hanno il compito di vendere sul nostro mercato, non ricchissimo ma costituito da molti centri di ricerca isolati e «atomizzati», apparecchiature scientifiche sia di tipo tradizionale che di tipo più sofisticato.

Queste agenzie di vendita in certi casi, nonostante le promesse all'atto della vendita, offrono un'assistenza tecnica abbastanza carente e soprattutto diluita in tempi talmente lunghi da far slittare per mesi i programmi di ricerca.

Ci sembra in ultima analisi veramente inammissibile che le già esigue risorse economiche destinate alla ricerca scientifica in Italia vadano in certi casi disperse e gli sforzi di creare una base scientifica tecnicamente moderna vadano ostacolati da una struttura di vendita che in realtà salva solo il profitto e non presenta neppure un minimo di serietà commerciale.

Può darsi che il nostro pessimismo sia dovuto al fatto di lavorare in una Università meridionale e «periferica» ed è per questo che esponiamo in questa sede le nostre perplessità, sperando in ultima analisi di essere smentiti da un quadro nazionale più roseo.

Per quanto riguarda la nostra esperienza diretta, difficoltà e ritardi nell'assistenza tecnica sono stati riscontrati in diversi campi quali la spettrofotometria ad assorbimento atomico, la spettrometria, la spettrografia. Le apparecchiature in nostro possesso sono di diverse nazionalità: italiane, tedesche, americane, giapponesi etc., per cui sarebbe difficile assegnare una maggiore efficienza all'una o all'altra ditta, tanto più che in molti casi il rappresentante locale è un intermediario commerciale e basta.

L'apparecchiatura Laser in nostro possesso, cui è associato uno spettrografo PGS 2 dell'Ottica di Jena, è stata da noi acquistata nel 1971; dall'arrivo dell'apparecchiatura al suo montaggio e collaudo è trascorso circa 1 anno.

Dopo alcuni mesi di attività un guasto ha bloccato lo scoccare del raggio Laser; abbiamo aspettato diversi mesi prima che un tecnico, proveniente direttamente dalla Repubblica Democratica Tedesca, riparasse il guasto. Nel frattempo la rappresentanza Italiana ci comunicava di non aver tecnici capaci di operare su queste apparecchiature nuove.

Anche le lastre per lo spettrografo hanno rappresentato e rappresentano un problema.

Finita una piccola scorta di lastre ORWO, lasciataci dal tecnico tedesco, abbiamo usato lastre AGFA con caratteristiche simili fino alla sospensione della produzione di tali lastre da parte della AGFA S.p.A. (Tab. 1).

Dopo numerose prove su altri tipi di lastre abbiamo individuato una lastra KODAK che dalle caratteristiche riportate nei listini corrispondeva al tipo da noi usato; purtroppo la KODAK ci rispondeva che non poteva fornircene una scatola per prova ma dovevamo ordinarne almeno dieci scatole per un importo superiore alle 400.000 lire.

Abbiamo fatto una premessa forse un po' troppo lunga ma riteniamo che i problemi strumentali sono complessi e vari e non limitati solo all'immediata utilizzazione nella ricerca scientifica; riteniamo inoltre che una più ampia circolazione di idee ed esperienze nel settore possa essere utile a tutti coloro che hanno problemi strumentali o che si accingono ad averne.

### **L'utilizzazione dell'analisi puntiforme mediante Laser nelle strutture sedimentarie e nelle paragenesi metallifere (Padalino, Violo)**

L'analisi puntiforme mediante Laser è stata da noi utilizzata essenzialmente per l'individuazione qualitativa di elementi, per lo più metalli, in particolari livelli e strutture di rocce sedimentarie e per la diagnosi di minerali per lo più di tipo solfuri e solfosali.

Nel primo caso l'analisi puntiforme è stata usata su centinaia di sezioni lucide di rocce provenienti da campioni di « dolomia rigata » del Cambriano inferiore della Sardegna meridionale.

Precedenti lavori (VIOLO, 1968; VIOLO e ZUFFARDI, 1971) avevano messo in risalto contenuti geochimici di Pb, Zn, Ba, alquanto elevati nei termini carbonatici della serie cambriana del Sulcis-Iglesiente, ma estremamente variabili.

