

E. CERRAI<sup>(1)</sup>, R. DUGNANI LONATI<sup>(1)</sup>, F. GAZZARRINI<sup>(2)</sup> e E. TONGIORGI<sup>(3)</sup>

IL METODO IONIO/URANIO  
PER LA DETERMINAZIONE DELL'ETA'  
DI MINERALI VULCANICI RECENTI

Nella determinazione di età di campioni geologici, tra il campo di applicazione del  $C^{14}$  (da 0 a 40.000 anni ca.) e quello degli isotopi radioattivi a vita media molto lunga, trovano posto i metodi basati sul disequilibrio radioattivo, che consentono di determinare età fino a 250.000 anni.

I campioni che possono essere utilizzati per questo tipo di determinazioni sono quelli in cui, al momento della formazione, un processo naturale ha determinato una rottura dell'equilibrio radioattivo nelle due famiglie dell'uranio.

Tra questi processi il più diffuso è il dilavamento delle rocce in superficie che è il punto di partenza di una serie di processi sedimentari il cui ultimo termine è la deposizione dei sedimenti oceanici. Questi hanno offerto fino ad ora il più importante materiale per le determinazioni di età con i metodi del disequilibrio radioattivo.

L'interesse della ricerca nello studio del quaternario è dato principalmente dal fatto che nei sedimenti oceanici si può trovare la testimonianza delle variazioni di temperatura degli oceani registrate in modo continuo. Fino ad oggi si sono incontrate notevoli difficoltà a correlare i dati relativi ai sedimenti oceanici profondi con quelli ottenuti dallo studio degli ambienti litorale e continentale. L'Italia centrale offre a questo proposito una condizione particolarmente favorevole. Il vulcanismo quaternario ha infatti fornito una notevole quantità di prodotti eruttivi in cui in molti casi sono evidenti le relazioni cronologiche con i sedimenti marini o continentali in cui sono inglobati resti di piante o di animali fossili per mezzo dei quali è possibile ricostruire le variazioni climatiche avvenute nelle diverse fasi del quaternario.

---

(<sup>1</sup>) Laboratori CISE - Segrate (Milano).

(<sup>2</sup>) Istituto Donegani (Novara) [già (<sup>1</sup>)].

(<sup>3</sup>) Laboratorio di Geologia Nucleare (Pisa).

E' noto che i materiali vulcanici recenti non sono in equilibrio radioattivo ed è anche naturale pensare che, nel momento di formazione di alcuni minerali, particolari componenti delle famiglie radioattive dell'uranio abbiano avuto diverse probabilità di essere inclusi nel reticolo cristallino.

Questa ricerca si propone di iniziare un ciclo di misure su materiali vulcanici, ed ha principalmente lo scopo:

- 1 - di verificare lo stato di disequilibrio di alcuni minerali;
- 2 - di mettere a punto una tecnica che permetta di misurare il grado di disequilibrio;
- 3 - di verificare la possibilità di utilizzare i minerali stessi per una determinazione di età.

Il principio su cui si basa il metodo del disequilibrio può essere così riassunto.

In una famiglia radioattiva in cui un nuclide  $a$  decade con costante di decadimento  $\lambda_a$  in un nuclide radioattivo  $b$  con costante di decadimento  $\lambda_b$ , se  $\lambda_a \ll \lambda_b$ , l'attività di quest'ultimo aumenta nel tempo secondo una legge esponenziale governata dalla costante di decadimento  $\lambda_b$  fino a raggiungere la situazione di equilibrio in cui:

$$\frac{B \lambda_b}{A \lambda_a} = 1$$

dove A e B indicano il numero di atomi presenti di ciascuno dei nuclidi.

Se il tempo di dimezzamento di  $b$  ( $T_b$ ) è molto minore di quello di  $a$ , e se il tempo trascorso dall'istante  $t = 0$  è ancora confrontabile con  $T_b$ , il rapporto sopra indicato è diverso da 1 e dal suo valore si può risalire al tempo  $t$  in base all'equazione:

$$B \cdot \lambda_b / A \cdot \lambda_a = 1 - e^{-\lambda_b t} \quad (1)$$

Questo fatto si presta a determinazioni di età fino a 120-250 mila anni quando si consideri rispettivamente:

$a$	$b$	$T_b$ (anni)
$U^{235}$	$Pa^{231}$	34.000
$U^{238}$	$Th^{230}$ (Ionio)	80.000

Il tenore di  $\text{Th}^{230}$  o di  $\text{Pa}^{231}$  può venire determinato sia direttamente sia attraverso i discendenti delle due serie radioattive in equilibrio rispettivamente con l'uno o con l'altro nuclide.

I metodi che sono stati proposti variano con il materiale studiato e con la precisione che si desidera raggiungere (4, 7, 8, 10, 12, 13).

Il metodo da noi adottato per i minerali vulcanici si basa sulla determinazione dell'uranio per via chimica e del  $\text{Th}^{230}$  (Io) per spettrometria  $\alpha$ . Questo metodo per dare risultati sufficientemente precisi, presuppone la separazione chimica del torio dall'uranio e dagli altri discendenti  $\alpha$ -emittenti delle tre famiglie radioattive.

Ciò perchè in uno spettro  $\alpha$  è difficilmente separabile in modo quantitativo la riga di 4,68 MeV da quelle di 4,76 MeV dell' $\text{U}^{234}$  e di 4,78 MeV del  $\text{Ra}^{226}$ .

