

FRANCO TONANI

La teoria delle probabilità in geochimica

In una precedente riunione della Società Mineralogica avevo comunicato alcune considerazioni sulla possibilità di applicare i metodi statistici all'interpretazione dei fenomeni geochimici. In particolare, la somiglianza di comportamento geochimico degli elementi appariva non soddisfacentemente definita nella letteratura, ed al contrario suscettibile di una traduzione numerica assai opportuna nel coefficiente di correlazione statistica.

In questo modo si guardava il lato formale della questione; adesso si possono esaminare più attentamente il suo significato fisico per ciò che concerne la natura dei fenomeni geochimici, ed il suo significato logico per ciò che concerne il metodo di calcolo.

Il primo passo da compiere in un approfondimento della questione è evidentemente quello consistente nel precisare ciò che è opportuno intendere per comportamento geochimico di un elemento. Ci si trova perciò nella necessità di riconsiderare qualche proposizione fondamentale della geochimica da questo duplice punto di vista.

Il substrato fisico dei fenomeni geochimici che qui interessano è costituito dalla distribuzione della materia fra le fasi che si separano nel sistema chimico terrestre. Allo stato attuale delle nostre conoscenze la regola delle fasi in primo luogo, e quindi la teoria delle soluzioni diluite, sono le leggi valide nel modo più generale possibile per questo ordine di fenomeni. Vedremo ora che anche senza altre specificazioni sulla natura fisica dei fenomeni e sulle leggi che li governano, questi principi generali della chimica permettono di dire qualcosa di sostanziale su ciò che si può intendere per comportamento geochimico di un elemento.

La validità della regola delle fasi contraddistingue i sistemi chimici in equilibrio. In queste condizioni le concentrazioni di ogni costituente in ogni fase sono costanti in tutte le parti (a rigore, isobare) del sistema in equilibrio; cioè i contenuti relativi di un

elemento nei diversi minerali sono costanti per le diverse parti di un sistema in equilibrio. Ma le abbondanze relative dei diversi minerali in ciascun campione sono direttamente accessibili all'osservazione: anzi esse sono la forma più cruda, ed insieme più quantitativa, dell'informazione petrografica disponibile per il campione. Quindi il comportamento geochimico degli elementi in un sistema in equilibrio è completamente definito dalla loro ripartizione tra le diverse fasi.

Se invece si considera un sistema non in equilibrio nulla di così generale può venir detto; le quantità degli elementi partecipanti all'equilibrio e la temperatura (e mediante quest'ultima la ripartizione tra le fasi, tra i minerali) dipendono dalla posizione del campione entro il sistema. Informazioni sulla posizione del campione entro il sistema, od altre riducibili a questo tipo, possono venir indicate come informazioni geologiche.

E' notevole che le informazioni geologiche sono del tutto irrilevanti per l'interpretazione del chimismo dei sistemi naturali in equilibrio (almeno finchè non si tiene conto dell'influenza della pressione) contrariamente a ciò che avviene per le informazioni petrografiche.

A questo punto diventano essenziali certe considerazioni sul significato logico dei metodi statistici per l'utilizzazione dei dati dell'esperienza. Il principio fondamentale è che l'idea di una probabilità nel senso comune della parola si trovi alla base di ogni ragionamento induttivo, cosicchè la teoria delle probabilità deve essere veramente considerata una teoria della logica induttiva. Essa è quindi qualcosa di distinto dalla matematica statistica, i cui metodi per chi si pone da questo punto di vista divengono uno strumento formale capace di fornire risultati, ai quali solo le proposizioni della teoria delle probabilità conferiscono valore conoscitivo.

Queste proposizioni nel nostro caso permettono di dimostrare che le informazioni petrografiche ed i dati sull'abbondanza degli elementi per un certo numero di campioni sono sufficienti per farsi un'opinione rigorosa sulla ripartizione, e sulla questione se i campioni appartengano o no ad un sistema in configurazione di equilibrio (complesso geochimico secondo Fersman). Per questo, beninteso, occorre ammettere che la pressione corrispondente all'equilibrio non presenti per i diversi campioni variazioni troppo

grandi, in modo che ci si possa affidare alla piccolezza della sua influenza sull'equilibrio nei sistemi condensati.

