

G. FERRARA (*)

ALCUNI ESEMPI DI NUOVE TENDENZE NEL CAMPO DELLA GEOCHIMICA E GEOCHIMICA ISOTOPICA

Nel corso degli ultimi venti anni il ruolo e la fisionomia della geochimica hanno subito notevoli cambiamenti. Lo sviluppo e la messa a punto di metodi sempre più precisi e sensibili (I.D., XRF, AA, NA) e la loro automatizzazione hanno dato origine ad una massa enorme di dati ottenuti sia in materiali terrestri che extra-terrestri. Le precisioni e sensibilità raggiunte da alcuni metodi hanno consentito inoltre serie di determinazioni su quantità minime di materiali permettendo così lo studio dei contenuti e rapporti di elementi in fasi minerali a volte disponibili solo in piccolissime quantità. Ma non è soltanto dal punto di vista tecnico e strumentale che dobbiamo considerare il ruolo diverso assunto oggi dalla geochimica. Le problematiche attuali delle scienze della terra in senso lato sono tutte campo di ricerca della geochimica che assume così un ruolo da una parte ancor più interdisciplinare e da un'altra fondamentale a sè stante come strumento indispensabile per la soluzione di numerosi problemi. Basterà accennare alla possibilità offerta dallo studio della distribuzione delle terre rare e di alcuni elementi « refrattari » per riconoscere la natura e l'origine di processi magmatici dopo miliardi di anni, lo studio della composizione iniziale dello Sr e del Pb nei processi evolutivi e nella interazione crosta-mantello per la genesi e origine dei magmi, la distribuzione di certi elementi in traccia durante i frazionamenti magmatici e la loro concentrazione nelle varie fasi cristalline che ci forniscono preziose informazioni nei processi che presiedono ai frazionamenti medesimi, le determinazioni di età con metodi radiometrici che stanno fornendo ormai una mappa accurata delle successioni cronologiche delle varie rocce terrestri, gli studi sui frazionamenti degli isotopi leggeri nei processi naturali che hanno aperto addirittura un nuovo capitolo di questa scienza. È evidente che si possono citare ancora numerosi esempi, tra i quali di grande attualità quelli concernenti l'inquinamento dell'ambiente che di per sè costituisce un problema di interesse mondiale. Vorrei dare adesso degli esempi per illustrare alcune recenti e recentissime ricerche che sono condotte in campi al momento in forte espansione e nei quali si stanno concentrando sforzi ed interessi di numerosi ricercatori.

(*) Laboratorio per Ricerche Radiometriche applicate alla Geocronologia e alla Paleoecologia del C.N.R. - Pisa.

Gli esempi che vorrei illustrare riguardano: la utilizzazione della geochimica per lo studio del paleomagmatismo in relazione al suo ruolo nei confronti della tettonica a placche e, nel quadro della geochimica isotopica, due esempi di come l'estrema raffinatezza dei mezzi a disposizione permetta di affrontare problemi di notevole interesse che sino a pochi anni fa non potevano essere intrapresi.

È noto come man mano che ci si allontana nel tempo sia più difficile, mancando l'apporto di dati geofisici diretti, ricostruire frontiere tra le placche senza l'ausilio di altri metodi indiretti. Tra questi il più importante è quello fornito dallo studio delle rocce vulcaniche, data la stretta connessione tra tipo di roccia e natura del processo geodinamico in atto. Ma le rocce vulcaniche antiche hanno subito numerose alterazioni tali da pregiudicare una loro classificazione basata sull'analisi degli elementi maggiori; anche le proporzioni degli elementi cosiddetti in traccia sono modificate da deboli processi di alterazione (Hart et al., 1974; Miyashiro, 1972). Solo alcuni elementi geochimicamente poco mobili rimangono inalterati nei loro rapporti permettendo un riconoscimento della vera origine delle rocce in esame.

