

GIAMPIERO POLI \*, PIERO MANETTI \*, ANGELO PECCERILLO \*, ALFREDO CECCHI \*\*

## DETERMINAZIONE DI ALCUNI ELEMENTI DEL GRUPPO DELLE TERRE RARE IN ROCCE SILICATICHE PER ATTIVAZIONE NEUTRONICA

**RIASSUNTO.** — Viene descritta la messa a punto di una metodologia di analisi strumentale per attivazione neutronica su polveri di rocce silicatiche con composizione variante da basalto a riolite. Il metodo consiste nell'irraggiare in un reattore nucleare con flusso di neutroni di  $1,2 \times 10^{12}$  n cm<sup>-2</sup>sec<sup>-1</sup> i campioni insieme a uno standard di riferimento per tempi diversi data la notevole differenza di vita media dei radioisotopi prodotti. Le misure di attività  $\gamma$  vengono eseguite a 5, 15 e 90 giorni dopo l'irraggiamento mediante un rivelatore a Ge(Li) di 70 cc con una risoluzione di 2,4 KeV sulla riga a 1332 KeV del <sup>60</sup>Co e un rivelatore intrinseco di 1 cc con una risoluzione di 0,55 KeV sulla riga a 122 KeV del <sup>57</sup>Co. I rivelatori sono accoppiati a un convertitore analogico digitale di 4096 canali mediante un amplificatore per spettrometria  $\gamma$ . Gli spettri vengono accumulati su calcolatore e poi trasferiti su disco per le analisi. La determinazione dell'abbondanza dei singoli elementi viene calcolata comparando le aree dei fotopicchi dei campioni con quelle dello standard di riferimento.

Vengono riportati i dati analitici relativi a nove elementi del gruppo delle terre rare (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu) negli standard internazionali G2 (granito) e W1 (diabase), in tre campioni precedentemente analizzati per spettrometria di massa presso un altro laboratorio, nel campione IC (Ignimbrite Campana) e in una tefrite fonolitica dell'Etna che potranno in seguito essere usati come standard interlaboratorio.

Con il metodo descritto possono essere inoltre analizzati anche altri elementi in tracce di particolare interesse petrologico (Ba, Rb, Cs, Th, Hf, Ta, Co, Sc, Cr).

**ABSTRACT.** — An analytical method for determining trace element abundances in silicate rocks ranging from basaltic to rhyolitic composition by instrumental neutron activation analysis (INAA) is described. Two portions of the rock powder together with a monitor standard rock are simultaneously irradiated in a nuclear reactor at a flux of  $1.2 \times 10^{12}$  n cm<sup>-2</sup>sec<sup>-1</sup> for 1h and 12h, in order to analyze the long and short-lived isotopes. The  $\gamma$  activities are measured after 5, 15 and 90 days from the end of the irradiation using a Ge(Li) detector of 70 cc with a resolution of 2.4 KeV for the 1332 KeV peak of <sup>60</sup>Co and a planar detector of 1 cc with a resolution of 0.55 KeV for the 122 KeV peak of <sup>57</sup>Co. The detectors are coupled with a 4096-channel analog-to-digital converter via a spectroscopy amplifier. The  $\gamma$  spectra are stored in a computer and successively transferred on a disk unit for the analyses. The abundance of each element is given by the ratio between the photopeak areas of the unknowns and that of the monitor standard rock.

Analytical data for REE La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb and Lu are reported for the interlaboratory standard rocks G2 (granite) and W1 (diabase), for the ignimbrite IC, for the phonolitic thephrite FI and for three silicate rocks previously analyzed by spark source mass spectrometry. The described method allows to analyze nine additional trace elements (Ba, Rb, Cs, Th, Hf, Ta, Co, Sc, Cr) of high petrological interest.

\* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università - Via Lamarmora, 4 - Firenze.

\*\* Istituto Nazionale di Fisica Nucleare - Largo E. Fermi, 2 - Firenze.

## Introduzione

Negli ultimi anni l'analisi per attivazione neutronica (NAA) ha avuto ampie applicazioni nel campo petrologico e geochimico (SCHOCK, 1976) essenzialmente dopo lo sviluppo dei rivelatori a Ge(Li) che sono caratterizzati da una risoluzione maggiore rispetto ai rivelatori classici a NaI(Tl).

Le due metodologie adoperate per le rocce (DE SOETE et al., 1972) consistono nell'effettuare l'analisi direttamente su polvere attivata (INAA) (GORDON et al., 1968) o su gruppi di elementi ottenuti dopo attacco della roccia e separazione radiochimica (RNAA) (DENECHAUD et al., 1970; CAPALDI et al., 1972; BRUNFELT e STEINESS, 1973).

L'analisi strumentale per attivazione neutronica (INAA) presenta il vantaggio di una maggiore rapidità di esecuzione senza che sia necessario disporre di laboratori di radiochimica particolarmente attrezzati per il trattamento dei campioni attivati. Tra gli altri autori, GORDON et al. (1968) hanno dimostrato come con l'INAA sia possibile analizzare un ampio numero di elementi del gruppo delle terre rare in numerosi tipi di rocce.

