

FRANCO TONANI

TITOLAZIONE TORBIDIMETRICA DEL FLUORO IN ALCUNI PRODOTTI FUMAROLICI VESUVIANI

Nel corso di ricerche sulla geochimica del fluoro e di altri elementi leggeri (tra cui principalmente il boro), per la particolare importanza che la ripartizione tra fase fluida e fasi solide riveste nella distribuzione geochimica primaria di tali elementi, mi son posto la questione di quali siano i loro composti dominanti nei gas magmatici. Una simile questione consente di trovare una risposta diretta soltanto in casi speciali, come quello dei prodotti fumarolici considerati in questa ricerca. Tuttavia risultati particolari di questo tipo contribuiscono a gettar luce su quali reazioni chimiche nella fase fluida siano capaci di determinare in modo essenziale la distribuzione naturale di ciascun elemento chimico interessatoovi.

Le quantità di silicio più o meno piccole che si riscontrano sempre nelle esalazioni naturali, o vengono attribuite ad inquinamento meccanico, o per lo più vengono interpretate, nel caso dei prodotti solubili delle fumarole vesuviane, come residuo occasionale di silice dall'attacco delle lave per opera dei gas fumarolici. Invece sembra probabile che, almeno in parte, si tratti del residuo dell'idrolisi dei fluosilicati: questi prodotti potrebbero essere più diffusi, almeno al Vesuvio, di quanto si ritiene, e ciò in relazione alla costante presenza dei fluocomposti di Si nei gas che danno origine alle sublimazioni.

L'abbondanza del fluoro fra i prodotti delle esalazioni magmatiche è ben nota. Lo Scacchi (15) (17) la riconobbe come un vero e proprio carattere geochimico regionale delle zone vulcaniche della Campania e del Lazio, ma non del Vesuvio. Il Gautier (9), più tardi, considerò la presenza del fluoro in quantità relativamente grandi, non solo nelle rocce ma soprattutto nei prodotti lontani della differenziazione magmatica come acque juvenili ed esalazioni vulcaniche, alla stregua di un fatto naturale di portata assai più

ampia dei singoli reperti mineralogici di sostanze fluorurate, e lo riscontrò nei gas fumarolici vesuviani.

Lo Scacchi trasse la convinzione che il fluoro si trovasse in tali gas combinato al silicio, fondamentalmente, dall'osservazione dei proietti calcarei trasformati in fluorite e silicati nei medesimi tufi che non mostravano traccia di un'azione così intensa come l'avrebbe dovuta avere l'acido fluoridrico (16).

Il Gautier non riuscì a mettere in evidenza direttamente fluocomposti come BF_3 e SiF_4 , nè comunque fluoro, nei gas delle fumarole vesuviane dopo l'eruzione del 1906 (8); solo alcuni anni dopo, poté rivelare nel gas la presenza di fluoro (9). In questi gas, ricchi di acqua ed acido cloridrico, egli dosò 110 γ di F per litro di gas a 760 mm Hg; si trattava di fumarole a temperatura piuttosto elevata.

In questa nota verrà dimostrato che nel gruppo di dieci campioni studiati, appartenenti a due periodi relativamente lontani (1933 e 1944 rispettivamente), ed indipendentemente da questa distinzione, la presenza di boro e di silicio nei prodotti solidi depositi dalle fumarole è significativamente legata all'abbondanza del fluoro. Dal punto di vista fenomenologico, ammettendo ad esempio che prodotti solidi e gas delle fumarole abbiano dato luogo ad un equilibrio almeno locale e temporaneo, ciò significa che boro silicio e fluoro non si ripartiscono come costituenti indipendenti nel senso della regola delle fasi.

L'interpretazione fisica più plausibile di questo comportamento è che gli elementi, boro e silicio da un lato, fluoro dall'altro, compaiano in simili equilibri naturali principalmente in tipi molecolari come il fluoruro di silicio, o quello di boro.

È stata poi confermata la presenza di fasi solide di natura corrispondente a quella di codesti composti in un campione, il n.° 10, che è risultato principalmente costituito da cloruro e fluosilicato d'ammonio (salmiak e criptoalite). La presenza della criptoalite, e forse dei fluoborati d'ammonio, è una prova decisiva della validità dell'interpretazione per il campione 10, ma non ne è, inversamente, una conseguenza necessaria. Analogamente, in ultima analisi, la presenza di fluocomposti di B e Si nel gas di ciascuna fumarola non segue necessariamente dal fatto che essi abbiano avuto un'importanza generale nella distribuzione degli elementi tra una fase fluida gassosa, ed una condensata, liquida (magma) e solida.