TABELLA 1

<i>Tipo di roccia</i>	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	<i>Autori</i>
Basalti oceanici attuali	0,70274	Hart, 1972
Spilite dei fondi oceanici	0,70360	
Troodos basalti freschi	0,7044	Peterman et al., 1971
Troodos basalti alterati	0,7056	
Diabase Rosignano	0,7035	Pisa, risultati non pubblicati
Basalto Liguria	0,7054	

In un articolo del 1974 alcuni autori (A.G. Hermann, M.J. Potts e D. Knoke, 1974) mettono a confronto i dati relativi ai contenuti in terre rare di ofioliti del Mid Atlantic Ridge con quelli ottenuti su stessi tipi di rocce della geosinclinale ercynica della Germania e di diverse località della Svizzera. Essi concludono che il metamorfismo di basso grado (400°) e la spilitizzazione stessa non alterano l'originale distribuzione e concentrazione delle terre rare e che quindi l'analisi di questi elementi può essere utilizzata per lo studio genetico di rocce vulcaniche antiche. Questo parametro (cioè la distribuzione delle terre rare) sembra, da un punto di vista « diagnostico », superiore a quello ricavato dallo studio della composizione isotopica iniziale dello Sr che subisce leggere modificazioni durante i fenomeni di metamorfismo di basso grado dovuto, secondo alcuni autori, all'interazione dell'acqua di mare (E.T.C. Spooner et al., 1974). Infatti le composizioni isotopiche dello Sr di rocce basaltiche, con molta probabilità rappresentanti ex fondi oceanici, sono leggermente superiori a quelle dei basalti oceanici attuali, come possiamo vedere da alcuni esempi riportati nella Tab. 1.

A parte questa variazione secondaria della composizione isotopica dello Sr nella fig. 1 è chiaro come le composizioni isotopiche iniziali dello Sr in un certo gruppo di rocce attuali siano molto vicine tra loro e quindi poco indicative rispetto agli andamenti e distribuzione delle terre rare. Questa possibilità offerta dalle terre

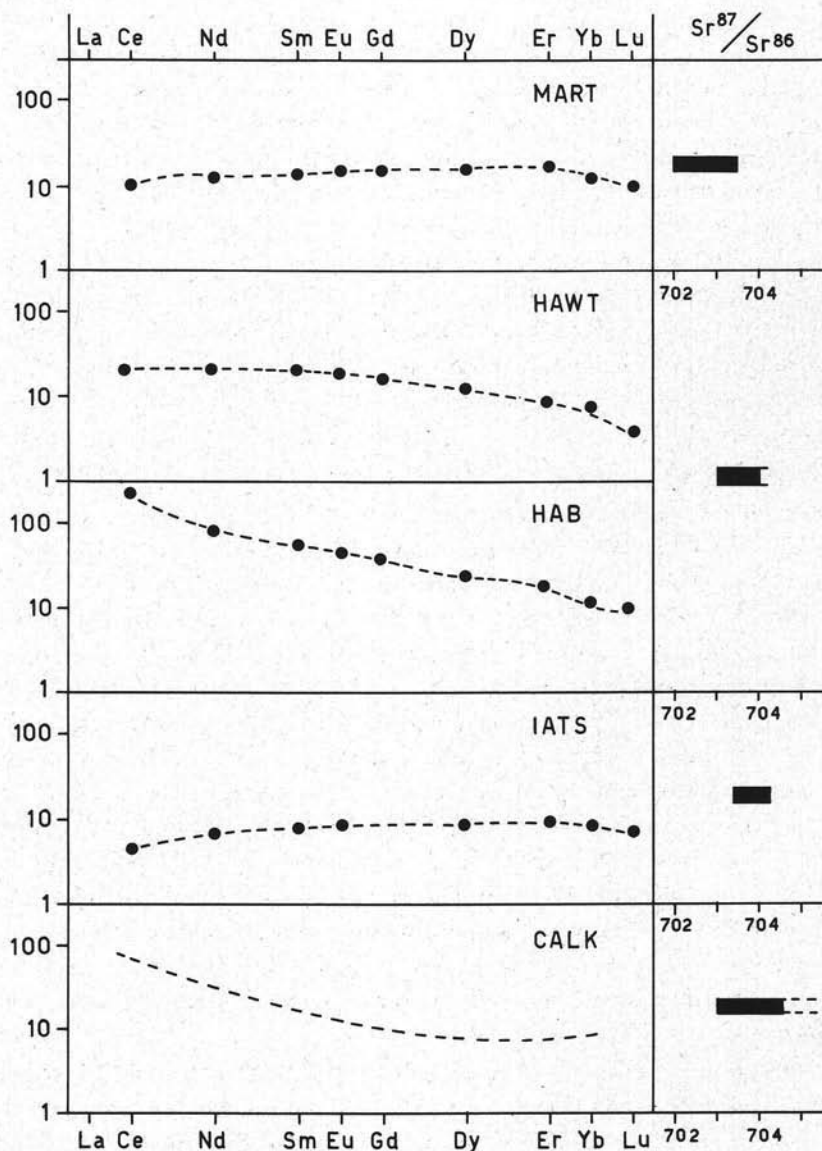


Fig. 1. — Variazioni delle concentrazioni delle terre rare e della composizione isotopica iniziale dello stronzio in diversi tipi di magmi. Le concentrazioni delle terre rare sono normalizzate ai valori medi delle condriti. MART = tholeiti di ridge, HAWT = tholeiti di isole (Hawaii), HAB = basalti alcalini delle isole (Hawaii), IATS = tholeiti di arco, CALK = serie calcoalcaline. Provenienza dei dati dalle varie fonti citate in bibliografia.