Nella separazione chimica lo ionio segue il torio che non ha righe  $\alpha$  interferenti.

### Determinazione dell' U, Th e Io nello zirconio e nell'ilmenite

Le varie operazioni necessarie alla determinazione dell'attività relativa dell'uranio e dello ionio contenuti in un minerale, si possono così elencare:

- a) attacco del minerale;
- b) separazione dell'uranio dagli altri elementi e sua determinazione quantitativa;
- c) separazione *del torio* (tutti gli isotopi presenti) dagli altri elementi, sua deposizione elettrolitica su disco di acciaio inossidabile;
- d) spettrometria  $\alpha$  dello strato sottile di torio e determinazione dell'attività del  $\text{Th}^{230}$  (ionio).

E' noto che i minerali di zirconio e di titanio sono fra i minerali più difficilmente attaccabili. Nella tabella I sono confrontati i principali metodi di attacco dei due minerali in esame da noi sperimentati. Le prove sono state effettuate in doppio usando una soluzione proveniente dagli attacchi del minerale e soluzioni simulanti i minerali contenenti quantità note di uranio e torio. Inoltre il torio e lo zirconio sono stati tracciati con  $\text{Th}^{234}$  e  $\text{Zr}^{95}$ , in modo da poterne seguire il comportamento durante i vari stadi della separazione con misure di radioattività.

TABLELLA I

Attacco dei minerali

	Zircone	Ilmenite
1 $\text{HNO}_3$ —HF - Prolungata ebollizione in capsula di platino (6).	Rimane un residuo per ambedue i minerali.	
2 $\text{H}_2\text{SO}_4$ —acqua regia—HF - Prolungata ebollizione in capsula di teflon (18).	Idem.	Idem.
3 $\text{NaF}$ — $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ - Fusione in crogiuolo di platino (18).	Ripreso con acidi resta un residuo insolubile.	Ripreso con $\text{H}_2\text{SO}_4$ diluito l'attacco è completo scaldando all'ebollizione.
4 $\text{NaKCO}_3$ - Fusione in crogiuolo di platino (1, 5).	Idem.	Rimane un residuo in tutti gli acidi minerali.
5 $\text{Na}_2\text{O}_2$ - Fusione in crogiuolo di platino (18).	Ripreso con acidi minerali si ottiene una soluzione completa del minerale. Viene tuttavia parzialmente attaccato il crogiuolo di platino.	Non è stato sperimentato.
6 $\text{NaOH}$ — $\text{NaNO}_2$ - Fusione in crogiuolo di nichel (18).	Gli idrossidi ottenuti sono facilmente solubili in acidi minerali per prolungata ebollizione.	Rimane un residuo in tutti gli acidi minerali.

TABELLA II

## Separazione dell'uranio e del torio

	Zirconio	Titanio
1 Resine anioniche (2) in forma Cl; Minerali in HCl 8M.	Le soluzioni cloridriche 8M vengono fatte passare ad 1 cm <sup>3</sup> /min su colonne di vetro di Ø 13 mm contenenti 5-6 cm <sup>3</sup> di Dowex 1x2.	L'U e Zr devono essere eluiti entrambi e separati altrimenti; il metodo non è pertanto consigliabile.
2 Tri-n-ottilammina (18) in soluzione benzolica al 10%. Minerali in HCl 8M.	Le due soluzioni vengono sbattute in imbuto separatore per 10'. U e Zr e Fe sono estratti.	Valgono le stesse osservazioni fatte per la procedura 1. Inoltre le separazioni liquido-liquido sono difficoltose per la formazione di schiume.
3 Precipitazione con ossalato (17) ammonico. Zirconio in HCl diluito.	L'uranio ridotto a tetraivalente con Zn metallico è precipitato insieme col torio con ossalato ammonico. Lo zirconio complessato, non precipita.	Separazioni soddisfacenti ma richiedono troppe manipolazioni.
4 Precipitazione del torio (18) con NaOH in presenza di H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . Zirconio in HNO <sub>3</sub> diluito	La precipitazione viene effettuata a freddo. (A caldo decomporrebbe l'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ). Zr ed U restano in soluzione.	Il metodo è troppo laborioso.
5 Estrazione dello zirconio (14) con il tetratrilfluoroacetone. Zirconio in HCl 6M.	Le due soluzioni vengono sbattute per 10' in imbuto separatore. Lo Zr viene estratto e separato così dall'U e Th.	Il metodo richiede una quantità troppo elevata di estrante e eccessive manipolazioni.
6 Resine anioniche, o cellulosa (15, 17) trattata con tri-n-ottilammina (TOAC) in forma NO <sub>3</sub> . Minerali in soluzioni saturate NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .	Le soluzioni dei minerali sono passate come in 1. Il Th a qualunque acidità e l'U solo se la acidità è 0,1N, sono assorbiti; tutti gli altri eluiti.	Si ottengono ottime separazioni.

I metodi 3-4-5 non sono stati sperimentati in quanto il titanio non forma complessi solubili né con ossalati né con NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e non viene estratto con TTA.

Poiché è impossibile ottenere una soluzione dell'almenite a bassa acidità si ottengono ottimi risultati solo per il Th.