È dunque importante sottolineare che il fatto naturale, di cui mediante questo lavoro si raggiunge la prova empirica per un gruppo di dieci campioni, consiste nell'associazione tra le quantità dei componenti fluoro, boro e silicio; questi componenti non sono dunque indipendenti, almeno ad un certo grado, nel tipo di sistema chimico naturale considerato.

Come ho detto, l'interpretazione più ovvia di questo fatto è che, almeno fino a un certo grado, composti di fluoro e boro e di fluoro e silicio siano dominanti negli equilibri magmatici che determinano la quantità di questi elementi nei gas, e poi quindi nei prodotti solidi, delle esalazioni. L'opinione della importanza geochimica di questi composti è del resto diffusa: già il Gautier ne era evidentemente convinto sebbene non fosse riuscito a darne prove empiriche mediante l'osservazione diretta; prima ancora lo Scacchi, come ho accennato, l'aveva suggerito per il caso del silicio sulla base di osservazioni naturali; ben più recentemente, ad esempio, troviamo da parte del Rankama e del Sahama (13) un accenno alla possibile esistenza del trifluoruro di boro fra i gas magmatici.

Per quest'ultimo elemento siamo dunque di fronte, per la prima volta a quel che mi risulta, ad una indicazione *empirica* dell'importanza geochimica dei fluocomposti, dotata di un considerevole grado di certezza se riferito al basso numero dei campioni ed alle stesse incertezze di alcuni dei dati. L'effetto dominante della formazione dei fluocomposti nella ripartizione del fluoro, del boro e del silicio tra la fase gassosa e quelle condensate, non implica necessariamente la successiva presenza dei fluocomposti nei gas delle fumarole; e questa, dove eventualmente si verificasse, non implica neppure necessariamente la possibilità di riscontrare fluoborati e fluosilicati tra le fasi solide sublimite, che sovente si troveranno anch'esse già idrolizzate.

La presenza occasionale di fluoborati e fluosilicati nei *prodotti della sublimazione* dimostra la realtà di questo schema in ciascun caso; è quindi probabile che tali composti siano più diffusi, almeno al Vesuvio, di quanto si crede, e sarà augurabile il verificarlo. L'indicazione di maggior significato geochimico fornita dai dieci campioni studiati è per ora quella, più generale, della *non indipendenza dei costituenti fluoro, boro e silicio*.

Naturalmente anche in questo caso la storia dei campioni naturali è così complessa da non potersi ridurre al raggiungimento

una tantum di una configurazione di equilibrio. Anzi qui i fenomeni di idrolisi possono avere una parte tale, che è difficile aspettarsi che una correlazione come quella considerata possa sopravvivere molto lontano dalle condizioni termodinamiche e chimiche corrispondenti all'equilibrio primario tra fasi condensate e fase gassosa: dove l'identificazione tra le circostanze naturali e delle ben definite « condizioni chimico-fisiche » va inteso con la debita larghezza.

Ricorderò infine che attraverso un ragionamento strettamente simile il Barth (5) dimostrò che il fluoro era distribuito nei basalti e nei gabbri essenzialmente dall'apatite, risultando infatti che non si comportava come un componente indipendente dal fosforo. Qui il medesimo tipo di ragionamento è stato usato nel senso un po' più largo che ne discende dalla regola mineralogica delle fasi.

Metodo di dosatura del fluoro. — La mancanza di dati abbondanti e sicuri sulla diffusione del fluoro non solo fra i prodotti fumarolici, ma anche nelle rocce, deriva dalla difficoltà della sua dosatura. Nel ricercare una via di uscita da questo stato di cose, poichè le ricerche geochimiche in corso esigono determinazioni piuttosto accurate, ho studiato il metodo di dosaggio del fluoro con nitrato di torio. L'applicazione di una variante torbidimetrica di questo metodo ormai classico all'esame di alcuni prodotti fumarolici vesuviani mi permise di determinare con sicurezza quantità di fluoro insospettate in tali campioni.

Questo conferma i dati del Gautier sulla presenza di fluoro nel gas delle fumarole vesuviane di temperatura piuttosto elevata, e la sua possibilità di passare nelle fasi solide sublimato; infatti i fluoruri alcalini hanno tensione di vapore inferiore a quella dei corrispondenti cloruri.