Soprattutto le dolomie rigate mostrano concentrazioni geochimiche di metalli variabili in pochi centimetri, da 200 a 300 ppm di Zn fino a 1.000-1.100 ppm o addirittura a livelletti mineralizzati potenti pochi cm (GANDIN et al., 1973).

Per un corretto studio paleogeografico e paleoambientale si trattava in ultima analisi di vedere dove e in quali strutture sedimentarie fossero concentrati, sempre a livello geochimico, quei metalli che ritroviamo poi, interstratificati nella serie, in grossi giacimenti quali Funtana Perda, parte di Barega o in banchi di minor potenza ma suscettibili di qualche coltivazione (Peppixedda, Medau S. Giuliana etc.: cfr. GANDIN, PADALINO e VIOLO, 1974).

Abbiamo eseguito numerosi profili stratigrafici nelle « dolomie rigate » prelevando campioni che presentavano particolari strutture sedimentarie quali lamine, « algal-mats », « bird-eyes » etc.

Abbiamo lavorato in sezioni lucide per due motivi; sia perché in tal modo era possibile scorrere lunghe fettine di rocce senza grossi spostamenti degli elettrodi di carbonio, sia perché in tal modo sono riconoscibili al microscopio anche i minerali sui quali indirizzare il raggio Laser.

Queste analisi puntiformi, che abbiamo riportato in due precedenti lavori (GANDIN et al., 1973; GANDIN, PADALINO e VIOLO, 1974) ci hanno consentito alcune considerazioni paleogeografiche che riteniamo molto utili per l'interpretazione genetica delle mineralizzazioni basali del « metallifero » cambriano.

— Le dolomie più scure, micritiche, contengono più varietà di metalli di quelle chiare.

— Deboli ma continue presenze di Al e Si testimoniano un sia pur minimo apporto

di detriti argillosi anche in una tipica sedimentazione biostatica di tipo infracotidale.

- La presenza di Ba (e subordinatamente Sr) in livelletti ben individuati e in noduli di tipo diagenetico.

Va rilevato a questo proposito che le strutture tipo «bird-eyes» hanno mostrato qualche contenuto in K e Na e Pb. Questi dati confermano una volta di più l'evoluzione alcalina delle acque connate dei sedimenti e il comportamento tardo-diagenetico del Pb (AMSTUTZ et al., 1964), presente d'altronde anche nelle venette diagenetiche.

- Una larga varietà di metalli lungo le strutture stilolitiche. Queste suture sono veramente «trappole» lungo le quali metalli diversi quali Fe, Al, Ba, Ti, Pb, Zn, Cu, As, Ag, Co, Sn si concentrano in una sorta di «deposito residuale», connesso con le fenomenologie di dissoluzione che portano alla formazione delle stiloliti (AMSTUTZ e PARK, 1967; PARK e SCHOT, 1968).

TABELLA 1

*Caratteristiche strumentali operative*

MICROSCOPIO OTTICA DI JENA	ELETTRODI	LASER	SPETTROGRAFO PGS 2	LASTRE
Binoculare Ingrand. 50 x 400 x	Carbonio GMBH-RWO con le seguenti impurezze (in ppm) B 0,01 Mg 0,05 Ca 0,2 Si 0,5 Cu 0,08 Ti 0,5 Fe 0,2 V 0,2	Intensità 2,0 KV	Fenditura 0,02mm Reticolo 2000 - 6000 Å	ORWO - ASTRO ZU 2 9 x 24 AGFA-SCIENTIA 67 A 50

Da un punto di vista operativo va detto che le analisi puntiformi sono state ripetute sulle stesse strutture sedimentarie per più volte e che tutti i metalli individuati sono stati anche comparati con gli stessi elementi e sali puri. La tabella 1 riporta le condizioni strumentali di lavoro durante tali analisi puntiformi.

In ultima analisi, anche se i dati quantitativi avrebbero contribuito meglio alla individuazione delle leggi che governano la distribuzione geochimica dei metalli durante la sedimentazione e la diagenesi, possiamo ben rilevare come le analisi puntiformi mediante Laser rappresentino un contributo estremamente valido per l'esatta individuazione della distribuzione degli elementi minori all'interno dei sedimenti.

