

D. STOLFA

ALCUNI NUOVI DATI SUL BORO NELLE TECTITI

SOME NEW DATA ON BORON IN TEKTITES

Riassunto breve — Mediante spettrografia di emissione ottica, applicando una nuova tecnica, è stato determinato il contenuto in boro di alcune tectiti ed altri materiali silicatici. In base ai dati ottenuti vengono espone delle considerazioni sul metodo analitico e l'origine delle tectiti.

Parole chiave: Tectiti, Boro, Spettrografia.

Abstract — *Boron has been determined in some new tektite samples and other silicate materials by d.c. arc spectrography using a new technique. The technique is briefly described and the origin of tektites discussed.*

Key words: *Tektites, Boron, Spectrography.*

Introduzione

L'origine delle tectiti è stata per lungo tempo oggetto di diverse ipotesi e controversie (O'KEEFE, 1976). Attualmente due soltanto sono le ipotesi rimaste in discussione. Una ritiene che le tectiti siano dei prodotti vulcanici lunari lanciati dalla luna nello spazio ed arrivati sulla terra. Questa teoria trova in O'KEEFE (1976 e 1980) il suo principale sostenitore. L'altra, sostenuta dalla maggior parte degli studiosi, considera le tectiti derivate dalla fusione di materiale crostale terrestre in seguito all'impatto di una grossa meteorite o di una cometa con la superficie terrestre (ad es. TAYLOR, 1973 e 1975).

A questo riguardo, sulla traccia di quanto già fatto da MILLS (1968) e TAYLOR & KAYE (1969), considerando che la distribuzione del boro in natura è abbastanza ben nota nelle sue linee fondamentali ed in generale caratteristica per i vari tipi di materiali terrestri ed extraterrestri finora noti ed ana-

lizzati, MILLS (1968) e HARDER (1974), si è ritenuto che degli ulteriori dati sul contenuto in boro delle tectiti potessero rappresentare un contributo alla identificazione del materiale originario delle tectiti stesse.

La determinazione del boro, con sufficiente precisione ed accuratezza, nei materiali silicatici naturali, a livello di ppm e su piccole quantità di materiale, presenta sensibili difficoltà anche con le tecniche più complesse e costose come la attivazione neutronica e la spettrometria di massa.

In questo contesto, volendo disporre di una tecnica analitica sufficientemente rapida ed adeguata per precisione ed accuratezza, si è sviluppato e messo a punto, per l'analisi delle tectiti e materiali simili, il metodo spettrografico di emissione ottica studiato nelle linee generali da NEL (1968). L'applicazione del nuovo metodo spettrografico a dei campioni forniti da Mills per un controllo dell'accuratezza del metodo mediante confronto con i dati da lui ottenuti con un metodo colorimetrico molto sensibile e preciso, ma pure molto laborioso e delicato (MILLS, 1968), è stata ritenuta un ulteriore fattore di interesse, venendo a precisare i limiti del nuovo metodo analitico nelle applicazioni in campo geochimico.

Parte sperimentale

Il metodo analitico

La determinazione del boro in materiali silicatici mediante spettrografia di emissione ottica, con i metodi comunemente adottati, presenta limiti di rivelabilità, sensibilità ed accuratezza non sempre adeguati alle necessità della ricerca geochimica. Questi limiti sono conseguenza anche delle interferenze da parte delle bande di emissione del gruppo SiO (AHRENS & TAYLOR, 1961) e della riga del Fe a 2497.82 Å (BUGRY & SHAW, 1964) in corrispondenza della riga più sensibile del boro (B 2497.73 Å) e della formazione di composti refrattari come B₄C. La tecnica messa a punto ed adottata per questo lavoro elimina queste interferenze e migliora notevolmente la sensibilità ed il limite di rivelabilità ottenibili in precedenza. Anche la precisione e l'accuratezza ottenute sono da considerarsi buone. I dettagli del metodo sono riportati in tab. I, mentre qui di seguito vengono considerati gli aspetti più importanti dello stesso.