Ho accennato che il fluoro è stato riscontrato in alcuni campioni in quantità assai superiori a quelle che mi aspettavo; in relazione a ciò non ho potuto adottare senz'altro per una determinazione accurata il metodo di Willard e Winter (19), i cui errori appaiono se mai tanto maggiori quanto maggiori sono le quantità di fluoro da dosare. Tuttavia, dati i grandi vantaggi del metodo, ho preferito apportargli qualche variante anzichè abbandonarlo (10), tenuto conto delle esperienze riferite nella letteratura al riguardo (18).

Il metodo originale di Willard e Winter per la dosatura del fluoro era fondato sulla precipitazione di questo elemento in soluzione idro-alcoolica mediante nitrato di torio; il punto finale era rivelato dalla ricomparsa del colore rosso della lacca di zirconio-alizarina in precedenza decolorata per azione del fluoro stesso.

Rowley e Churchill (14) indicano che per quantità di fluoro comprese fra 1 e 50 mg è sufficiente usare una soluzione acquosa a pH eguale a 3. Questa possibilità è stata poi riscontrata valida fino a quantità molto inferiori, in particolare da Balczó e Kaufmann (4). Inoltre il viraggio al punto finale viene ormai ottenuto direttamente per formazione della lacca fra l'alizarina ed il torio in eccesso, secondo Armstrong.

Io penso che il metodo, quale si prospetta dal complesso della letteratura, presenti ancora degli aspetti tali da richiedere un maggior chiarimento. Tuttavia mi sembra che sia oggi prematuro abbandonarlo senz'altro a favore di altri metodi, ad es. colorimetrici, i quali, almeno in linea di principio, offrono difficoltà del tutto analoghe. Di questi metodi io non ho esperienza diretta, ma ritengo che valga anche per essi (particolarmente nel caso di serie di analisi su materiali non uniformi) il principio che la colorimetria assoluta è in generale più incerta della valutazione differenziale dei colori che viene utilizzata in un viraggio cromatico. Queste considerazioni vanno riferite principalmente alla « attendibilità » ⁽¹⁾ dei metodi, non alla loro riproducibilità ed alla loro sensibilità.

Le esperienze oggetto di questa nota hanno mostrato che in soluzione acquosa a pH 3, il fluoro può determinarsi fino alla quantità minima di 1 mg (in 200 cc di liquido) mediante precipitazione con nitrato di torio, senza l'aiuto di alcun indicatore, ma semplicemente attraverso misure fotoelettriche della torbidità relativa della soluzione condotte ad intervalli regolari durante la precipitazione. Conviene usare una soluzione almeno 0,1 N. Questa procedura è resa particolarmente felice da quello che era invece un inconveniente fondamentale per l'uso del fluoruro di torio nelle determinazioni gravimetriche, e cioè dal fatto che un minimo eccesso di nitrato di torio distrugge istantaneamente, ridiscioglien-

⁽¹⁾ Nel senso che gli Autori di lingua inglese attribuiscono al termine « accuracy ».

dola, una parte del precipitato. Si ha così la formazione di un massimo molto netto, in corrispondenza del punto finale, nella curva di torbidità (¹). Nelle figure 1a e 1b sono riportate le curve di precipitazione ottenute nelle condizioni sopra definite.

Il fattore che, in queste titolazioni, lega la quantità di torio impiegata a quella di fluoro presente, è risultato quello teorico.

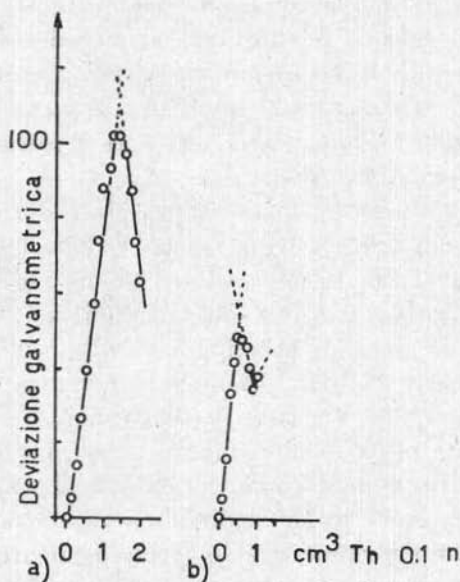


Fig. 1

È molto probabile che le incertezze sul fattore di equivalenza riferite nella letteratura, come del resto gli aspetti ancora non del tutto evidenti dell'applicazione del metodo di Willard e Winters, abbiano una comune origine nel tipo di reazione usato per rilevare il punto finale.