## L'utilizzazione del microanalizzatore spettrale LMA 1 nell'analisi puntiforme quantitativa: primi tentativi (Garbarino, Tocco)

Il microanalizzatore spettrale da noi impiegato è il modello LMA 1 della Zeiss di Jena (D.D.R.) equipaggiato di risonatore al Neodimio, privo di Q-switch, e di uno spettrografo a reticolo piano PGS 2 (MOENKE e MOENKE, 1968).

Per avere indicazioni preliminari sulle possibilità di applicazione in analisi quantitativa di tale apparecchiatura, sono stati esaminati alcuni minerali naturali ed anche campioni sintetici per riconoscere, innanzitutto, le righe analitiche suscettibili di essere impiegate nell'analisi stessa, per stabilire la riproducibilità degli annerimenti ed, eventualmente, riconoscere le righe analitiche soggette ad auto-assorbimento.

Data la scarsa disponibilità di lastre, lo studio della riproducibilità di annerimento e delle curve caratteristiche dell'emulsione per le lunghezze d'onda utilizzate è stato eseguito su limitate misure individuali mantenendo costanti le condizioni sperimentali.

Onde evitare effetti di intermittenza sull'emulsione fotografica è stato registrato un solo spettro per impatto.

Le curve caratteristiche sono state tracciate mediante l'impiego di un filtro a sei gradini 100-46-21-13-8-5%  $\tau_\lambda$  (trasmissione) a  $\approx 3.000 \text{ \AA}$  del quale è nota la variazione di trasmissione al variare della lunghezza d'onda.

La registrazione degli spettri è stata eseguita nelle condizioni operative riportate in Tabella 2.

TABELLA 2

Lampada Flash : tensione 1,9 KV; capacità 508 $\mu\text{F}$
Obiettivo a specchio 40 x / 0,50
Eccitazione trasversale : tensione 2,8 KV; capacità 2,5 $\mu\text{F}$ ; induttanza 125 $\mu\text{H}$
Elettrodi : carbone spettrale T1 $\phi$ 5 mm
Distanza fra gli elettrodi 0,8 mm
Distanza elettrodi/campione 1,0 mm
Spettrografo: PGS 2; larghezza fenditura 0,02 mm
Sviluppo : Agfa-Gevaert G 334 1:5; 18°C; 4'
Lastre fotografiche : Ilford 30 ; Orwo ZU 2
Densitometria: fotometro rapido GII (Zeiss Jena)

In Fig. 1 compaiono le curve caratteristiche delle righe Si I 2881,6 <sup>(1)</sup>, Al I 3092,7 registrate su lastra Ilford 30 da cristalli di Sanidino provenienti dall'Isola di S. Pietro; l'ascissa è il logF. (E = esposizione), l'ordinata la densità W (scala trasformata Seidel). Le caratteristiche tracciate mostrano la costanza del contrasto

(<sup>1</sup>) Tutte le lunghezze d'onda sono in  $\text{\AA}$ .

della lastra per l'intervallo di lunghezza d'onda considerato e confermano la possibilità di impiegare le righe analitiche citate per misure di rapporti di intensità (PINTA, 1962).

La deviazione percentuale rispetto alla media ottenuta su cinque misure individuali di annerimento sul passante 100 % del filtro a sei gradini è per Si I 2881,6 del 19 %; per Al I 3082,2 e Al I 3092,7 % di 37 % e 51 % rispettivamente. Questi scarti, per altro, relativamente grandi, sono imputabili tanto a fluttuazioni strumentali quanto a possibili variazioni composizionali del campione nei differenti punti analizzati. Considerando invece i rapporti di intensità Si I 2881,6 / Al I 3082, 2 e Si I 2881,6 / Al I 3092,7, ottenuti con il metodo delle curve caratteristiche, si hanno deviazioni percentuali più contenute, rispettivamente del 9 % e del 18 %. Ciò indica che migliori risultati possono essere ottenuti se si rapportano le intensità delle righe

