

G. CAROBBI

L'ANALISI DELLE ROCCE NELLE RICERCHE GEOCHIMICHE

(*Riassunto*)

Nel centro di studio per la geochimica di Firenze sono da tempo in corso ricerche su rocce eruttive toscane e anche su alcuni tipi di rocce sedimentarie.

All'inizio di tali studi si è presentata la necessità di eseguire rapidamente un grande numero di analisi con la necessaria precisione ed i metodi ponderali, normalmente in uso in petrografia, non sono risultati idonei. Perciò è stato cercato di sostituirli con metodi volumetrici, colorimetrici, torbidimetrici o spettrofotometrici; i risultati sono in parte pubblicati, in parte in corso di perfezionamento; altri non saranno pubblicati perchè semplici modifiche di metodi noti.

L'A. dopo aver fatto rilevare che la sperimentazione è dovuta ai ricercatori del centro Dott. Tonani, Cocco, Garavelli, Cipriani e Coradossi accenna alle cause che obbligano ad eseguire un gran numero di analisi in serie ed in particolare alla necessità di un controllo della omogeneità statistica di ciascuna massa rocciosa per provare la sua provenienza da un unico tipo di magma; controllo che può essere eseguito coi diagrammi di frequenza dei vari elementi.

Oltre alle ragioni chimico-fisiche generali vi sono anche motivi secondari che obbligano il geochimico ad eseguire numerose analisi; per es. nelle dosature spettrografiche l'annerimento di una riga è influenzato oltre che dalla concentrazione del corrispondente elemento da dosare anche dalla composizione generale della roccia.

Dovendo eseguire un gran numero di analisi i metodi ponderali sono troppo lenti e anche non precisi. E' ben nota l'impresa di Fairbairn, Schlecht e Schairer: Un granito di Westerly (Rhode Island) e un diabase di Centreville (Virginia) in campioni assolutamente identici e omogenei furono analizzati da 35 laboratori nel mondo e un vetro sintetico di composizione granitica fu analizzato da 12 laboratori, 11 dei quali avevano analizzato anche il granito e il diabase.

Nell'analisi del granito e del diabase è risultato che l'errore rela-

tivo $E = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}}$ % (dove $s_{\bar{x}}$ è l'errore tipo e \bar{x} la media aritmetica dei risultati) varia inversamente alla concentrazione dell'elemento (0.1% per la silice e 10% per P_2O_5) e lo stesso la deviazione relativa o coefficiente di variazione $C = \frac{s}{\bar{x}}$ % (dove $s = \sqrt{s^2}$; $s^2 = \text{varianza} = \frac{\sum d^2}{n-1}$, $d = \text{deviazione dalla media}$, n numero delle determinazioni e \bar{x} media aritmetica dei valori analitici ottenuti).

Dunque specialmente i costituenti normali presenti in piccole quantità sono difficilmente dosabili esattamente con i metodi ponderali, metodi che sono poi anche eccessivamente lenti.

I maggiori difetti dei metodi ponderali normali derivano: 1) dal tempo necessario alla insolubilizzazione della silice; 2) dalla imperfetta separazione degli elementi del terzo gruppo; 3) dal lungo lavoro necessario per la determinazione degli alcali col metodo di Laurence Smith.

La silice, secondo gli studi di Pavelka e Tonani, può essere precipitata, nella soluzione alcalina acidificata, come silico-molibdato in presenza di piramidone e l'eccesso di piramidone titolato volumetricamente con permanganato.

Per la determinazione dell'alluminio Garavelli e Tonani hanno messo a punto un metodo nel quale si neutralizza l'alluminato sodico con HCl titolato fino a viraggio della fenolfaleina, cioè fino a avere in sospensione $Al(OH)_3$; poi si tratta con fluoruro sodico per complessare l'alluminio e si titolano con HCl N/10 gli ossidrili che vengono posti in libertà. E' così possibile titolare rapidamente l'alluminio anche su campioni di circa gr. 0.2 mentre la determinazione per differenza, finora in uso, era una delle principali cause di errore come fu rilevato da Fairbairn.

Nella soluzione acida del terzo gruppo o anche nella soluzione proveniente dall'attacco fluoridrico solforico della roccia è possibile, secondo un metodo messo a punto da Tonani, il dosaggio volumetrico e quindi rapidissimo del ferro e dell'alluminio. A pH 1.5 si titola il ferro col complessone III° (sale sodico dell'acido etilendiamminotetraacetico) usando come indicatore il solfocianuro o il tyron (sale disodico dell'acido pirocatechin 3-5 disolfonico) fino a scomparsa del colore. Nello stesso liquido a pH 2 si può complessare tutto l'alluminio, aggiungere un eccesso di complessone e titolare l'eccesso a pH 3.7 con nitrato di torio in presenza di alizarina; la prima goccia di torio in eccesso dà il rosso con l'alizarina. Però il titanio deve essere presente solo in tracce.

E' possibile anche a pH 3.5-4 titolare direttamente a 90° l'alluminio con complessone III° fino a decolorazione della lacca arancione Al-alizarina.

Anche il magnesio e il calcio possono essere dosati volumetricamente con i complessoni. Il calcio si precipita come ossalato dal solito filtrato del terzo gruppo, si scioglie in HCl dopo sommaria calcinazione e si titola col complessone III° in presenza di nero eriocromo T e del complesso di magnesio.

Il magnesio si precipita con ossina e si filtra. Si distrugge l'ossina, (è risultata preferibile la distruzione per via secca), si riprende con acido e si titola il magnesio con complessone terzo in presenza di nero di eriocromo T. La precipitazione con ossina è necessaria qualora il liquido provenga dalla fusione con carbonato sodico e contenga molti alcali e sali di ammonio. Nel caso della soluzione fluoridrico solforica è sufficiente precipitare il terzo gruppo e usare il filtrato.