In base ai risultati delle prove preliminari sopra esposti, dopo aver macinato i minerali in mortaio di agata fino a polvere setacciabile a 240 mesh, sono stati adottati i seguenti procedimenti:

#### ZIRCONI

1. - *Attacco*: 1 g di polvere di minerale a cui è stato aggiunto  $\text{Th}^{234}$  come tracciante del torio, è fuso con 10 g di NaOH in crogiuolo di nichel. Si tiene per 1 ora a  $650^\circ\text{C}$  circa aggiungendo a piccole porzioni 1 g di  $\text{NaNO}_3$  ed agitando continuamente. Dopo raffreddamento, la massa stemperata con acqua a caldo è trasferita quantitativamente in tubo da centrifuga da  $100\text{ cm}^3$ . Si centrifuga, si lava il precipitato con NaOH diluito, eliminando ogni volta i liquidi di lavaggio. Il precipitato viene solubilizzato per ebollizione con  $\text{HNO}_3$ ; a soluzione ottenuta viene portata 0,1M in  $\text{HNO}_3$  e saturata con  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
2. - *Separazione*: la soluzione è passata ad  $1\text{ cm}^3/\text{minuto}$  attraverso ad una colonna ( $\varnothing 13\text{ mm}$ ) contenente 6-8  $\text{cm}^3$  di cellulosa con triottilammina (TOAC) oppure 8-10  $\text{cm}^3$  di resina anionica Dowex 1 x 2. Uranio e torio sono fissati, mentre lo zirconio rimane quasi completamente in soluzione. L'eluizione dello zirconio rimasto nella colonna viene completata con 50-70  $\text{cm}^3$  di una soluzione satura di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con acidità nitrica 0,1M.
3. - L'eluizione dell'uranio dalla colonna avviene in modo selettivo con 60-70  $\text{cm}^3$  di  $\text{HNO}_3$  6M nel caso della TOAC e 6,5M nel caso della resina.
4. - L'eluizione del torio dalla colonna è effettuata con 80-100  $\text{cm}^3$  di HCl 7-8 M. L'assorbimento e l'eluizione del torio, che è tracciato con  $\text{Th}^{234}$ , vengono seguiti effettuando conteggi  $\beta$  nelle varie fasi.

#### ILMENITE

1. - *Attacco*: 1 g di minerale, a cui è stato aggiunto  $\text{Th}^{234}$  come tracciante del torio, viene fuso per circa 1 ora con 5 g di  $\text{KHSO}_4$  in recipiente di platino. Durante la fusione si aggiungono a piccole porzioni e con cautela 1 g di  $\text{KNO}_3$  per ossidare il ferro e 0,5 g di KF per eliminare la silice eventualmente presente. Quindi si scacciano i fluoruri scaldando il fuso a fumi bianchi di  $\text{SO}_3$  e si lascia raffreddare. Riprendendo con HCl e scaldando all'ebulli-

zione si ottiene una soluzione limpida da cui si eliminano i solfati precipitando il ferro e gli altri elementi pesanti, con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , centrifugando e ridisciogliendo in  $\text{HCl}$  concentrato.

2. - *La separazione dell'U e del Fe dal Ti e Th* viene effettuata facendo passare ad  $1 \text{ cm}^3/\text{minuto}$  la soluzione fortemente cloridrica (circa 7-8 M) del minerale attraverso una colonna di  $\varnothing 13 \text{ mm}$  contenente 5 o 6  $\text{cm}^3$  di resina Dowex 1x2. L'uranio e il ferro vengono assorbiti. L'eluizione del torio e del titanio viene completata lavando la resina con  $\text{HCl}$  7M (circa  $50 \text{ cm}^3$ ) fino a quando non è più visibile la reazione caratteristica del titanio con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (prova alla tocca) e l'eluente non contiene più  $\text{Th}^{234}$  (controllo radiometrico).
3. - *L'eluizione dell'uranio* viene effettuata con  $\text{HClO}_4$  0,1M, dopo aver eliminato il ferro assorbito sulla resina con una soluzione acquosa satura di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .
4. - *Per la separazione del torio dal titanio*, la soluzione cloridrica dei due elementi derivante dal passaggio 3 viene trasformata in nitrica precipitando varie volte torio e titanio con  $\text{NH}_4\text{OH}$  e risolubilizzando a freddo con  $\text{NH}_4\text{OH}$  conc. (a caldo si formano nitrati basici di titanio insolubili). Eliminati i cloruri, la soluzione nitrica viene saturata di  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  e fatta passare su una colonna contenente 6-7  $\text{cm}^3$  di Dowex 1x2 in forma  $\text{NO}_3^-$ . Il torio viene assorbito. L'eluizione del titanio è completata lavando la resina con una soluzione di nitrato ammonico con acidità libera 4M fino a scomparsa della reazione con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
5. - *L'eluizione del torio* è effettuata facendo passare acqua distillata in modo da rimuovere il nitrato ammonico e quindi  $\text{HCl}$  8M ( $50-60 \text{ cm}^3$ ) fino al ricupero quantitativo dell'elemento (controllo radiometrico).

Le soluzioni di uranio e torio così ottenute vengono evaporate a secchezza; si aggiungono pochi  $\text{cm}^3$  di  $\text{HClO}_4$  conc. per eliminare le sostanze organiche provenienti dalla resina facendo poi evaporare nuovamente a secchezza.