Il metodo ora descritto, che è quello impiegato nel presente lavoro, ha il vantaggio che l'intorbidamento progressivo della soluzione, e la sua brusca diminuzione al punto finale, non presen-

(¹) Sebbene non si tratti qui di vere e proprie misure di torbidità, è lecito tuttavia suggerire che l'equivalenza nella reazione di ridiscioglimento del precipitato sia di 1 mole di ThF_4 ridissolto per ogni mole di $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ aggiunta in eccesso.

tano ambiguità di sorta. Questo è molto interessante per chi analizza prodotti naturali, in quanto è assai problematico controllare la perfetta separazione del fluoro da altre sostanze che possono essere anche molto abbondanti nei campioni in esame: ad es., nel caso presente, HCl ed H_2S .

Questi metodi di titolazione fotoelettrica sono del resto ben noti (11) (12). Rispetto alle apparecchiature descritte nella letteratura, quella impiegata nella presente ricerca ha però il vantaggio di comportare l'uso di normali becher da laboratorio anziché apposite vaschette con facce piane e parallele. I dettagli del metodo saranno discussi in altro lavoro.

Descrizione dei campioni e risultati sperimentali. — In questo lavoro ho preso in esame una serie di prodotti di sublimazioni vulcaniche prelevati dalle lave, dalle fumarole e dai voccolilli vesuviani in epoche ed in località diverse. Questi campioni possono elencarsi in due gruppi.

Nel primo gruppo si hanno:

1) campione fluorifero delle croste saline di un voccolillo delle lave del giugno 1933 nel fondo del cratere vesuviano. Si tratta dei campioni fra i quali M. Alfani identificò la polialite;

2) croste saline bianche raccolte sulle superfici delle lave di un piccolo trabocco della fine di aprile 1933 in una valletta sotto la bocca di un conetto nel fondo del cratere vesuviano fra le quali M. Alfani ritrovò la glauberite;

3) sublimazioni a sali di ferro delle fumarole a cloruri alcalini del maggio-giugno 1933;

4) altro campione degli stessi sublimati ferriferi;

5) allume cristallizzato su di un blocco lavico profondamente alterato dalle esalazioni di una « fumarola gialla » a sali di ferro, con temperatura di $300^{\circ}C$. Il campione era stato analizzato da Alfani (3);

6) materiale costituito da cloruri di sodio e potassio, raccolti sulle fenditure cocenti di un voccolillo formatosi sul percorso delle lave scaturite nel giugno 1933.

Il secondo gruppo è costituito da quattro campioni, dei quali tre (N. 7, 8, 9) sono stati raccolti presso una fumarola al margine orientale della valanga costeggiante da ovest la principale colata verso nord (presso il Colle Margherita) della più recente eruzione

vesuviana (1944), ed il restante (N. 10) presso la fumarola lavica di Vetrana. Questi esemplari sono stati raccolti nel periodo di attività fumarolica seguente l'eruzione, e precisamente nel maggio-giugno 1944 (¹). Essi erano già stati oggetto di precedenti ricerche (6), che avevano stabilito esser tali campioni fondamentalmente costituiti da un miscuglio di alite e silvite formatosi per smescolamento a temperatura ordinaria della soluzione solida dei due cloruri alcalini, stabile alle elevate temperature di formazione del prodotto.

La tabella I contiene i risultati delle determinazioni torbidimetriche di fluoro condotte su ciascuno di questi prodotti naturali ed i risultati delle determinazioni del boro da me eseguite per via spettrografica volatilizzandolo con alcool metilico da un elettrodo cavo di rame. L'uso dell'alcool è necessario per ovviare alla bassa sensibilità della rivelazione spettrografica in presenza di cloruri alcalini.