Spettrografo	Jarrel Ash, Mark 2, 3.4 metri, a reticolo piano. Dispersione: 5 Å/mm nel I° ordine; 2.5 Å/mm nel II° ordine.
Illuminazione	Sistema a tre lenti per la massima intensità con illuminazione uniforme. Settore logaritmico Hilger a 7 gradini di ragione 2.
Fenditura	10 μ.
Preesposizione	zero.
Esposizione	40".
Eccitazione	anodica; arco 12 A c.c.
Elettrodi	National Carbon Co. 'Special graphite electrodes' C-I. Anodo con cavità di 3.18 x 5 mm. Catodo appuntito.
Atmosfera	N ₂ , stabilizzata mediante Stallwood jet: flusso 6 l/min.
Tampone spettrografico	CuO, BDH 'Analar'. Previa aggiunta dello 0.1% di SnO ₂ viene mescolato col campione nel rapporto 2:1.
Lastra	Ilford ordinary N. 30 backed.
Sviluppo	Kodak D 19 b; 5' a 20° C.
Fissaggio	Amfix ultrarapido; 5'.
Calibrazione	'Self calibration' (Ahrens e Taylor, 1961).
Riga analitica	B 2497.73 Å, nel II° ordine.
Standard interno	Sn 2495.53 Å, nel II° ordine.

Tab. I - Condizioni sperimentali.
- *Experimental conditions.*

Secondo quanto suggerito da SEWELL (1963), per eliminare la banda di emissione del gruppo SiO è stata usata un'atmosfera di azoto stabilizzata mediante Stallwood Jet (STALLWOOD, 1954). Per evitare la formazione di composti refrattari come tampone spettrografico è stato usato CuO, anziché la solita grafite. L'uso del CuO ha portato praticamente alla soppressione dell'interferenza del Fe e ad un forte aumento della volatilità del boro. Se la concentrazione del boro nel campione è relativamente elevata è possibile una parziale sovrapposizione dei periodi di volatilizzazione del boro e del ferro,

perciò si è preferito lavorare con lo spettro del II° ordine. Si è osservato ancora che per le concentrazioni di boro più basse il solo uso del CuO (senza l'atmosfera di N₂ era già sufficiente ad eliminare le bande di emissione del gruppo SiO. Come standard interno è stato usato lo stagno (Sn 2495.53 Å), che si è dimostrato ideale quanto a volatilità e comportamento nell'arco. Per la costruzione della curva di taratura ci si è serviti di una matrice artificiale di composizione corrispondente a quella media delle tectiti (CHAO, 1963). Il boro è stato aggiunto alla matrice sia come B₂O₃ che come vetro borosilicato (NBS91), senza che si notassero differenze apprezzabili. Altre matrici artificiali (granito-argillite ed argillite-quarzo) hanno dato risultati che si allineavano tutti sulla prima curva di taratura, confermando così la generale accuratezza del metodo adottato. Il contenuto in boro della matrice è stato determinato col metodo delle addizioni. Un certo grado di incertezza esiste nel valore così ottenuto e conseguentemente l'accuratezza ai livelli più bassi ne è influenzata.

Risultati e discussione

Per quanto riguarda il metodo spettrografico, la buona accuratezza della tecnica adottata è confermata, oltre che dal fatto, già notato, che standards artificiali con matrici diverse sono risultati allinearsi sulla stessa curva di taratura, anche dal generale buon accordo, per i campioni in comune, dei dati spettrografici con i dati colorimetrici di Mills, se si escludono le impattiti di Henbury e Ries Kessel. Se si tratti, nel caso di queste impattiti, di errore da una parte o dall'altra, o di risultati diversi dovuti all'eterogeneità del materiale analizzato, come l'accordo degli altri risultati fa ritenere molto probabile, è difficile da dire in quanto per questi campioni è stato possibile eseguire una sola determinazione. Tutte le altre analisi sono state condotte in "triplicato" ed i risultati riportati sono la media delle tre determinazioni. È tuttavia possibile che i valori ottenuti per le concentrazioni al di sotto di 3 ppm siano troppo alti di circa 1 ppm. Questa considerazione si basa essenzialmente sul valore comparativamente più alto ottenuto per il G-1 rispetto al valore (1.44 ppm) riportato da MILLS (1968). Al di sopra di 3 ppm si ritiene che i risultati siano accurati per lo meno entro il 10%.

La precisione calcolata su tre determinazioni è risultata in genere inferiore al 7% (coefficiente di variazione).