Per la determinazione dell'uranio, il residuo viene ripreso con  $\text{HCl}$  e solfocianuro ammonico se si usa il metodo colorimetrico con  $\text{HCl}$  e acido ascorbico se si usa il metodo polarografico (20): le misure sono state fatte rispettivamente con spettrofotometro Beckman

DU e con polarografo oscillografico mod. K 1000 della Southern Instruments. I risultati vengono espressi in disintegrazioni al minuto, dovute all' $U^{238}$ , tenendo conto dell'attività specifica e della composizione isotopica dell'uranio naturale (1 mg U = 734,6 dpm dovuti all' $U^{238}$ ).

La determinazione del torio e dell'ionio ( $Th^{230}$ ) viene effettuata mediante spettrometria  $\alpha$ , ma il primo può essere determinato anche per via colorimetrica su una frazione del residuo che, in questo caso, viene ripresa con thoron e acido perclorico per i campioni di ilmenite e con thoron, HCl e  $H_2O_2$  per i campioni di zirconio (16).

Il residuo destinato alla spettrometria  $\alpha$  è invece ripreso con circa 100 cm<sup>3</sup> di una soluzione di ossalato ammonico 14 g/l. Da tale soluzione, usando l'apparecchiatura mostrata in fig. 1 a, con la cella elettrolitica riportata in fig. 1 b, il torio viene depositato (19) a 80°C su

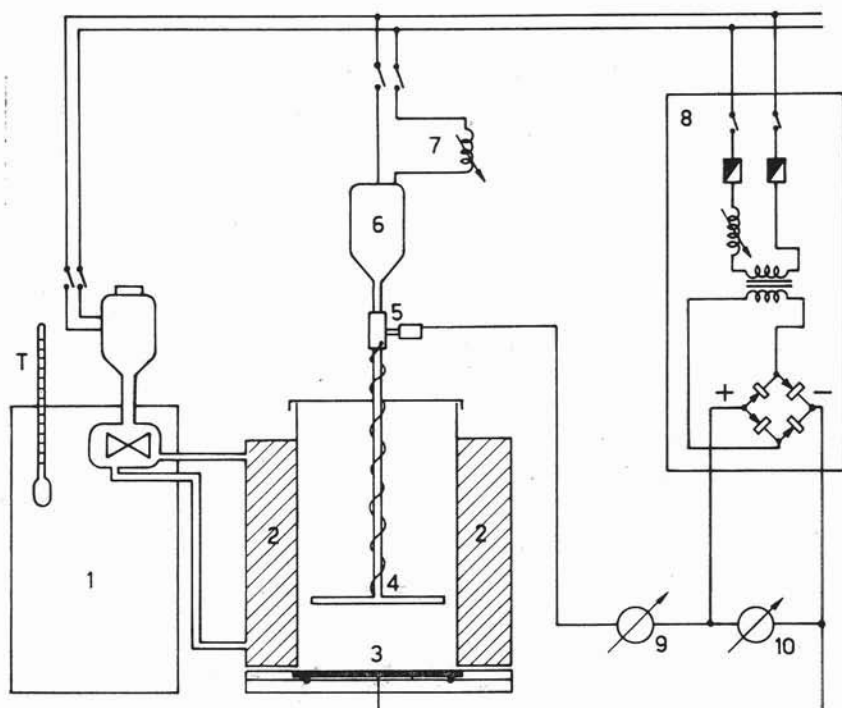


Fig. 1 a. — Schema dell'apparecchiatura: 1. Ultratermostato. - 2. Camicia riscaldante. - 3. Catodo. - 4. Anodo rotante di platino. - 5. Contatto strisciante. - 6. Motorino. - 7. Variac. - 8. Gruppo raddrizzatore. - 9. Amperometro. - 10. Voltmetro. - T. Termometro.



dischi di acciaio inossidabile 18/8 previamente sgrassati con cloruro stannoso e miscela cromica facendo passare 6 A per un'ora e mezza mantenendo la tensione a ca. 15-18 V.

Essendo il torio tracciato con  $\text{Th}^{234}$ , la resa di deposizione può essere calcolata mediante conteggi  $\beta$  eseguiti prima e dopo l'elettrolisi. Gli strati ottenuti, dopo essere stati scaldati a  $400^\circ\text{C}$  per 20' per eliminare qualsiasi residuo di ossalato, vengono esaminati alla camera di ionizzazione (a riempimento di argon con il 2% di azoto) collegata all'analizzatore di impulsi pluricanale (11). Si ottiene così lo spettro energetico delle particelle  $\alpha$ , che data la uniformità e la sottigliezza degli strati, risulta ben definito con una risoluzione compresa fra il 2 e il 2,5%. Il  $\text{Th}^{230}$  ed il  $\text{Th}^{228}$  possono così essere determinati rispettivamente a 4,68 - 4,61 MeV e a 3,98 MeV.