N°	Campione	Temp. della fumarola	Boro %	Fluoro %	Silice %
1	Polialite	—	0.007	5.16	0.96
2	Glauberite	—	0.002	3.08	1.46
3	Sali ferro I°	295°C	0.001	ass	—
4	Sali ferro II°	295°C	0.02	1.65	0.70
5	Allume	—	0.0002	ass	+++
6	« Campione 6 »	—	≤ 0.0001	(0.20)*	++
7	Vesuvio « 2 bis »	700°C	≤ 0.0001	(0.01)*	++
8	Vesuvio « 3 bis »	500°C	≤ 0.0001	1.25	++
9	Vesuvio « 5 »	700°C	≤ 0.0001	(0.03)*	++
10	Vesuvio « 7 »	90°C	(1.0)	3.71	++++

La Tab. 1 contiene anche i seguenti dati, da usare per l'interpretazione della distribuzione del fluoro nei campioni studiati: il contenuto di silice determinato per via chimica dall'Alfani, in tre campioni, il contenuto di silicio apprezzato da me mediante spettrogrammi qualitativi nei campioni 5 e 6, e per i rimanenti cinque campioni riportato da Cipriani (6); oltre, naturalmente, le stime del contenuto di boro.

(¹) I campioni furono inviati dal Prof. Imbò che qui vivamente ringrazio.

(*) I numeri riportati in parentesi indicano il risultato di titolazioni fotoelettriche mediante l'uso di alizarina, a pH = 3.

I contenuti di fluoro dei diversi campioni permettono di raggrupparli in due categorie: con l'1% di fluoro, e con meno dell'1% di fluoro. Si riconosce subito che in pratica nei primi le determinazioni sono state eseguite per via torbidimetrica, nei secondi invece utilizzando la reazione del Th con l'alizarina, e ciò proprio in rapporto alla netta distinzione dei rispettivi contenuti di fluoro.

Se cerchiamo di suddividere i campioni in due gruppi, ad alto ed a basso contenuto di silice rispettivamente, abbiamo il seguente risultato. Nei campioni 1, 2 e 4, sono presenti quantità relativamente grandi di silice, dosata chimicamente; l'analisi spettrografica mette in evidenza un certo contenuto di silice nel campione 5 e non nel campione 3. Di tutti i campioni esaminati più recentemente, il 10 presenta righe del silicio molto più intense degli altri; raggrupperemo quindi i campioni 1, 2, 4, 5 e 10 in una categoria di materiali più ricchi di silice.

Per il boro, come per il fluoro, la divisione dei campioni in due gruppi a diverso contenuto dell'elemento appare giustificata immediatamente dalle osservazioni. L'attribuzione del campione 5 alla categoria dei campioni con basso contenuto di boro è plausibile sotto più punti di vista; dal punto di vista analitico la distinzione fra loro di campioni con l'ordine di 1 ppm di B, cioè al limite della rivelabilità, è più certa della distinzione fra questi campioni e quelli probabilmente privi di boro; dal punto di vista logico, in mancanza di informazioni speciali sulla distribuzione di frequenza dei dati, la suddivisione in corrispondenza della mediana è particolarmente plausibile.

Con questa suddivisione dei dati, la conoscenza quantitativa di alcuni dei contenuti rappresenta un'informazione inutilizzata, se non in quanto diminuisce la probabilità di un errore nel raggruppamento.

Prova dell'indipendenza dei contenuti di fluoro, boro e silicio. — L'applicazione dei metodi di inferenza induttiva è particolarmente feconda di risultati nella trattazione dei problemi geochimici ed in questa nota offro un esempio che mi sembra caratteristico di controllo dell'indipendenza di due componenti di un sistema chimico naturale.

Nel caso presente ho limitato il controllo di indipendenza ad

una prova di tipo particolarmente semplice, proporzionata al basso numero di casi esaminati.

Se ci poniamo, separatamente, le questioni della reciproca indipendenza o meno dei contenuti di fluoro e di boro, ovvero di fluoro e di silicio, nei dieci campioni esaminati, possiamo servirci del semplice raggruppamento in categorie a contenuto alto o basso di ciascuno elemento, discusso nel paragrafo precedente.