rare è stata già oggetto di ricerche da parte di diversi autori, specialmente per quanto riguarda lo studio di rocce metavulcaniche.

Oltre alle terre rare sono stati recentemente presi in considerazione per lo stesso scopo alcuni elementi particolari genericamente indicati come refrattari o immobili. L'andamento e i rapporti reciproci di questi elementi (Ti, Zr, Y e qualche volta Sr) sembrano essere conservati anche in rocce metamorfosate non solo in metamorfismo di basso grado, ma anche a facies più spinte come gli scisti a glaucofane. J.A. Pearce e J.R. Cann nel 1971 e gli stessi autori nel 1973 determinando i contenuti di questi elementi in più di 200 campioni di rocce basaltiche attuali di ben precisa classificazione sono stati in grado di costruire alcuni diagrammi «discriminanti» e precisamente diagrammi ternari Ti-Zr-Y per i basalti originati all'interno delle placche (ocean island e continental basalts per gli AA.) mentre i basalti dei fondi oceanici, le tholeiti a basso contenuto di K e i basalti delle serie calcoalcaline possono essere distinti utilizzando un diagramma binario Ti-Zr e uno terziario Ti-Zr-Sr (quest'ultimo utile per basalti non molto alterati). Riportando su questi diagrammi i dati ottenuti da campioni di origine non determinata è possibile un loro riconoscimento e classificazione.

In definitiva questi non sono altro che esempi trasferiti alla geochimica del principio dell'attualismo che ha guidato da sempre le ricerche di geologia.

Nel campo della geochimica isotopica uno dei fatti più salienti è, secondo la mia opinione, dato dall'inizio di un «ritorno sulla terra» di numerose forze già impegnate nella laboriosa campagna lunare e extraterrestre. I metodi di spettrometria di massa sia per solidi che per gas sono stati portati a livelli di raffinatezza, precisione e sensibilità impensabili appena 10 anni fa. Gli sforzi fatti in questo campo in vista delle ricerche sulle rocce lunari hanno portato a tanto, ed i primi risultati ottenuti con le nuove metodologie sia nel campo dei solidi (Sr e Pb) che in quelli dell'analisi dei gas sembrano promettere una nuova svolta nel campo della geochimica isotopica. Vorrei illustrare questo con due esempi, uno concernente la composizione isotopica iniziale dello Sr, l'altro riguardante i gas rari, in modo da avere un'idea del passo in avanti compiuto e delle possibilità che ne derivano. Già una volta nel 1971 ebbi l'occasione di accennare alla possibilità offerta dalla spettrometria di massa a campo magnetico programmato parlando al congresso di Roma; eravamo (appena 3 anni fa) agli inizi. Oggi strumenti di questo tipo sono in uso in diversi laboratori, che come già detto orientano le loro ricerche su problemi terrestri.

Per illustrare il primo caso, cioè quello relativo all'analisi isotopica dello Sr, ho scelto un lavoro di S. Hart et al. (1973) uno dei primi ad impiegare queste nuove tecniche su rocce terrestri. Si tratta di una serie di misure di composizione isotopica dello Sr eseguite su campioni provenienti dall'Islanda e dal Reykjanes Ridge. La localizzazione dei campioni è illustrata in fig 2; lo scopo era quello di controllare quali variazioni oltre che di chimismo esistevano tra i due basalti, quello del ridge e quello dell'Isola. È noto come i basalti di ridge siano diversi

da quelli delle isole; malgrado in tutti e due i casi si tratti di tholeiti a basso contenuto di K, le tholeiti di ridge sono caratterizzate dai contenuti estremamente bassi di grossi cationi come Rb, Sr, Ba e Cs e da bassi valori della composizione isotopica dello Sr medesimo. Ciò è in genere spiegato con una loro derivazione da un mantello impoverito in questi elementi e perciò diverso da quello che rappresenta la sorgente dei basalti delle isole. Il problema è capire come due