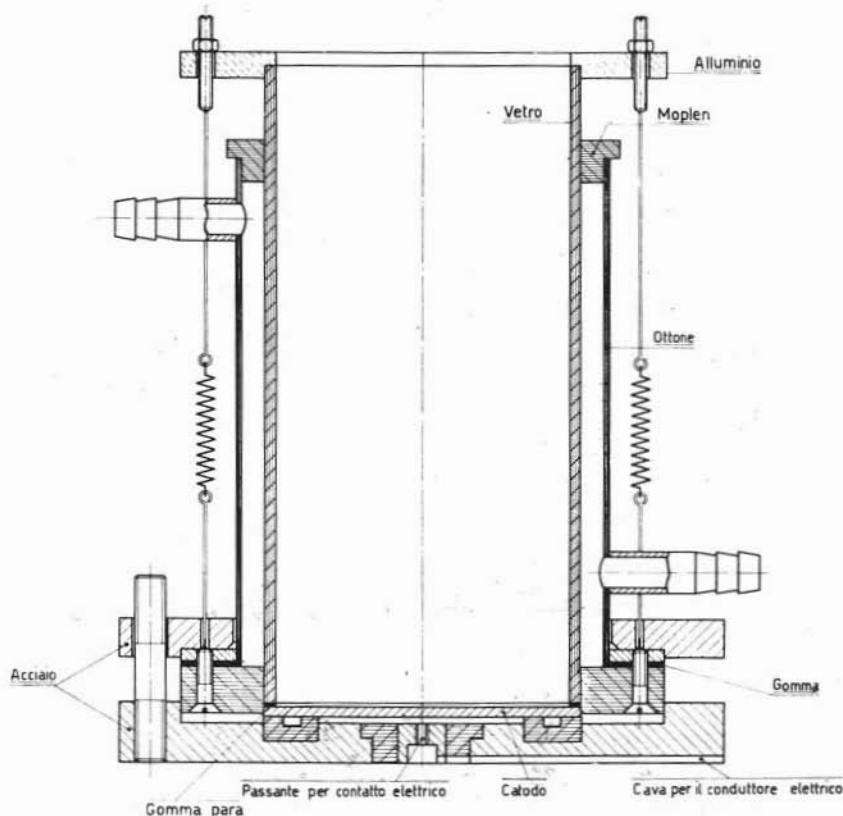


Fig. 1 b. — Cella elettrolitica usata per la deposizione del torio.

Per la determinazione dello ione è necessario verificare che la separazione del Th dal Ra e dall'U sia stata quantitativa, in modo da escludere qualsiasi contributo dell' $U^{234}$  e del  $Ra^{226}$ .

L'eventuale presenza dell'uranio potrebbe essere messa in evidenza dalla riga dell' $U^{238}$  a 4,18 MeV e la presenza del Ra dalla riga del  $Ra^{224}$  a 5,66 MeV. Quest'ultimo, avendo una vita media di 3,64 giorni, torna all'equilibrio in circa 15 giorni, per cui il controllo è possibile solo se lo spettro è stato ottenuto da strati di torio appena depositati.

L'errore del procedimento è stato valutato sulla base di determinazioni indipendenti sin dall'attacco del campione (20 per un campione di zircone, 10 per un campione di ilmenite). Esso è risultato dall'1 al 3% per la determinazione dell'U, dal 2 al 3% per la determinazione del torio e dello ione, a seconda della concentrazione che essi hanno nei minerali.

Nella determinazione dell'età di un minerale in base al rapporto di attività dello ione e dell'uranio, un ulteriore errore è introdotto dal fatto che una parte dell'attività dello ione può essere dovuta alla quantità non ancora decaduta di questo nuclide entrato a far parte del minerale insieme col torio al momento della sua formazione. L'errore, sempre in eccesso, è evidentemente tanto maggiore quanto minore è il rapporto U/Th e quanto minore è l'età del minerale.

Se però si considerano due minerali della stessa roccia avremo per le attività dell'ione espresse in disintegrazioni al minuto per grammo di minerale, rispettivamente  $A_{I_0}$  ed  $A'_{I_0}$ :

$$A_{I_0} = \lambda_{I_0} N_{I_0} e^{-\lambda_{I_0} t} + N_{38} \lambda_{38} \frac{T_{38}}{T_{38} - T_{I_0}} \left( 1 - e^{-\frac{T_{38} - T_{I_0}}{T_{38}} \lambda_{I_0} t} \right)$$

ed analogamente

$$A'_{I_0} = \lambda_{I_0} N'_{I_0} e^{-\lambda_{I_0} t} + N'_{38} \lambda_{38} \frac{T_{38}}{T_{38} - T_{I_0}} \left( 1 - e^{-\frac{T_{38} - T_{I_0}}{T_{38}} \lambda_{I_0} t} \right)$$

dove i simboli hanno il solito significato, l'indice  $I_0$  si riferisce allo ione ed il 38 all' $U^{238}$ .

Il rapporto  $\frac{T_{38}}{T_{38} - T_{I_0}}$  può essere considerato uguale ad 1 e d'altra parte, supponendo i due minerali originati dallo stesso magma, si può assumere per ambedue che all'origine il rapporto  $\eta$  fra il nu-

numero di atomi di ionio e quelli di  $\text{Th}^{232}$  sia il medesimo. Ponendo

$$\eta = \left( \frac{N_{\text{I}o}}{N_{32}} \right)_{t=0}$$

Le due precedenti equazioni diventano:

$$A_{\text{I}o} = \lambda_{\text{I}o} \eta N_{32} \cdot e^{-\lambda_{\text{I}o} t} + N_{38} \lambda_{38} (1 - e^{-\lambda_{\text{I}o} t})$$

$$A'_{\text{I}o} = \lambda_{\text{I}o} \eta N'_{32} \cdot e^{-\lambda_{\text{I}o} t} + N'_{38} \lambda_{38} (1 - e^{-\lambda_{\text{I}o} t})$$