Per quanto riguarda il limite di rivelabilità e la sensibilità, è possibile determinare, con soddisfacente precisione, concentrazioni nettamente inferiori ad 1 ppm (anche 0.1 ppm). È stato infatti possibile, senza difficoltà, determinare il boro nella frazione silicatica della meteorite Tennesilm (una condrite del gruppo L o più precisamente ad olivina ed iperstone), dopo aver separato la fase metallica, ottenendo una precisione del 6% (coeff. di var.). Questo metodo quindi, previa una buona standardizzazione e separando la fase metallica, è facilmente applicabile, anche all'analisi del boro nelle aeroliti (nelle fasi silicatiche).

Esaminando i risultati della determinazione del boro nei vari materiali analizzati che sono riportati in tab. II, si possono fare le seguenti considerazioni.

- I dati ottenuti per le tectiti analizzate rientrano perfettamente nei dati riportati in letteratura dai precedenti autori (PREUSS, 1935; CHAO, 1963; MILLS, 1968; TAYLOR & KAYE, 1969).
- L'intervallo di concentrazione trovato per i campioni analizzati risulta piuttosto ristretto (14-32 ppm).
- Il valore medio del boro per le australasiti esaminate risulta di 22.3 ppm, i valori medi per le tectiti australasiatiche esaminate da MILLS (1968) e TAYLOR & KAYE (1969) sono rispettivamente 25.6 ppm e 27.8 ppm. I dati medi si possono considerare quindi abbastanza vicini pur riguardando materiali raccolti in località molto distanti fra loro.
- Come già osservato da MILLS (1968), la variazione nei valori del boro per i campioni provenienti dallo stesso "campo di dispersione" è molto maggiore dell'errore analitico. Questo fatto, pur nell'ambito di un intervallo di variazione generale relativamente ristretto, è indicativo di una certa eterogeneità del materiale originario delle tectiti o di una perdita di boro non uniforme per i vari campioni. Queste considerazioni possono essere estese anche ai dati di PREUSS (1935), MILLS (1968) e TAYLOR & KAYE (1969), considerando i quali si può anche affermare che non ci sono nette differenze fra le tectiti dei vari "campi di dispersione"; le variazioni fra "campi" diversi essendo dello stesso ordine di quelle nell'ambito di uno stesso "campo". Ciò fa pensare, pur nell'ambito di una relativa eterogeneità,

CAMPIONI NUOVI	LOCALITA' DI PROVENIENZA	B p.p.m.
Tek 1 Indocinite	Bangkok, Thailandia	20.8
Tek 2 Indocinite	Bangkok, Thailandia	14.5
Tek 3 Indocinite	Bangkok, Thailandia	23.5
Tek 4 Indocinite	Bangkok, Thailandia	30.6
Tek 5 Australite	Strathearn, S. Australia	19.2
Tek 6 Australite	Strathearn, S. Australia	32.0
Tek 7 Indocinite	Bangkok, Thailandia	15.4
Tek 7 (a)		14.6
Tek 7 (b)		16.8
Tek 7 (c)		15.4
Tek 7 (d)		15.7
Tek 7 (e)		16.3

CAMPIONI FORNITI DA MILLS		Mills	Questo lavoro
		B p.p.m.	B p.p.m.
IC 492 Indocinite	Dalat, S. Vietnam	21.0	18.5
M 2 Moldavite	Boemia	19.4	18.6
1176 Australite	Edjudina, W. Australia	15.2	14.5
B 5 Bediasite	Somerville, Texas	14.0	13.8
Vetro di Darwin	Tasmania	25.0	26.0
Impattite	Ries Kessel, Bollstadt	26.0	22.0
Impattite	Aouelloul, Mauritania	9.4	9.4
Impattite	Henbury, Australia	100.0	70.0
Suolo	Barwell, Leicestershire	42.0	40.0
"Vitrosil" silice pura trasparente		3.0	3.1

STANDARDS INTERNAZIONALI

G-I	2.8
G-H	2.6
W-I	11.0

CONDRITE

Tennasilm (frazione silicatica)	1.25
---------------------------------	------

Tab. II - Dati sperimentali.
- *Experimental data.*

rogeneità del materiale originario, ad una certa costanza nelle condizioni che portano alla formazione delle tectiti, probabilmente per quanto riguarda il tipo di materiale in generale e le condizioni fisiche che conducono alla fusione del materiale stesso.