La determinazione degli alcali è stato il maggiore problema da risolvere in questi tentativi di rendere più rapida l'analisi delle rocce senza perdere nella precisione.

Il metodo spettrografico già usato da Gottardi nell'Istituto di Firenze per la determinazione degli alcali in 20 campioni di granodiorite elbana allo scopo di accertare eventuali variazioni di composizione con la variazione della posizione geografica dei campioni (contatti con le rocce incassanti) è risultato molto meno preciso di quello ponderale (15% di errore assoluto contro il 5% del metodo ponderale).

Martelli, dell'ufficio geologico, lavorando sull'argomento nell'Istituto di Firenze aveva messo a punto la dosatura del potassio come perclorato (metodo Kallman) dopo attacco della roccia con acido fluoridrico e perclorico. Però la dosatura del sodio come perclorato in ambiente di alcool butilico non è risultata pratica.

Tutto sommato per gli alcali, per ottenere una determinazione rapida, è indispensabile ricorrere ai moderni metodi con spettrofotometro di fiamma.

Al normale spettrofotometro Lange, da usarsi naturalmente non col metodo diretto ma con quello differenziale ossia con riferimento alla radiazione emessa da una quantità costante di litio, sono stati aggiunti, nell'istituto fiorentino, da Cocco e Tonani, dei diaframmi in modo da ridurre il flusso luminoso proveniente dalla fiamma di 1/2, 1/3 o 1/4. Con questa modifica è possibile dosare anche alte percentuali di Na con una stessa quantità di litio nella soluzione in esame.

Inoltre allo spettrofotometro è stato aggiunto un interpolatore elettronico, espressamente costruito, che dà immediatamente la percentuale di alcali e consente di seguire eventuali fluttuazioni delle misure. E' stato accertato che il sodio non influisce sulla determinazione del potassio e viceversa. L'influenza del calcio è trascurabile. Anche l'acido solforico non influenza la determinazione quando è presente in quantità inferiori al 4% in volume.

Con questo metodo, che è riproducibile al massimo, Cocco ha fatto rapidamente e cioè in pochi giorni, durante le sue ricerche petrografiche e geochimiche sull'isola del Giglio, oltre 70 determinazioni di alcali.

Ecco alcuni dati ottenuti da Cocco sui limiti di errore e quindi sulla riproducibilità del metodo:

Per il Na:	\bar{x}	s^2	s	$s_{\bar{x}}$	C	E
campione 3 _i (12 determinazioni)	2.53±0.01	0.001636	0.04	0.0116	1.58%	0.46%
campione 1 _i (14 determinazioni)	2.55±0.01	0.001285	0.04	0.0096	1.41%	0.38%
Per il K:						
campione 3 _i (10 determinazioni)	4.01±0.01	0.001788	0.04	0.0133	1.05%	0.33%
campione 2 _i (7 determinazioni)	4.90±0.03	0.006383	0.08	0.0302	1.63%	0.62%

Nella tabella \bar{x} è la media aritmetica dei risultati; $s^2 = \frac{\sum d^2}{n-1}$ è la varianza (d = deviazione dalla media delle singole determinazioni e n = numero delle determinazioni); $s = \sqrt{s^2}$ è l'errore quadratico medio empirico (deviazione tipo); $s_{\bar{x}}$ l'errore tipo; $C = \frac{s}{\bar{x}}$ % è la deviazione relativa o coefficiente di variazione ed $E = \frac{s_{\bar{x}}}{\bar{x}}$ % è l'errore relativo.

L'errore relativo è quindi dell'ordine di grandezza di quello trovato da Fairbairn e collaboratori per le determinazioni ponderali sui costituenti normali ed è comunque molto inferiore a quello trovato per il fosforo.

Per il dosaggio del boro gli operatori sono sempre ricorsi a metodi spettrografici volatilizzandolo con alcool metilico da un elettrodo cavo

di rame con arco interrotto oppure con elettrodo di rame ed arco interrotto senza alcool.

Per la determinazione delle piccole quantità di fluoro sempre presenti nelle rocce Tonani ha messo a punto una variante torbidimetrica del metodo di Willard e Winter. Questi autori precipitavano il fluoro in soluzione idroalcolica con nitrato di torio; il punto finale della reazione era determinato con la ricomparsa del colore rosso della lacca Zr-alizarina decolorata dal fluoro. Per quantità superiori a gr. 0.005 per litro il fluoro può essere determinato con nitrato di torio senza indicatore ma con misure fotoelettriche di torbidità relativa fatte a intervalli regolari di tempo e ciò perchè l'eccesso di torio distrugge la torbidità ridisciogliendo il ThF_4 e si ha un massimo di intorbidamento al punto equivalente. Per il dosaggio di tracce è preferibile ricorrere alla alizarina.

Un altro problema importante è quello della determinazione dell'acqua nei minerali e nelle rocce con metodi rapidi e esatti. Il vecchio metodo di Penfield non è molto esatto. Cipriani sta mettendo a punto la determinazione dell'acqua a mezzo di un acquametro: si disidrata il campione in forno elettrico con tubo di quarzo e l'acqua viene fatta assorbire da alcool metilico e quindi titolata con il reattivo di Karl Fischer (iodio in alcool metilico e anidride solforosa in piridina) determinando il punto finale della reazione per via potenziometrica.

Firenze - Istituto di mineralogia, petrografia e geochimica. Centro di studio per la geochimica del CNR. Ottobre 1955.