L'attività dell' $\text{U}^{238}$  al tempo  $t=0$  ( $N_{38} \lambda_{38}$ ) si può considerare uguale all'attività attuale di questo isotopo ( $A_{38}$ ) e i valori  $N_{32}$  ed  $N'_{32}$  si possono considerare uguali a  $A_{32}/\lambda_{32}$  e  $A'_{32}/\lambda_{32}$  per cui:

$$A_{\text{I}o} = \frac{\lambda_{\text{I}o}}{\lambda_{32}} \eta A_{32} e^{-\lambda_{\text{I}o} t} + A_{38} (1 - e^{-\lambda_{\text{I}o} t})$$

$$A'_{\text{I}o} = \frac{\lambda_{\text{I}o}}{\lambda_{32}} \eta A'_{32} e^{-\lambda_{\text{I}o} t} + A'_{38} (1 - e^{-\lambda_{\text{I}o} t})$$

che consente di calcolare l'età  $t$  della roccia ed il rapporto  $\eta$  da cui si può risalire al rapporto  $\text{Th}/\text{U}$  nel magma, nell'ipotesi molto plausibile che nel magma che ha dato origine ai minerali, l'uranio sia in equilibrio radioattivo.

### **Il rapporto ionio/uranio nello zirconio e nell'ilmenite nel concentrato pesante della spiaggia di Nettuno**

I metodi sopra descritti sono stati applicati allo studio di due minerali estratti dalla sabbia della spiaggia a sud di Nettuno. Questa rappresenta un concentrato naturale di minerali pesanti provenienti dal disfacimento di tufi vulcanici. E' possibile che si tratti dei tufi esistenti in una vasta zona retrostante alla spiaggia e che sono sfruttati in una cava situata in località Valle Carnevale. Ma non è da escludere che le sabbie stesse provengano da altri tufi posti anche a notevole distanza.

Per una ricerca destinata più alla messa a punto di un metodo che alla determinazione esatta di un'età geologica, si è preferito lavorare, anzichè direttamente sui minerali estratti da un tufo, su quelli ricavati dal concentrato naturale della spiaggia.

Questo offre il vantaggio di poter fornire campioni molto abbondanti: è stato così possibile eseguire ripetute prove, sia per spe-

rimentare le diverse tecniche di preparazione, sia per il controllo dei risultati.

Nelle figg. 2-3, sono riportati due prototipi degli spettri  $\alpha$  del torio dei due minerali, effettuati subito dopo l'elettrolisi, nelle figure 4-5 quelli ottenuti dopo qualche giorno dalla deposizione.

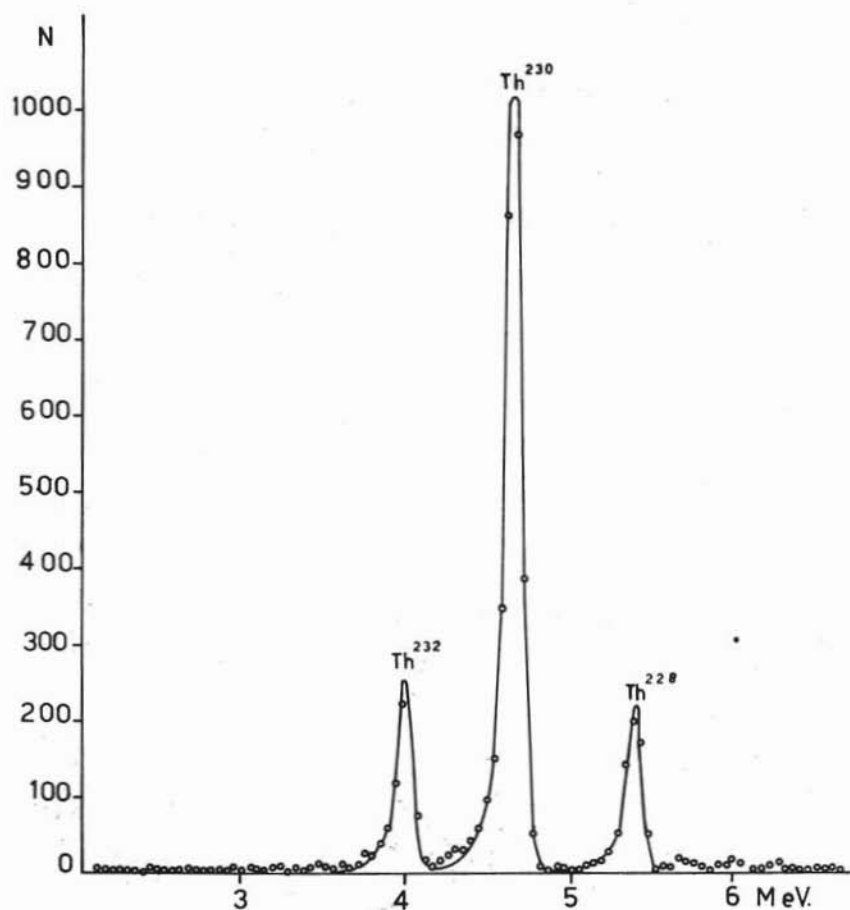
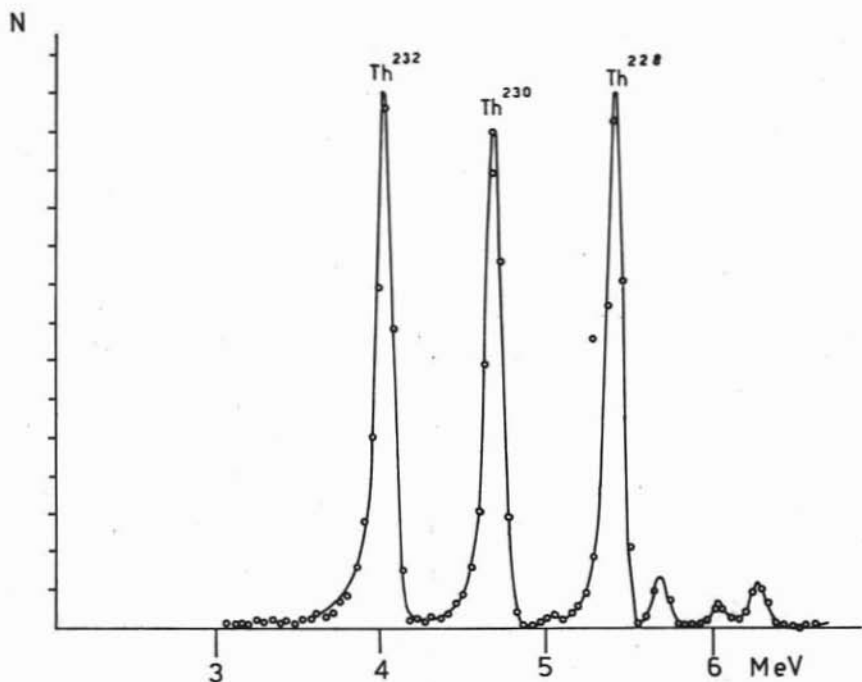