Poichè i campioni appartengono a due gruppi distinti dal punto di vista dei fenomeni naturali a cui hanno preso parte, a causa della diversa epoca di raccolta, occorre anzitutto rilevare che questa distinzione non mostra di avere alcuna influenza sul fatto che un campione abbia contenuto basso od elevato di ciascun elemento considerato, come mostra la distribuzione dei dati:

	<i>molto F</i>	<i>poco F</i>	<i>molto B</i>	<i>poco B</i>	<i>molto Si</i>	<i>poco Si</i>
1933	3	3	4	2	4	2
1944	2	2	1	3	1	3

Questo è senz'altro vero per il fluoro; a causa del piccolo numero dei campioni conviene considerare la possibilità che i risultati indichino una differenza sistematica per B e Si. In tal caso osserveremo, sia che si tratta delle attribuzioni meno certe, sia che eventualmente riguarda i campioni per i quali non appare rispettata la correlazione tra silicio e fluoro e tra boro e fluoro: cosicchè ciò potrebbe sollevare un dubbio soltanto nel caso che accettassimo l'ipotesi di indipendenza fra i detti elementi.

Ciò premesso, le prove di indipendenza tra fluoro e boro e tra fluoro e silicio, se fatte separatamente, si riducono all'esame della significatività dello scostamento delle seguenti tavole di contingenza semplice dalla proporzionalità:

	<i>molto Si</i>	<i>poco Si</i>	<i>molto B</i>	<i>poco B</i>
<i>molto F</i>	4	1	4	1
<i>poco F</i>	1	4	1	4

Poichè lo svolgimento del calcolo è descritto in altre note pubblicate da questo Istituto sui medesimi Rendiconti, mi limito a riferire il risultato. La prova di « *chi-quadro* » (χ^2), tenuto conto della correzione di Yates per la continuità, indica che nell'ipotesi

d'indipendenza la probabilità del risultato è del 20% circa. La formula rigorosa di Fisher (7) dà un risultato simile, cioè il 10%.

La distribuzione dei dati di ciascuna tavola non si discosta dunque significativamente da ciò che deve aspettarsi nell'ipotesi d'indipendenza. Ora si noterà che le tavole mostrano il più piccolo scostamento non nullo possibile dalla distribuzione che si avrebbe nel caso di una stretta dipendenza fra i due eventi, dati i totali marginali. E' evidente qui che il piccolo numero dei dati ha una parte importante nel fatto che le differenze non risultano significative.

Alcune considerazioni sulla natura dell'ipotesi da provare permettono di combinare queste due prove separate in una sola.

Ciò che sappiamo in generale sulle proprietà chimiche degli elementi non ci permette in questo caso di decidere a priori se si comportano o no come costituenti indipendenti, in un particolare sistema naturale. Purtroppo queste notizie generali sono sufficienti a modificare plausibilmente il problema posto. Se due elementi come fluoro e silicio non si distribuiscono come costituenti indipendenti, ciò significa che essi formano una combinazione abbastanza stabile da determinare una grossolana proporzionalità dei loro contenuti nei diversi campioni; il problema è dunque se la stabilità di una simile combinazione sia oppure no un fatto naturale persistente negli equilibri considerati. Sebbene questo non possa essere deciso a priori, l'analogia del comportamento chimico del boro e del silicio nei riguardi del fluoro ci permette almeno di porre il problema nel modo seguente. Se è vera l'ipotesi che i fluocomposti di B e Si non sono stabili nel sistema naturale considerato, dobbiamo aspettarci che i contenuti dei tre elementi siano indipendenti fra loro nei diversi campioni; se vale l'ipotesi opposta, della stabilità dei fluocomposti, allora dobbiamo aspettarci che tale fatto naturale valga per il boro e per il silicio simultaneamente. Allora possiamo combinare i risultati per i due elementi chimici distinti, ma abbastanza simili secondo le nostre nozioni generali, per provare *l'unica ipotesi* della stabilità in natura dei loro fluocomposti, ossia della simultanea non indipendenza dei contenuti di boro e silicio dal contenuto di fluoro.

La possibilità di combinare i dati disponibili in un'unica prova d'indipendenza nasce dunque da considerazioni fisiche a

priori, che ci autorizzano a ritenere che le coppie boro-fluoro e silicio-fluoro debbono essere simultaneamente indipendenti o simultaneamente correlate.

Questo ragionamento, applicato all'insieme delle due tavole, considerati i rispettivi scostamenti dalla distribuzione proporzionale nelle quattro caselle come indipendenti nell'ipotesi nulla, condurrebbe ad un livello di attendibilità dell'ordine dell'1 o del 4 per cento. Esso sarebbe allora significativo.