Inoltre una delle proposizioni fondamentali della teoria, il *principio di semplicità*, presenta considerevole interesse. Secondo tale principio la probabilità di essere valida, in assenza di informazioni particolari, è maggiore per una legge semplice che per una legge complicata; dove il grado di complicazione di una legge è misurato dal numero di parametri aggiustabili in essa contenuti (Jeffreys).

Si vede subito che siccome le leggi valide nell'ipotesi che i campioni appartengano ad un sistema in equilibrio sono più semplici, tale ipotesi deve sempre essere considerata per prima (il che non vuol dire affatto una accettazione definitiva, ma, come appare dai dettagli del calcolo, solo una preferenza *a priori*). Nei casi in cui tale ipotesi risulta insostenibile, ossia nel nostro caso quando essa non giustifica sufficientemente il chimismo dei campioni esaminati, questo potrà venire interpretato sulla scorta di informazioni di natura diversa come quelle geologiche.

Le regole generali del comportamento chimico e cristallografico si inseriscono con naturalezza nella geochimica mediante la legge di ripartizione nel caso dello stato di equilibrio. Nel caso opposto, e quindi subordinatamente nel senso di principio di semplicità, le informazioni geologiche, il cui insieme al contrario rappresenterà circostanze regionali, intervengono nell'interpretazione del comportamento geochimico degli elementi. Il problema delle relazioni di comportamento fra diversi elementi, che è distinto da quello ora in discussione del comportamento dei singoli elementi, può ammettere ad esempio nel secondo caso soluzioni più semplici.

La natura ed il significato per i naturalisti del principio di semplicità in relazione all'ordine di preferenza dei diversi criteri di interpretazione, si possono prospettare chiaramente osservando che a parità di variazioni accidentali la legge più semplice può venir stabilita in base ad un minor numero di osservazioni.

La conclusione fondamentale è che l'interpretazione dei dati dell'esperienza e quindi il calcolo si riducono per una parte sostanziale all'interpolazione di una legge lineare che legghi le quantità di un elemento alle quantità delle diverse fasi.

Il calcolo è stato eseguito sui risultati pubblicati da P. H. Lundegaerth per le rocce del Roslagen Centrale (Svezia), al

fine di verificare che esso conduce in qualche caso a risultati coerenti.

Il Lundegaerth ha dosato un gran numero di elementi in piccola quantità e di minerali in un vasto insieme di campioni, onde stabilire la successione di differenziazione delle rocce considerate in base al loro esame petrografico ed alla loro geochimica. Egli assume come fondamento delle proprie considerazioni le regole generali della geochimica sulle relazioni di comportamento di elementi isomorfeni. Infatti l'Autore non considera come variabili le concentrazioni di ciascun elemento riferite al campione, bensì quelle riferite alla somma delle concentrazioni degli ioni isomorfeni. Così ad esempio $\frac{\text{Li}}{\text{Mg}}$ oppure $\frac{\text{Ni}}{\text{Fe} + \text{Mg}}$.

Secondo le classiche vedute del Goldschmidt questi rapporti dovrebbero essere costanti nelle porzioni di un sistema in equilibrio fra di loro. Il Lundegaerth riporta allora questi quozienti, ossia le loro variazioni, in funzione di una variabile geologica; in questo metodo originale di rappresentazione egli rispetta quindi la successione logica richiesta dal principio di semplicità.

Partendo dagli stessi dati, conformemente alle considerazioni qui svolte, ho eseguito il calcolo di interpolazione suaccennato. Ho così trovato per la biotite dello gneiss un contenuto del $2,7 \times 10^{-4}$ V. L'incertezza (misurata mediante l'errore probabile) è $\pm 0,3 \times 10^{-4}$; essa comprende le variazioni non spiegate in questo modo e che superano quelle da attendersi per gli errori di misura.

La biotite risulta perciò il maggior distributore di vanadio in queste rocce, poichè l'anfibolo risulta non contenerne una quantità apprezzabile; per altri minerali come ad esempio la magnetite i dati non si prestano al calcolo, ma è noto dalla letteratura che il loro contenuto di vanadio è relativamente basso nei graniti. Invece altri elementi come litio, zinco, e probabilmente anche cobalto e nichel risultano più equamente distribuiti tra la biotite e l'anfibolo; l'incertezza della risposta per gli ultimi due è dovuta ad insufficienza di informazione sulle quantità di anfibolo.