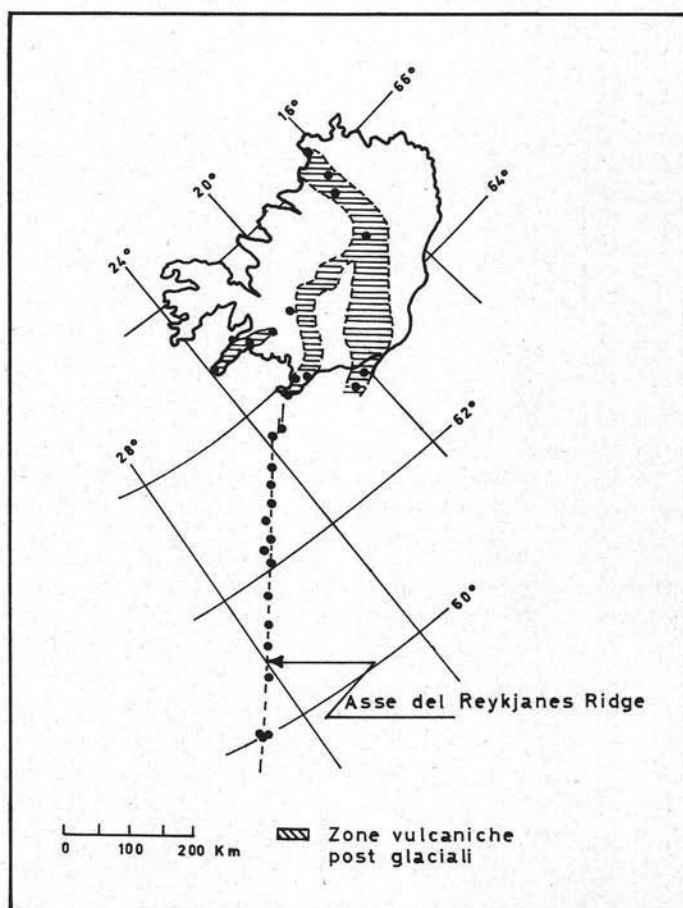


Fig. 2. — Localizzazione dei campioni di basalto dal Reykjanes Ridge (da S.R. Hart et al., 1973, semplificato).

sorgenti del mantello possano mantenere le loro caratteristiche separate e invariate quando ambedue sono molto vicini come il caso delle isole oceaniche situate vicino al ridge in fase di spreading. Una possibilità di spiegazione risiede nel concetto di « mantle plume » o « hot spot ».

Nella zona in esame uno studio geochimico, compreso anche quello sulle terre rare, era già stato compiuto. Solo variazioni minori negli elementi maggiori sono state messe in evidenza, essendo i campioni di ridge rappresentati quasi sempre da quarzo tholeiti e quelli dell'isola olivin-tholeiti. Forti differenze invece furono riscontrate negli elementi minori con diminuzione regolare dei medesimi procedendo dall'isola a 400 km south nel ridge. Questa variazione era inoltre accompagnata da una continua diminuzione in terre rare leggere rispetto a quelle pesanti. Sugli stessi campioni sono state eseguite le misure di composizione isotopica dello Sr. I risultati ottenuti sono visibili nella fig. 3.

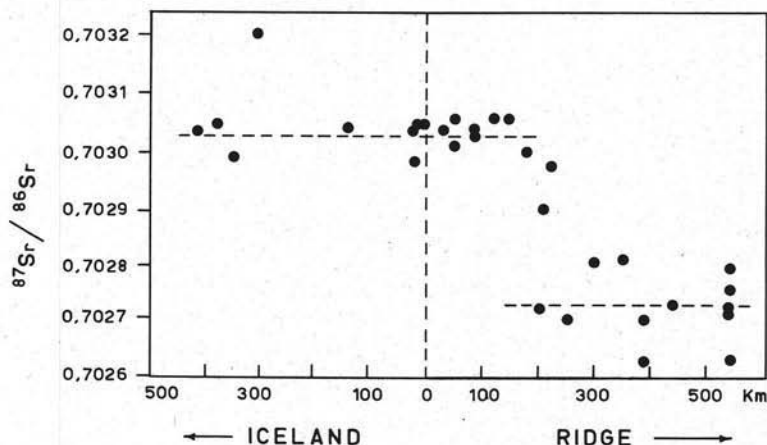


Fig. 3. — Variazione della composizione isotopica dello Sr nei campioni di basalti tholeitici in funzione della distanza dalla penisola di Reykjanes (da S.R. Hart et al., 1973).