In realtà la considerazione dell'indipendenza dei tre eventi come ipotesi nulla, e della correlazione simultanea come ipotesi da provare, si può applicare a ciascuna delle otto possibili combinazioni delle due alternative. Sebbene l'ipotesi sottoposta a prova sia sostanzialmente identica, in questo secondo caso appare esplicitamente l'effetto della circostanza che possono coincidere i campioni che sfuggono alle due correlazioni parziali; comunque si deve ottenere in ciascun caso lo stesso risultato.

Su questa base si può costruire una tavola di contingenza a tre eventi, con otto caselle. Per essa si può derivare una formula affine a quella del Fisher per la contingenza semplice (7), da cui si ottiene per la distribuzione osservata il livello dell'1,9 % di probabilità nell'ipotesi nulla. La prova di χ^2 , questa volta con quattro gradi di libertà, e senza correzione per la discontinuità, fornisce analogamente il risultato 1,5 %.

Se dunque accettiamo la premessa che l'ipotesi di indipendenza debba, se del caso, valere simultaneamente per i due elementi, i campioni mostrano uno scostamento significativo dall'indipendenza.

Questa procedura mi sembra costituisca un esempio interessante del tipo di trattazione possibile nei problemi geochimici, in cui l'inferenza induttiva quanto ai fenomeni naturali può servirsi non solo delle osservazioni, ma di certe leggi generali già stabilite. Infatti qui si è potuto ottenere un maggior potere di prova dalle osservazioni, provenienti da una categoria limitata di campioni disponibili, servendosi della conoscenza preliminare della somiglianza di certe proprietà chimiche di due elementi.

La tavola di contingenza a tre eventi ed otto caselle si presenta nel modo seguente (indicando con F, B ed S gli eventi «molto F», «molto B» e «molto Si», e con f, b ed s le corrispondenti alternative):

FBS	4	fBS	0
Fbs	1	fbs	3
FBs	0	fBs	1
FbS	0	fbS	1
totale F	5	totale f	5

nella quale son messi in evidenza i totali marginali per F ed f, e da cui è facile verificare che anche tutti gli altri totali marginali per B, b, S ed s ammontano a 5 campioni, in corrispondenza del raggruppamento fatto da principio.

Il calcolo è stato eseguito trovando anzitutto i possibili gruppi di otto numeri che soddisfacevano alle condizioni rappresentate dalla conoscenza dei totali marginali, fra i quali naturalmente compariva anche la configurazione della tabella osservata nel caso presente. Successivamente è stata calcolata la somma delle corrispon-

denti espressioni: $\frac{1}{n_1! n_2! \dots}$ che sono proporzionali alle rispettive probabilità come nel caso della tavola di contingenza semplice (7). Infine, proprio come in questo caso, si è calcolato il valore della medesima somma per tutte le configurazioni che si scostavano, dalla configurazione probabile nell'ipotesi nulla, più della configurazione osservata; si otteneva, nell'ipotesi nulla, la probabilità dell'1,9% per una qualunque configurazione di questo genere, come ho già precedentemente accennato.

In conclusione la non indipendenza dei contenuti di fluoro, boro e silicio ha potuto essere provata sulla base dei soli dati chimici.

Almeno nel caso del campione n° 10, nel quale son state riscontrate tutte le principali riflessioni della criptoalite, e forse quelle, eventualmente debolissime, dei fluoborati ammoniacali, nel gas della fumarola dovevano esser presenti composti come BF_3 ed SiF_4 .

E' noto che simili composti possono benissimo esistere nei gas delle fumarole, date le loro proprietà, e sono corrispondentemente noti ritrovamenti di fluoborati e fluosilicati al Vesuvio. Tutto questo offre una plausibile interpretazione fisica del meccanismo attraverso il quale si stabilisce la relazione trovata per l'insieme dei dieci campioni esaminati.

Questa relazione, come ho già detto, ha un significato geochi-

mico, più ampio di quello strettamente mineralogico. Nel fenomeno naturale al quale facciamo risalire l'origine delle fumarole, e che possiamo schematizzare con un equilibrio di distribuzione degli elementi tra una fase gassosa ed una o più fasi condensate, fluoro, boro e silicio mostrano di distribuirsi in modo interdipendente.