Il vanadio delle rocce basiche è distribuito per una parte preponderante nei minerali pesanti (magnetite, ilmenite) e nei pirosseni, che ho raggruppato in una sola categoria causa la non grande abbondanza di dati. Siccome i contenuti di questi due

gruppi di minerali sono linearmente dipendenti, l'informazione portata dall'uno non può venire ben separata da quella portata dall'altro; i due minerali dovrebbero in un certo modo essere considerati come una sola variabile e la ripartizione *fra di essi* risulta estremamente incerta e di scarso valore. Comunque il minerale opaco ed il pirosseno conterrebbero in media rispettivamente il 36 ed il 27×10^{-4} di V. Questi dati non discordano in modo eccessivo da quelli trovati dal Lundegaerth per un singolo campione dei minerali separati, quando si tiene conto dei dati sperimentali sugli altri campioni non separati.

Qui importa notare questa sola circostanza: variazioni del rapporto $\frac{V}{Fe}$ considerato dal Lundegaerth possono dipendere da variazioni nella composizione mineralogica dei campioni (che invece è direttamente accessibile) pur appartenendo questi ultimi ad un sistema sensibilmente in equilibrio.

Il caso riportato costituisce un esempio: la magnetite del granito non contiene la parte principale del vanadio dosato, pur contenendo molto ferro, mentre ciò avviene per la biotite che contiene meno ferro; infine l'anfibolo che contiene ferro e magnesio come la biotite non contiene però vanadio. Nel gruppo di rocce basiche studiato, la magnetite può contenere molto vanadio come l'ilmenite, ed il pirosseno anche, mentre la biotite ne contiene in quantità certamente subordinate; la relazione lineare tra il vanadio ed i minerali che qui lo distribuiscono risulta soddisfacente, mentre il rapporto $\frac{V}{Fe}$ varia notevolmente.

Non intendo però qui andare oltre la conclusione che è possibile ottenere risultati coerenti per la soluzione del problema geochimico così impostato, nè di andare oltre l'affermazione che tale problema è fisicamente corretto. Infatti i dati del Lundegaerth, benchè vasti, presentano lacune quanto ad informazioni che invece riguardano il problema.

Ricorderò piuttosto altre circostanze caratteristiche della ripartizione così come la si ottiene mediante l'interpolazione di una legge lineare fra la concentrazione di un elemento e le abbondanze relative dei minerali. Avviene ad esempio che la ripartizione nelle fasi presenti in quantità assai piccole sfugge, in quanto ha uno scarso peso sulla distribuzione nel suo complesso; ed invece la

relazione trovata ha soprattutto valore d'insieme. In compenso non vi è alcun pericolo che impurezze di una fase *estranea* alterino il risultato per il minerale considerato. Infine, il problema è chiaramente limitato allo studio di una configurazione di equilibrio corrispondente alle informazioni petrografiche; fenomeni successivi, purchè non consistano in scambi di materia con l'esterno ed in fin dei conti ci lascino le informazioni petrografiche pertinenti allo stato di equilibrio considerato, possono venir trascurati in larga misura. Questo è il caso della definizione dei complessi geochimici.

Il risultato principale delle presenti considerazioni è l'influenza che le proposizioni della teoria delle probabilità mostrano di poter avere sulla posizione del problema, ed a questo proposito vorrei ricordare un passo della prefazione di H. Jeffreys alla sua "Teoria delle probabilità": "Il risultato più benefico che io posso sperare come conseguenza di questo lavoro è che sia prestata più attenzione alla precisa posizione delle alternative racchiuse nelle questioni sollevate. E' talvolta considerato un paradosso che la risposta dipenda non soltanto dalle osservazioni ma dalle questioni; ciò dovrebbe essere invece una banalità".

Per le scienze naturali è di interesse vedere quello che può ritenersi un altro aspetto della stessa cosa, cioè la scelta del materiale sperimentale capace di fornire una risposta alla questione sollevata. Le proposizioni della teoria delle probabilità si possono anche vedere come criteri per questa scelta.

Firenze, Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università. 1950.