Fig. 2. — Spettro  $\alpha$  dello zirconio.

Dall'esame degli spettri appare evidente che la riga a 4,68 MeV è da attribuire solo allo ionio. L'assenza di uranio e di radio è dimostrata dalla mancanza rispettivamente delle righe a 4,18 MeV ( $U^{238}$ )

Fig. 3. — Spettro  $\alpha$  dell' ilmenite.

e a 5,66 MeV ( $\text{Ra}^{224}$ ). Quest'ultima è nettamente visibile sugli spettri di figg. 4-5 effettuati quando il  $\text{Ra}^{224}$  si è riformato.

I dati ottenuti sperimentalmente sono i seguenti:

*Disintegrazioni al minuto per grammo di minerale*

	Zircone	Ilmenite
Ionio ( $\text{Th}^{230}$ )	$223 \pm 12$	$3,7 \pm 0,2$
Uranio $^{238}$	$631 \pm 13$	$6,2 \pm 0,2$
Torio	$54 \pm 1$	$3,5 \pm 0,1$

In base a questi dati risulterebbe per lo zircone un'età di 50.000 anni e per l'ilmenite un'età di 95.000 anni che sono ambedue, ma specialmente quella ottenuta dall'ilmenite, da considerarsi in eccesso per

la presenza del torio nei minerali. Il calcolo effettuato in base alle equazioni dà una età di 43.000 anni  $\pm$  5.000, ed un rapporto Th/U nel magma uguale a  $4,2 \pm 0,2$ .

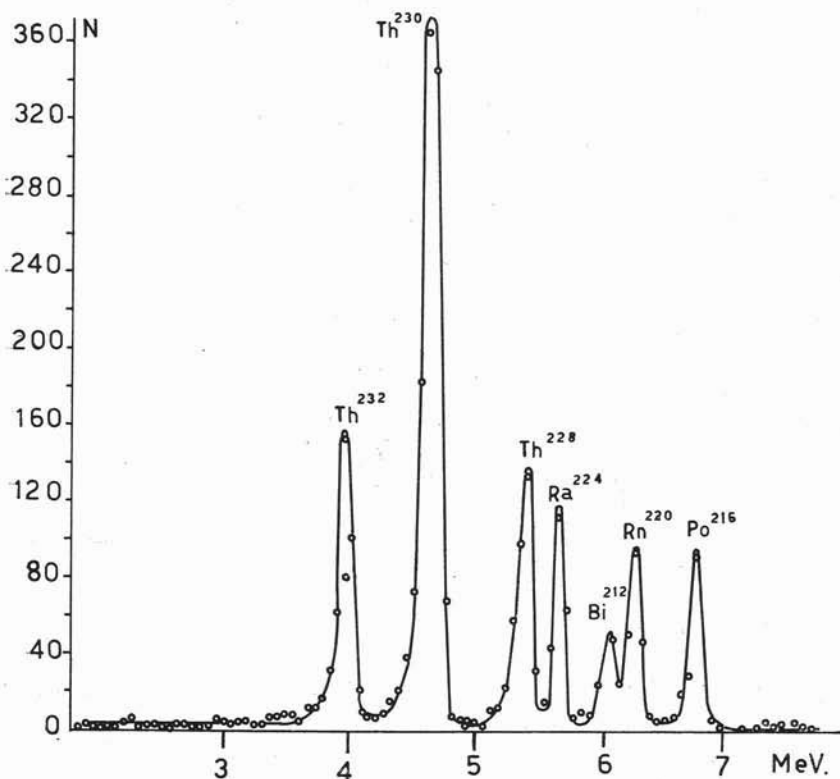


Fig. 4. — Spettro  $\alpha$  dello zirconio.