Vorrei innanzitutto far notare un punto che si richiama a quanto detto prima sulla precisione e sensibilità delle misure oggi possibili e cioè che tutti i valori, esclusi tre campioni, stanno in un intervallo di composizione isotopica tra 0,70306 e 0,70270, cioè in un ristrettissimo intervallo, e che quindi, differenze di due volte l'errore massimo 0,00010 sono già significative. La possibilità di mettere in luce queste piccole differenze ci permette di dividere questi campioni in due gruppi, di ridge e di isola, con un tratto di composizione variabile al confine tra i due tipi di basalti. Il valore medio dei basalti di isola e di circa 200 km di ridge adiacente, salvo un'eccezione, è di 0,70304, cioè 16 campioni coprenti una distanza di 600 km sono identici nell'errore sperimentale. Nessun'altra vasta area vulcanica esistente ha sino ad oggi mostrato una tale costanza di composizione isotopica iniziale dello Sr. Nella zona tra 200-250 km a sud si nota una rapida fluttuazione nei valori della composizione isotopica che poi calano ad un valore medio costante di 0,7027, tipico dei basalti di ridge in fase di spreading. La differenza in composizione isotopica tra le tholeiti di isola e quelle comprese tra 250 km a sud va di pari passo, come

già accennato, con le concentrazioni degli elementi in traccia che però variano in modo molto più graduale. Tra le diverse conclusioni che gli autori traggono da questi risultati, una abbastanza importante è la dimostrazione, data l'esistenza di questa, anche se piccola, differenza di composizione isotopica, dell'impossibilità di derivazione per frazionamento delle tholeiti dell'isola da quelle di ridge come sostenuto da O'Hara e quindi la possibile esistenza di due sorgenti magmatiche diverse in accordo con l'ipotesi della « mantle plume ». Anche se l'interpretazione della genesi di questi basalti può essere diversa, quello che mi preme qui rilevare è come le nuove metodologie di misura dei rapporti isotopici dello Sr abbiano aperto campi di indagine e problematiche insospettabili fino a pochi anni fa.

Un altro campo di estremo interesse per la geochimica isotopica riguarda l'analisi quantitativa ed isotopica dei gas rari contenuti nelle rocce terrestri. Contro le migliaia di misure già eseguite su rocce lunari e meteoriti, stanno poche decine su rocce terrestri, ma già queste poche mostrano risultati di notevole rilievo.

La difficoltà di eseguire e interpretare le concentrazioni ed i rapporti isotopici dei diversi gas rari non è data solo dalla piccola quantità di gas contenuti, ma anche dai contributi estranei quali la contaminazione con l'atmosfera e la produzione di radionuclidi del decadimento in loco di K, U e Th che alterano notevolmente gli andamenti originali. Ma per fortuna abbiamo a disposizione, sempre nei basalti oceanici, il materiale più rispondente allo scopo. Infatti le porzioni vetrificate dei prodotti raffreddati rapidamente non hanno avuto scambi con l'acqua di mare e i bassi contenuti in K, U, Th di basalti abissali, insieme alla loro età recente non hanno permesso un accumulo apprezzabile dei prodotti di decadimento e fissione. J. Dymond e L. Hogan nel 1973 hanno analizzato sotto questo punto di vista campioni di pillows del M.A.R. (sia margini vetrificati, che la parte interna microcristallina) ed hanno messo in evidenza andamenti, nelle concentrazioni dei gas rari contenuti, più simili a quelli solari e extraterrestri che a quelli atmosferici attuali e concludono che questi campioni contengono gas rari in proporzioni simili a quelle primordiali. Al contrario i campioni cristallizzati all'interno dei pillows hanno andamenti simili a quelli dell'atmosfera dimostrando così uno scambio con l'acqua di mare. In questo lavoro gli autori usano tecniche di estrazione e purificazione di gas tali da influenzare il meno possibile i rapporti di concentrazione originali, piuttosto che cercare di misurare differenze di composizione isotopica. I risultati ottenuti possono essere sintetizzati nei due diagrammi nei quali si confrontano i dati sui basalti con quelli di rocce extraterrestri, tutti riferiti alla linea di equilibrio con l'atmosfera (fig. 4, 5).