In seguito ad un analogo esperimento di MILLS (1968) per verificare

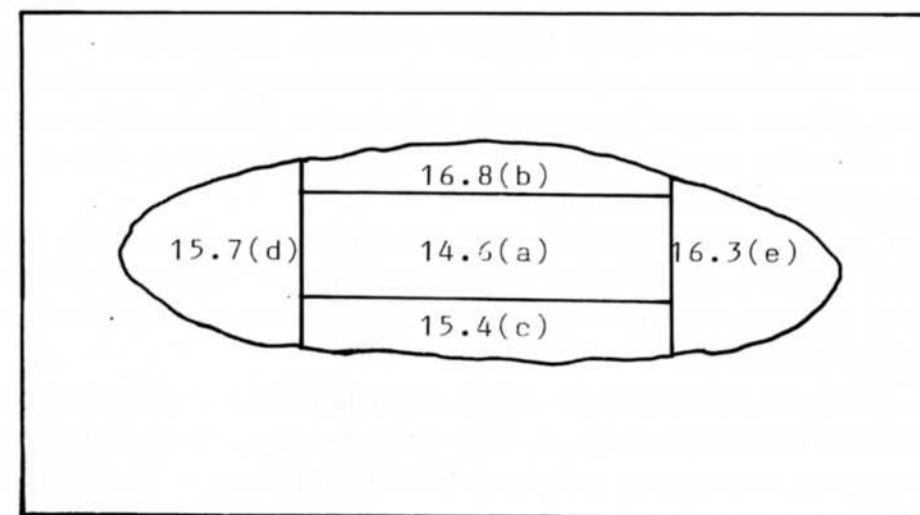


Fig. 1 - Variazione del contenuto in B (ppm) con la posizione nella indocinite Tek 7.
Ingrandimento 2X.
- *Variation of B content (ppm) within the indochinite Tek 7.*
Enlargement 2X.

un'eventuale perdita differenziale del boro, per volatilizzazione ad alta temperatura, la tectite Tek 7 è stata tagliata in 5 pezzi, che sono stati analizzati. In fig. 1 sono mostrati i vari pezzi componenti la tectite e le relative concentrazioni in boro. Oltre a questi valori in tab. II è riportato il valore medio pesato per l'intera Tek 7. Al contrario di quanto sembrano mostrare i dati di MILLS (1968), i dati ottenuti non mettono in evidenza alcuna perdita differenziale di boro delle parti più esterne della Tek 7. Tuttavia per trarre delle conclusioni generali, certe, è necessario analizzare un congruo numero di tectiti di dimensioni diverse. Del resto TAYLOR & KAYE (1969) non trovano sensibili perdite di boro nell'impattite di Henbury e gli stessi dati di tab. II per le impattite esaminate rientrano perfettamente fra i valori trovati per le tectiti (l'impattite di Henbury è eccezionale in quanto il materiale originario contiene sensibili quantità di tormalina).

Allo stato attuale delle conoscenze sulla distribuzione del boro in materiali naturali terrestri (MILLS, 1968; HARDER, 1974) e lunari (MASON & MELSON, 1970; EUGSTER, 1971; HARDER, 1974) noti e diffusi, possibili ragionevoli progenitori delle tectiti, ed in base ai dati ottenuti ed a quelli, già citati,

riportati in letteratura riguardanti il boro nelle tectiti risulta che il contenuto di boro delle stesse si estende ben oltre l'intervallo osservato per le rocce eruttive terrestri e supera di gran lunga quello osservato per i materiali lunari finora analizzati, mentre è compreso (o è simile a) in quello di diversi materiali sedimentari comuni e molto diffusi sulla superficie terrestre (suoli, arenarie, sedimenti argillosi terrestri).

L'ipotesi quindi di un'origine lunare per le tectiti, allo stato attuale, non sembra probabile, mentre risulta favorita l'ipotesi di un'origine terrestre per fusione di materiale crostale superficiale di tipo sedimentario a composizione relativamente eterogenea.