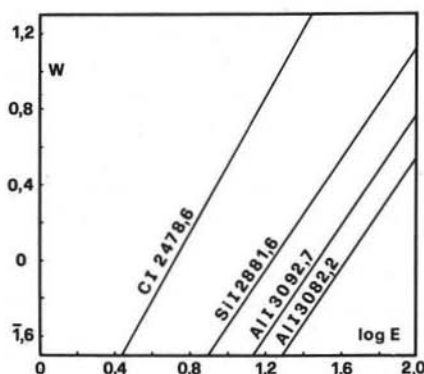


Fig. 1. — (Vedi testo).

degli elementi da determinare all'intensità di una riga di un elemento di riferimento (standard interno). Non sempre però, per la microanalisi spettrale quantitativa a raggio laser, è possibile disporre di un elemento siffatto se non nel caso in cui un principale costituente possa essere utilizzato quale elemento di riferimento, per es. nei metalli, nei solfuri come la galena, la blenda, la pirite, e nei carbonati quali la calcite ecc..

Considerando gli scarti degli annerimenti fotografici ottenuti, sembra che la possibilità di impiegare standard esterni sia limitata solo a qualche caso favorevole laddove la riproducibilità delle dimensioni dei crateri prodotti dal raggio Laser, in identiche condizioni sperimentali, sia abbastanza buona.

Nell'intenzione di ricercare la possibilità di impiegare qualche riga del Carbonio degli elettrodi quale standard esterno (MOENKE e MOENKE, 1968), è stata paragonata la riga C I 2478,6 alla riga del Silicio Si I 2881, 6. Dalla Fig. 1 si evince però che la lastra impiegata (Ilford 30) mostra, anche se piccola, una variazione di contrasto in questo intervallo di lunghezze d'onda, e, pertanto, secondo il metodo

delle curve caratteristiche da noi seguito, non è stato possibile considerare il rapporto di intensità fra le righe stesse. La riga Si I 2516,1, la più forte di un gruppo vicino a questo intorno, anche se abbastanza vicina a C I 2478,6 tanto da assicurare un contrasto costante dell'emulsione non ha dato tuttavia, sulla lastra Ilford 30, annerimenti tanto intensi da poter essere misurati con sufficiente accuratezza.

Migliori risultati si sono avuti impiegando le lastre Orwo ZU 2. In Fig. 2 compaiono le curve caratteristiche relative a tale lastra per le righe analitiche sopra citate. La variazione degli annerimenti, ottenuta su sette osservazioni distinte nelle stesse condizioni sperimentali, sul passante 100 % del filtro a sei gradini, si colloca, per Si I 2516,1, intorno a 24 % e, per C I 2478, 6, intorno a 6 %. La variazione del rapporto di intensità Si I 2516,1/C I 2478,6 si dimensiona invece intorno a 9 %.

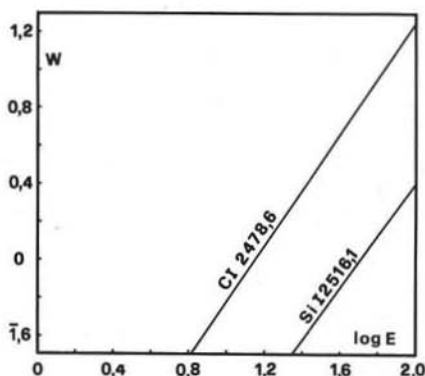


Fig. 2. — (Vedi testo).

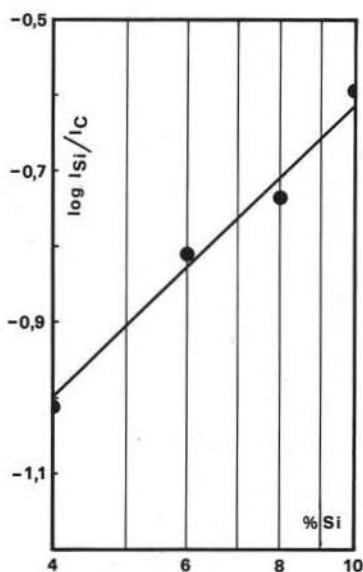


Fig. 3. — (Vedi testo).