In un lavoro del 1969 Clark, Beg e Craig misero in evidenza il fatto che l'elio disciolto nelle acque profonde del Pacifico era arricchito in He^3 rispetto a quello atmosferico e poteva rappresentare una sorgente di He^3 in grado di equilibrare quello perso nell'alta atmosfera. Gli stessi autori proposero che l' He^3 in eccesso fosse prodotto e introdotto nelle profondità oceaniche dal degassamento continuo del materiale del mantello che viene alla superficie nei fondi oceanici lungo gli

assi del ridge dove la crosta oceanica è continuamente in formazione. Mediante gli eccessi di He^3 del Pacifico e dell'Atlantico in un successivo lavoro (Craig, Clark and Beg, in stampa) gli autori giungono ad un valore medio di flusso di He^3 di 4 atomi/cm²/sec pari a quello (stimato) di fuga dall'atmosfera. Questi fatti però

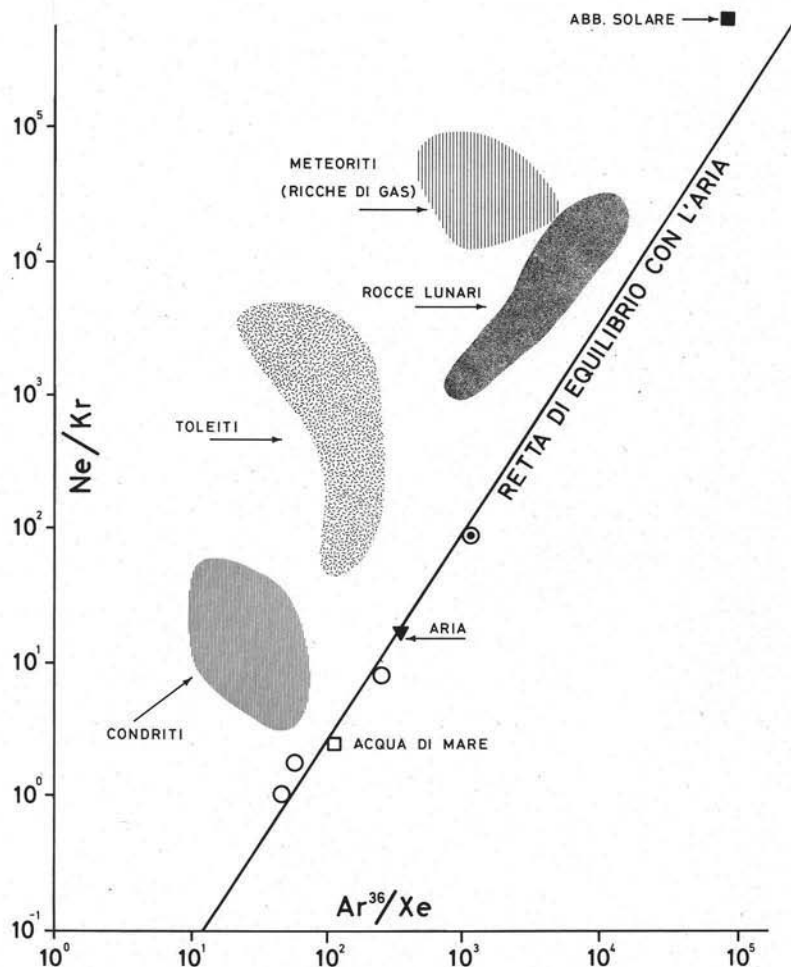


Fig. 4. — Diagramma $^{36}\text{Ar}/\text{Xe}$ - Ne/Kr per diversi tipi di materiali extraterrestri. Si noti la composizione primitiva dei gas delle tholeiti dei fondi oceanici. ○ campioni di basalto olocristallini. ○ enstatite in equilibrio con l'aria a 1500° (da J. Dymond e L. Hogan, 1973).

non dimostrano ancora che l' He^3 in eccesso presente nell'acqua dei fondi oceanici sia dovuto al degassamento terrestre; esso potrebbe (W.R. Sheldon, J.W. Vern, 1972) essere l'effetto di recenti inversioni e possibili annullamenti del campo magnetico terrestre durante i quali il rapporto He^3/He^4 dell'atmosfera sarebbe stato notevolmente alterato dal vento solare e dalla maggiore penetrazione dei raggi cosmici.

