

Non è da ritenere che questo tipo di reazione possa adattarsi alla dosatura dell'arsenico nei suoi minerali.

Resta tuttavia la possibilità di determinare in modo semplice e rapido l'arsenico per concentrazioni comprese fra 0,01 e 3% od entro a tali limiti riportabili.

SCAINI G. e FAGNANI G.: *L'oro nativo a Traversella.* (v. pag. 124).

SCHIAVINATO G.: *Sulle rocce effusive ultrafemiche del Veneto.* (v. pag. 127).

SEMERANO G. e GAGLIARDO E.: *Determinazione polarografica di ferro, piombo e zinco nelle blende.* (v. pag. 131).

SIGISMUND P.: *Perowskite di Valmalenco.* (v. pag. 133).

SIGISMUND P.: *I Minerali Valtellinesi.* (v. pag. 138).

TONANI F.: *Sulla possibilità di applicazione dei metodi statistici a problemi geochimici.*

La nota che qui viene riassunta vorrebbe essere un tentativo di esaminare i limiti e le condizioni da porsi nell'impiego dei metodi statistici in geochimica, e di vedere se si possono esprimere in modo semplice con il loro linguaggio, il principio « degli elementi guida » da un lato, e la « somiglianza » fra due elementi dall'altro.

I problemi geochimici sono stati trattati sempre, a quanto ci risulta, secondo un'impostazione causale, servendosi di un particolare modello cristallografico. Si cerca allora di chiarire il significato fisico di questo modello, per vedere cosa lo ha reso tanto efficace nella trattazione dei

problemi geochimici: la conclusione è che il raggio ionico può interpretarsi non come una causa meccanica del fatto che due elementi occupano posizioni reticolari equivalenti ma come una grandezza atta a rivelare quando ciò si verifica. La giustificazione rigorosa dell'influenza che il raggio ionico così interpretato ha sulla ripartizione in natura degli elementi stessi viene fornita già dalla termodinamica classica nel caso di soluzioni diluite, con un procedimento strettamente analogo a quello poi seguito in moderne ricerche cristallografiche; così le grandezze interessate nel determinare la possibilità di entrata di un elemento in un reticolo sono le stesse nei due ragionamenti (geochimico e stallochimico).

Per questa via si stabilisce un legame fra la ripartizione sperimentalmente osservabile degli elementi e le condizioni chimico-fisiche di ambiente, ma non c'è un modo pratico di fissare queste ultime a priori e numericamente per i sistemi naturali; possiamo invece averne qualche notizia conoscendo le concentrazioni degli elementi, problema che dal punto di vista statistico può venire così impostato: le concentrazioni (od i loro logaritmi) sono variabili a caso, e le condizioni chimico-fisiche saranno funzioni di tali variabili casuali, purchè si convenga di rappresentarle mediante le affinità degli elementi studiati per le diverse fasi del sistema.

Con questo noi potremo definire in qualche modo le « condizioni chimico-fisiche » di un sistema naturale in via puramente geochimica; i sistemi naturali che soddisfano le condizioni richieste perchè i ragionamenti fatti siano validi sono ciò che il Fersman chiama dei *complessi geochimici*.

Supponiamo che un tale sistema sia costituito da un certo numero di fasi A, B, ..., ed il campionamento eseguito in modo da rappresentare proporzionalmente tutte le fasi. Assegnata la quantità iniziale di un certo elemento, le sue affinità per le varie fasi A'_a, A'_b, \dots , determineranno

le corrispondenti concentrazioni C_a, C_b, \dots , e siano per semplicità $C_a < C_b < \dots$; le misure delle C , che noi abbiamo prese come variabili casuali, avranno una funzione di distribuzione statistica cumulativa di questo tipo: $F(x) = 0$, per $x < C_a$, $F(x) = \text{Pr}(C_a)$ per $C_a \leq x < C_b$. La f.d.s.c. $F(x)$ è definita come la probabilità di un valore $\leq x$; le varie $F(x)$ rappresentano una descrizione geochimica del sistema.

Con questo si è espresso in maniera un po' diversa il principio degli *elementi guida*.

Il problema di definire la somiglianza fra due elementi si riconduce invece ad un calcolo di correlazione; in un certo sistema potremo dire che due elementi sono «simili» tanto più, quanto più le rispettive affinità per le varie fasi hanno valori vicini, oppure proporzionali. Ma se il sistema è in equilibrio termodinamico, dovranno allora essere, in misura corrispondentemente più o meno grande, proporzionali gli scarti dei logaritmi delle concentrazioni. L'intensità con cui avviene ciò è misurata da un coefficiente, detto appunto di correlazione; esso è il rapporto dei prodotti degli scarti al prodotto delle dispersioni, ed è ovviamente tanto più grande in modulo quanto più gli scarti sono sempre dello stesso segno (correlazione positiva, corrispondente alla proporzionalità diretta) o sempre di segno diverso (correlazione negativa, o proporzionalità inversa).

Queste premesse generali tengono conto del fatto che la letteratura geochimica a quanto ci risulta non contiene a tutt'oggi gruppi di dati utilizzabili nel modo descritto; fanno eccezione alcuni lavori della scuola scandinava, i quali, sebbene riportino i dati geochimici come ausilio al maggiore lavoro petrografico, si distinguono per la ricchezza e la accuratezza di determinazioni. Anche in questo caso però una vera e propria applicazione dei metodi descritti è resa di dubbio significato, in quanto non sono garantite le condizioni della campionatura.