I risultati ottenuti su campioni sintetici pressati, preparati con quarzo finemente macinato ( $\leq 5 \mu\text{m}$ ) e cellulosa, contenenti rispettivamente 4 %, 6 %, 8 % e 10 % in Si, sono illustrati in Fig. 3. È per altro da notare la buona riproducibilità del diametro dei crateri prodotti su campioni siffatti dall'impatto del raggio laser. Ciascun punto sperimentale della retta di calibratura è il risultato della media ottenuta da due osservazioni distinte.

Al fine di verificare la possibilità di impiegare quale standard interno di riferimento un elemento maggiore di un minerale per la determinazione di elementi minori, sono state eseguite, sempre con il metodo delle curve caratteristiche, misure di rapporto di intensità fra Magnesio e Calcio su di una faccia di sfaldatura di calcite su lastra Orwo ZU 2. Le righe analitiche impiegate sono: Ca II 3158,9,

Mg II 2795,5 e Mg II 2802,7. Queste due ultime hanno mostrato, tuttavia, auto-assorbimento specialmente la Mg II 2802,7, di modo che è stato considerato solamente il rapporto di intensità Mg II 2795,5 / Ca II 3158,9 eseguito su cinque osservazioni distinte con uno scarto relativo del 17 %. La deviazione relativa ottenuta sulla misura degli annerimenti delle due righe considerate ha dato, invece, per il Calcio 45 % e per il Magnesio 66 %.

Da quanto sin qui esposto risulta come la microanalisi quantitativa a raggio laser offre buone possibilità a patto che la precisione richiesta non debba soddisfare a esigenze estreme. Risultati sensibilmente migliori potranno essere ottenuti, senza dubbio, mediante l'impiego di laser controllato (MOENKE-BLANKENBURG et al., 1975). Certo, molto ancora rimane da investigare sia su quanto riguarda la ricerca delle condizioni sperimentali ottimali valide per i diversi problemi analitici sia su quanto attiene la ricognizione dei materiali fotografici disponibili; nonchè sull'impiego dei campioni standard più adeguati.

#### BIBLIOGRAFIA

- AMSTUTZ G. C., RAMDOHR P., EL BAZ F., PARK W. C. (1964) - *Diagenetic behaviour of sulfides*. Sedimentology and oregenesis, Elsevier, Amsterdam, 65, 90.
- AMSTUTZ G. C., PARK W. C. (1967) - *Stylolites of diagenetic age and their role in the interpretation of the southern Illinois fluorspar deposits*. Mineralium Deposita, 2, 44-53.
- GANDIN A., PADALINO G., TOCCO S., VIOLO M. (1973) - *Un esempio di deposizione stratiforme di barite nella dolomia rigata del Cambriano della Sardegna sud-occidentale*. Boll. Soc. Geol. It., 92, 329-234.
- GANDIN A., PADALINO G., VIOLO M. (1974) - *Correlation between sedimentation environment and ore-prospecting. Sedimentological and ore-genesis studies of Cambrian « arenarie » and « dolomie rigate » formations (Sardinia - Italy): deposition and concentration of barite in an evaporitic environment*. SIMP, XXX (1), 251-303.
- MOENKE H., MOENKE L. (1968) - *Einführung in die laser - mikro - emissions spektralanalyse*. Akademische verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig.
- MOENKE-BLANKENBURG L., MOENKE H., WIEGARD K., QUILLFELDT W., MOHR J., GRASSME W. (1975) - *LMA 10 - un nouveau microscope à laser pour micro-analyses spectrales d'Iena*. Revue d'Iena, 3, 107-110.
- PINTA M. (1962) - *Recherches et dosage des éléments traces*. Dunod, Paris.
- TAMBURRINI D., VIOLO M. (1965) - *Il giacimento a baritina di M.te Barega-M.te Arcau (Iglesiente - Sardegna)*. Ric. Scient., 35, 2, Rend. A., 814-848.
- VIOLO M. (1908) - *Primi dati della ripartizione di alcuni oligo-elementi nella serie cambrica dell'Iglesiente (Sardegna - Italia): Pb e Zn (nota preliminare)*. Res. Assoc. Min. Sarda, 8, 71-79.
- VIOLO M., ZUFFARDI P. (1971) - *Geochemical metal distributions in the Cambrian system of Sardinia, Italy and their paleogeographic Control*. Proc. IMA - IAGOD meeting, Japan, 160-162.