In un recentissimo lavoro J.E. Lupton e H. Craig (in stampa) mettono in evidenza l'esistenza di He con rapporto isotopico He^3/He^4 dieci volte più alto di quello atmosferico intrappolato in basalti oceanici recenti (margini vetrificati). I campioni esaminati sono rappresentati da 5 basalti tholeitici provenienti dal Pacifico. Senza dilungarci nella tecnica dell'estrazione, purificazione e misura dei campioni, per le quali rimandiamo al lavoro originale, diremo solo che i «bianchi» di He^3 corrispondono a $9,10^{-15}$ cc STP di questo nuclide. L'accuratezza della misura del

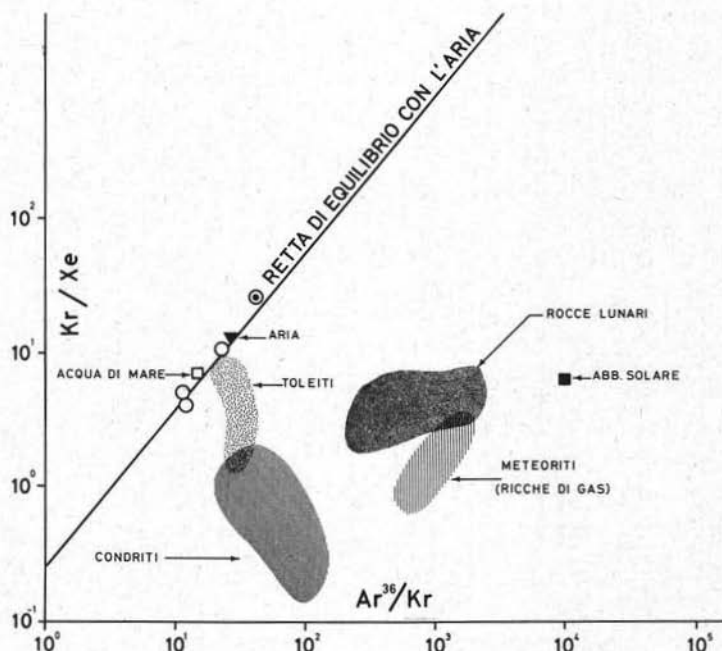


Fig. 5. — Diagramma $^{36}\text{Ar}/\text{Kr} - \text{Kr}/\text{Xe}$ per diversi tipi di materiali extraterrestri. Si noti la composizione primitiva dei gas delle tholeiti dei fondi oceanici. ○ campioni di basalto olocristallini. ⊙ enstatite in equilibrio con l'aria a 1500° (da J. Dymond e L. Hogan, 1973).

rapporto He^3/He^4 è del 5-10 %. I risultati ottenuti danno valori di $1,4 \cdot 10^{-5}$ per il rapporto He^3/He^4 cioè dieci volte più alto di quello atmosferico pari a $1,46 \cdot 10^{-6}$ (B.A. Mamyurin et al., 1971). La sola sorgente possibile di He con composizione isotopica simile è il componente primordiale di He come quello misurato nelle meteoriti litoidi ($\text{He}^3/\text{He}^4 = 3,10^{-4}$). Data la provenienza dei campioni rispetto all'asse di spreading l'età delle tholeiti è stimata meno di 10^6 anni e quindi la produzione «in loco» di He^4 dopo il raffreddamento può essere causa di abbassamento del rapporto di solo 1-3 %. Rapporti anomali di He^3/He^4 (tre volte più alti di quelli dell'atmosfera) sono stati recentemente osservati da Tolstikhin et al. (1974) in xenoliti ultramafici della Kamciackta e dell'Antartide che gli autori suppongono di origine diretta dal mantello.

Oltre al rilevante interesse scientifico relativo alla storia iniziale della crosta terrestre e alla natura dei processi produttivi ed evolutivi della crosta oceanica, questi dati e queste ricerche sono attualmente e potenzialmente validi per altre come ad esempio lo studio della circolazione oceanica mediante serie di misure a diverse profondità e in diverse località dell'anomalia He^3 . Un altro campo di ricerca, anche se indirettamente collegato a queste problematiche, ma sempre concernente la geochimica isotopica dei gas rari e in particolare l'elio riguarda la possibilità di fuga di questo gas dalle rocce, non solo in processi di alta temperatura, ma anche quando le rocce in esame siano sottoposte a forti azioni di stress e accumulo di tensioni come può accadere prima dello scatenarsi di terremoti. Prime ricerche in questo campo (Craig, comunicazione personale) sono in corso e riguardano le variazioni nel tempo dei contenuti e delle composizioni isotopiche dell' He e del Rn in manifestazioni naturali. Questi due gas verosimilmente occupano stesse posizioni nelle rocce essendo ambedue prodotti di uno stesso procedimento di decadimento radioattivo e reagiranno quindi in modo analogo, tenendo ovviamente conto delle loro concentrazioni relative, coefficienti di diffusione ed altri fattori, alle compressioni e sollecitazioni alle quali una roccia può essere sottoposta. Inutile sottolineare l'importanza di ricerche e studi sistematici di questo tipo per il nostro paese, una delle zone più sismicamente attive dell'Europa. Per concludere questa parziale panoramica delle possibilità di studi e risultati oggi offerti dalla geochimica e geochimica isotopica direi che, pur riconoscendo i notevoli e lodevoli sforzi ed i risultati ottenuti dall'attuale Comitato Nazionale per le Scienze Geologiche e Minerarie del C.N.R. nei confronti di laboratori e singoli individui che svolgono ricerche in questi campi, uno sforzo ancor più deciso deve essere attuato per creare, quando possibile, nuove strutture operative che, insieme a quelle esistenti, possano essere il centro di formazione culturale di nuove forze di lavoro indispensabili al progresso del settore.