I dati disponibili ci possono aiutare anche per specificare meglio la natura del fenomeno naturale, che si deve intendere di identificare con la causa chimico-fisica della distribuzione osservata. Se l'associazione fra i tre elementi non derivasse dall'esistenza dei fluocomposti di B e Si nelle fasi gassosa e liquida magmatiche, cioè se in queste condizioni prevalesse l'azione dell'acqua con idrolisi dei fluocomplessi e formazione di acido fluoridrico, la relazione osservata starebbe ad indicare che l'acido fluoridrico ha poi reagito con le rocce attraversate estraendo da queste il boro ed il silicio: questo sarebbe allora l'equilibrio geochimico tra una fase gassosa e le fasi condensate, della cui esistenza abbiamo trovato indizio certo.

Nel provare la relazione tra fluoro, boro e silicio, ci si è serviti della conoscenza dell'attitudine comune a questi ultimi elementi a formare fluocomplessi. Quest'attitudine non è però identica, ed in particolare la differenza dipende dalla temperatura; sebbene noi non possiamo farci un'idea sicura di quale possa essere tale differenza nelle condizioni naturali, possiamo cercare di avvicinarsi alla conoscenza della sua dipendenza dalla temperatura *coeteris paribus*. Infatti questa dipendenza è legata alle grandezze che ci sono, relativamente, meglio note, cioè ai calori di reazione.

La temperatura del gas in equilibrio termodinamico con le rocce attraversate è certo inferiore a quella del medesimo gas, in equilibrio con l'ipotetica fase fluida primaria; poichè la reazione: $4\text{BF}_3 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{SiF}_4$ è esotermica, il grado di combinazione del silicio nei fluocomposti dovrebbe all'ingrosso aumentare rispetto a quello del boro, con l'abbassarsi della temperatura. Il rapporto B:Si nelle lave solide del Vesuvio è circa 1:1000 in peso, ed è piuttosto costante, mentre nei prodotti fumarolici esaminati è dell'ordine di 1:100.

L'ipotesi di un'estrazione del silicio e del boro dalle lave attraversate da gas naturali eventualmente contenenti acido fluoridrico è plausibilissima, ma dati i rapporti osservati le considera-

zioni ora fatte ci indurrebbero a ritenere che negli stadi precedenti vi dovesse comunque essere un notevole grado di combinazione del boro in fluocomposti.

S'intende che considerazioni termochimiche così grossolanamente schematiche vanno intese con cautela in riferimento agli equilibri naturali.

*Firenze, Istituto di mineralogia e geochimica dell' Università.
Centro di studio per la geochimica del C. N. R.*

BIBLIOGRAFIA

- 1) ALFANI M., Ann. R. Oss. Vesuviano, ser. IV, III.
- 2) ALFANI M., Ann. R. Oss. Vesuviano, ser. IV, III.
- 3) ALFANI M., Periodico di Mineralogia, IV, 4 (1933).
- 4) BALLOZO H. e KAUFMANN J., Mikrochemie (1952).
- 5) BARTH TH, J. Geol. LV, 420 (1947). Chem. Abstr. 1948
- 6) CIPRIANI C., Rendiconti Soc. Min. It., IX (1952).
- 7) FISHER R. A., Metodi statistici ad uso dei ricercatori, Torino, 1948.
- 8) GAUTIER A., Comptes Rendus Ac. Sc., Paris, CXLVIII, 1708 (1909).
- 9) GAUTIER A., Comptes Rendus Ac. Sc., Paris, CLVII, 820 (1913).
- 10) KORITNIG S., Zsf. f. Anal. Chemie, CXXXI, 1 (1950).
- 11) KORTUM G., Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Berlin, 1948.
- 12) NICHOLS M. e KINDT B., Anal. Chem., XXII, 785 (1950).
- 13) RANKAMA K. e SAHAMA TH., Geochemistry, Chicago, 1950.
- 14) ROWLEY R. e CHURCHILL G., Ind. Eng. Chem., An. Ed., IX, 551 (1937).
- 15) SCACCHI A., Rendiconti R. Acc. Scienze Fis. e Mat. Napoli, n. 10, 1 (1882).
- 16) SCACCHI A., Rendiconti R. Acc. Scienze Fis. e Mat. Napoli, n. 6, 1 (1885).
- 17) SCACCHI A., Rendiconti R. Acc. Scienze Fis. e Mat. Napoli n. 2, 1 (1887).
- 18) WADHWANI T. K., J. Indian Inst. Sci., XXXIV, 123, 135 (1952). Chem. Abstr., 1952.
- 19) WILLARD H. H. e WINTER O. B., Ind. Eng. Chem., An. Ed., V, 7 (1933).