Queste conclusioni sono in accordo non solo con quelle preliminari ottenute dall'autore stesso (STOLFA, 1974) ma anche con quelle ottenute di recente in uno studio molto articolato e completo da SHAW & WASSENBURG (1982).

Ringraziamenti

Desidero ringraziare il prof. L.H. Ahrens, A.J. Erlank e W.A. Nel per l'ospitalità ricevuta, la messa a disposizione della strumentazione e del materiale oggetto di questo lavoro e per i suggerimenti ricevuti. Ringrazio inoltre il dr. A.A. Mills per aver fornito il suo materiale ed i suoi dati per il controllo e confronto del metodo analitico.

Manoscritto pervenuto il 30.VI.1983.

SUMMARY — A new d.c. arc emission spectrographic technique has been developed. This technique eliminates the Fe 2497.82 Å line and SiO emission band interferences on the most sensitive B 2497.73 Å line, which normally occur in emission spectrographic boron analysis of natural silicate materials. At the same time boron volatility in the arc, detection limit and sensitivity are considerably improved. Precision results satisfactory and accuracy is to be considered good.

Furthermore the method has been applied to the boron determination in some tectites and other silicate materials. Experimental conditions are illustrated in table I.

From the analyses carried out with the new method and the literature data on boron distribution in tectites and terrestrial materials it is inferred that the observed boron contents of tectites are compatible with a terrestrial sedimentary parent, while on the basis of the presently known boron distribution in lunar materials a lunar origin of tectites is ruled out.

Bibliografia

- AHRENS L.H. & TAYLOR S.R., 1961 - Spectrochemical Analysis. II.a ed., Pergamon.
- BUGRY R. & SHAW D.M., 1964 - Unreliable boron analysis in paleosalinity investigations. *Nature*, 201: 1314-1315.
- CHAO E.C.T., 1963 - The petrographic and chemical characteristics of tectites. Cap. 3 in Tectites. *J.A. O'Keefe Ed.*, Univ. Chicago Press.
- EUGSTER O., 1971 - Li, Be and B abundances in fines from the Apollo 11, Apollo 12, Apollo 14 and Luna 16 missions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 12: 273-281.
- HARDER H., 1974 - Boron: 5-B-O. In Handbook of Geochemistry II^o-1. K.H. Wedepohl, Ex. Ed., Springer Verlag.
- MASON B. & MELSON W.G., 1970 - The Lunar Rocks. *Wiley Interscience*.
- MILLS A.A., 1968 - Boron in tectites. In Origin and distribution of the elements. *L.H. Ahrens ed.*, Pergamon.
- NEL W.A., 1968 - M. Sc. Tesi. Dipartimento di Geochimica - Università di Città del Capo.
- O'KEEFE J.A., 1976 - Tectites and their origin. *Elsevier*.
- O'KEEFE J.A., 1980 - Comments on "Chemical relationships among irghizites, zhamschinites, Australasian tectites and Henbury impact glass". *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 2151-2152.
- PREUSS E., 1935 - Spektralanalytische Untersuchungen der Tektite. *Chemie der Erde*, 9: 365-418.
- SEWELL J.R., 1963 - Si-O band suppression in the spectrographic analysis of silicate rocks for boron. *Appl. Spectr.*, 17: 166.
- SHAW H.F. & WASSENBURG G.J., 1982 - Age and provenance of the target materials for tectites and possible impactites as inferred from Sm-Nd and Rb-Sr systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 60: 155-177.
- STALLWOOD B.J., 1954 - Air cooled electrodes for spectrochemical analysis of powders. *Jour. Opt. Soc. Am.*, 44: 171.
- STOLFA D., 1974 - Dati sul boro nelle tectiti. *Rend. Soc. It. Min. Petrol.*, 30 (1): 333.
- TAYLOR S.R., 1973 - Tectites, a post-Apollo view. *Earth Sci. Rev.*, 9: 101-123.
- TAYLOR S.R., 1975 - Lunar Science: A post Apollo view. Pergamon.
- TAYLOR S.R. & KAYE M., 1969 - Genetic significance of the chemical composition of the tectites: a review. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33: 1083-1100.

Indirizzo dell'Autore — Author's address:

— Dr. Dario STOLFA
Istituto di Mineralogia e Petrografia
dell'Università degli Studi
P.le Europa 1, I-34127 TRIESTE