BIBLIOGRAFIA

- CLARKE W.B., BEG M.A., CRAIG H. (1969), *Excess He^3 in the sea: evidence for terrestrial primordial helium*, Earth Planet. Sci. Lett., 6, 213.
- CRAIG H., CLARKE W.B., BEG M.A., *Excess He^3 in deep water on the East Pacific Rise*, Earth Planet. Sci. Lett., in stampa.
- DYMOND J., HOGAN L. (1973), *Noble gas abundance patterns in deep sea basalts-primordial gases from the mantle*, Earth Planet. Sci. Lett., 20, 131-139.
- FERRARA G. (1971), *Recenti sviluppi dei metodi di geocronologia isotopica*, Rendiconti Soc. Ital. Mineralogia e Petrologia, XXVII, 249-58.
- HART S.R. (1972), *Sr isotopic composition of the oceanic crust*, Carnegie Inst. Wash. Yearbook (Dept. of Terrestrial Magnetism), 71, 288-290.
- HART S.R., ERLANK A.J., KABLE E.J.D. (1974), *Sea floor basalt alteration: some chemical and Sr isotopic effects*, Contr. Mineral. and Petrol., 44, 219-230.
- HART S.R., SCHILLING J.G., POWELL J.L. (1973), *Basalts from Iceland and along the Reykjanes Ridge. Sr isotope geochemistry*, Nature physical science, 246, 104.

- HERMANN A.G., POTTS M.J., KNAKE D. (1974), *Geochemistry of the Rare Earth Elements in Spilites from the Oceanic and Continental Crust*, Contr. Mineral. and Petrol., 44, 1-16.
- LUPTON J.E., CRAIG H. (1974), *Excess He³ in Oceanic basalts: Evidence for terrestrial primordial helium*, Pre-print.
- MAMYRIN B.A., KAMENSKIY L.L., YAKUTSENI V.P., ANUFRIEV S.G., TOLSTIKHIN I.N. (1971), *Helium isotopes in nature*, Geochemistry International, 8, 4, 575-589.
- MIYASHIRO A., THOMPSON G., SHIDO F. (1972), *Trace elements distribution in fractionated oceanic basalts*, Chem. Geol. Netherl., 9, 2, 89-97.
- PEARCE J.A., CANN J.R. (1971), *Ophiolite origin investigated by discriminant analysis using Ti, Z and Y*, Earth Planet. Sci. Lett., 12, 339.
- PEARCE J.A., CANN J.R. (1973), *Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analysis*, Earth Planet. Sci. Lett., 19, 290-300.
- PETERMAN Z.E., COLEMAN R.G., HILDRETH R.A. (1971), *Sr⁸⁷/Sr⁸⁶ in mafic rocks of the Troodos massif, Cyprus*, U.S. Surv., Papers 750 D, 157-161.
- SHELDON W.R., VERN W. (1972), *Atmospheric helium and geomagnetic field reversals*, J. Geophys. Res., 77, 6194.
- SPOONER E.T.C., BECKINSALE R.D., FYFE W.S., SMEWING J.D. (1974), *O¹⁸ enriched ophiolitic metabasic rocks from E. Liguria (Italy), Pidos (Greece) and Troodos (Cyprus)*, Contr. Mineral. and Petrol., 47, 41-62.
- TOLSTIKHIN I.N., MAMYRIN B.A., KHABARIN L.V. (1972), *Anomalous helium isotopic composition of some xenoliths*, Geochem. Int., 9, 407.