Quest'ultimo calcolo presuppone l'ipotesi, non provata, dell'appartenenza dei due minerali ad una stessa eruzione vulcanica. Tuttavia anche considerando il solo zirconio, si può assumere l'età ottenuta per questo minerale come molto vicina al vero, dato il suo basso contenuto di Th<sup>232</sup>. Il risultato non sorprende dal momento che l'attività dei vulcani del gruppo dei Monti Albani si è prolungata almeno fino a 25.000 anni fa (data ottenuta da misure di C<sup>14</sup>).

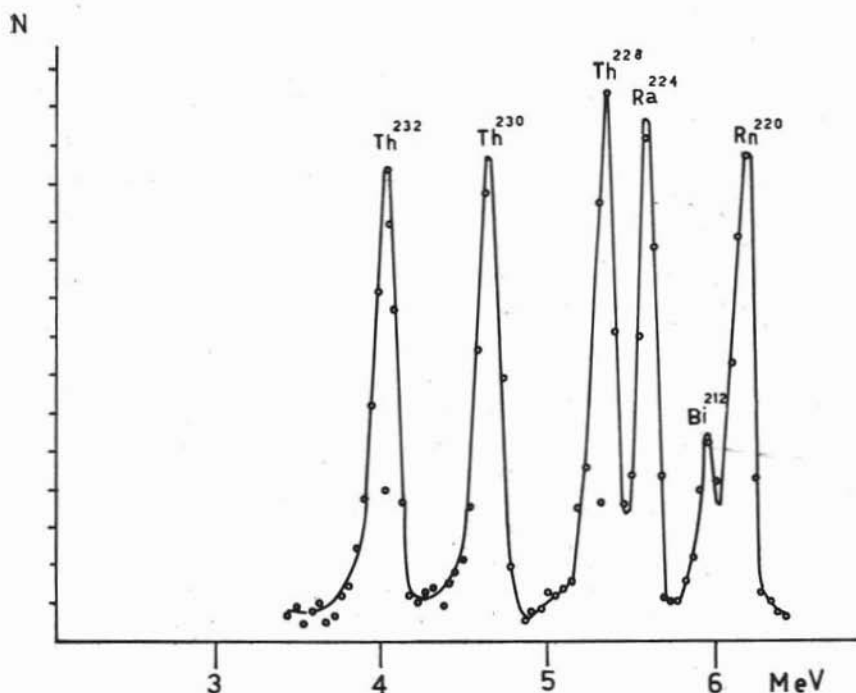


Fig. 5. — Spettro  $\alpha$  dell'ilmenite.

Ringraziamenti: Gli Autori ringraziano il Sig. Corrado Giacometto ed il Sig. Franco Rossini del CISE per la utile collaborazione.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) PROSKE C., BLUMENTHAL H. - *Analyse der Metalle*, I Band, p. 304, Springer,
- (2) POIRIER R. H., BEARSE A. E. - B. M. I., p. 242, 1950.
- (3) HENICKSMAN A. L. - L. A., 1934, 1952.
- (4) ISAAC N., PICCIOTTO S. - *Nature*, 171, p. 743, 1953.
- (5) HILLEBRAND W. F., LUNDELL G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, II Ed., p. 837-838, John Wiley, New York, 1953.
- (6) ADAMS J. A. S., MAECK M. J. - *Analytical Chemistry*, 26, p. 1635, 1954.
- (7) BARNES J. W., LAN E. J., POTRATZ H. A. - *Science*, 124, p. 175, 1956.
- (8) ROSHOLT J. - *Analytical Chemistry*, 29, p. 1398, 1957.

- (9) SEIM H. J., MORRIS R. J., FREW D. W. - *Analytical Chemistry*, 29, p. 443, 1957.
- (10) VOLCHOK H. L., KULP J. L. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 11, pp. 219, 1957.
- (11) DUGNANI-LONATI R., FACCHINI U., IORI I., HOUTERMANS F. G., TONGIORGI E. -
- (12) SACKETT U. M., POTRATZ H. A., GOLDBERG E. D. - *Science*, 128, p. 204, 1958.
- (13) GOLDBERG E. D., KOIDE M. - *Science*, 128, p. 1003, 1958.
- (14) MOORE F. L. - *ASTM Special Technical Publication*, n. 238, p. 13, 1958.
- (15) KEDER W. E., SHEPPARD J. C., WILSON A. S. - *J. Inorganic Nucl. Chem.*, 12, p. 327, 1960.
- (16) CERRAI E., GAZZARRINI F. - *Energia Nucleare*, 7, p. 358, 1960.
- (17) CERRAI E., TESTA C. - *J. Chromatogr.*, 5, p. 442, 1961.
- (18) CERRAI E., GAZZARRINI F., GIACOLETTO C. - *Rapporto CISE n. 87*, 1961.
- (19) CERRAI E., DUGNANI-LONATI R., GAZZARRINI F. - *Energia Nucleare*, 9, p. 200, 1962.
- (20) GAZZARRINI F. - *Energia nucleare*, 10, p. 493, 1963.