In questa nota viene descritta la messa a punto di un sistema di analisi strumentale per attivazione neutronica con cui è possibile determinare l'abbondanza di 9 elementi del gruppo delle terre rare e di altri 9 elementi in tracce di particolare interesse petrologico. Tale studio viene effettuato con la collaborazione del V Gruppo I.N.F.N. della Sezione di Firenze nell'ambito di una ricerca interdisciplinare tra Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica di Firenze e I.N.F.N. per l'applicazione di metodi fisici di analisi chimica su rocce e minerali.

Vengono inoltre presentati e discussi i risultati ottenuti per alcune rocce standard e per alcuni campioni analizzati per spettrometria di massa presso il laboratorio di geochimica della Research School of Earth Science dell'A.N.U. di Canberra con il metodo di TAYLOR (1971).

## Descrizione del metodo analitico

I campioni da analizzare vengono irraggiati con neutroni termici in un reattore Triga Mark 2 presso il L.E.N.A. dell'Università di Pavia a un flusso di neutroni di  $1,2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$  (CINGOLI, 1970). 1 g di polvere di ciascun campione viene pesato in fiale di polietilene, materiale che presenta un basso assorbimento per neutroni. Le fiale vengono poste in contenitori cilindrici di polietilene che vengono alloggiati nella rastrelliera rotante del reattore.

Le misure di attività  $\gamma$  sono effettuate presso il laboratorio di spettrometria  $\gamma$  della Sezione dell'I.N.F.N. di Firenze presso l'Istituto di Fisica «A. Garbasso» di Firenze. Vengono usati due rivelatori a semiconduttore:

a) un rivelatore a Ge(Li) coassiale (C) di 70 cc con una risoluzione energetica di 2,4 KeV per il picco a 1332 KeV del  $^{60}\text{Co}$ ;

TABELLA I

Condizioni di analisi per gli elementi determinati nelle rocce standard

elemento	isotopo target	nuclide prodotto	T <sub>1/2</sub>	fotopicchi usati (KeV)	rivelatore	T.I. (ore)	T.C. (giorni)	T.M. (ore)
La	<sup>139</sup> La	40.22h <sup>140</sup> La		329,487,816,1596	coax.	1	5	1/2
Ce	<sup>140</sup> Ce	33gg <sup>141</sup> Ce		145	coax., intr.	12	15	1
Nd	<sup>146</sup> Nd	11gg <sup>147</sup> Nd		91	coax., intr.	12	15	1
Sm	<sup>152</sup> Sm	47h <sup>153</sup> Sm		69,103	coax.	1	5	1/2
Eu	<sup>151</sup> Eu	12an <sup>152</sup> Eu		122	intr.	12	15	1
				244,779,1408	coax.	12	90	2
	<sup>153</sup> Eu	16an <sup>154</sup> Eu		1008,1274	coax.	12	90	2
Gd	<sup>152</sup> Gd	242gg <sup>153</sup> Gd		97	intr.	12	15	1
Tb	<sup>159</sup> Tb	72.1gg <sup>160</sup> Tb		298,1177,1272	coax.	12	90	2
Yb	<sup>168</sup> Yb	32gg <sup>169</sup> Yb		63	coax., intr.	12	15	1
Lu	<sup>176</sup> Lu	6.7gg <sup>177</sup> Lu		208	coax., intr.	12	15	1
Ba	<sup>130</sup> Ba	12gg <sup>131</sup> Ba		216,496	coax.	12	15	1
Rb	<sup>85</sup> Rb	18.7gg <sup>86</sup> Rb		1077	coax.	12	15	1
Cs	<sup>133</sup> Cs	2an <sup>134</sup> Cs		605	coax.	12	90	2
Th	<sup>232</sup> Th	22g <sup>233</sup> Th 27gg <sup>233</sup> Pa		94,98	coax., intr.	12	15	1
				311	coax.	12	15	1
Ta	<sup>181</sup> Ta	15gg <sup>182</sup> Ta		60,100	intr.	12	15	1
				1189,1221,1231	coax.	12	90	2
Co	<sup>59</sup> Co	5.3an <sup>60</sup> Co		1173,1332	coax.	12	90	2
Cr	<sup>50</sup> Cr	27.8gg <sup>51</sup> Cr		320	coax.	12	15	1
Sc	<sup>45</sup> Sc	84gg <sup>46</sup> Sc		889,1120	coax.	12	90	2
Hf	<sup>180</sup> Hf	42.5gg <sup>181</sup> Hf		133,482	coax., intr.	17	15	1

T.I. - tempo di irraggiamento; T.C. - tempo di decadimento; T.M. - tempo di misura; coax. - rivelatore coassiale al Ge(Li); intr. - rivelatore a semiconduttore intrinseco.

b) un rivelatore intrinseco con un volume utile di 1 cc e una risoluzione energetica di 0,55 KeV per il picco a 122 KeV del <sup>57</sup>Co.

I rivelatori sono accoppiati ad un convertitore analogico digitale della Hewlett Packard mod. 5416A a 4096 canali per mezzo di un amplificatore Ortec per spettrometria  $\gamma$ . Gli spettri vengono accumulati su calcolatore e poi trasferiti su disco per l'analisi.

In tabella 1 sono riportati gli elementi in tracce analizzati in questo lavoro, i fotopicchi usati per la determinazione dell'abbondanza dei vari nuclidi, il tipo di rivelatore e i tempi di irraggiamento, di «cooling» e di misura.

I tempi di irraggiamento sono stati scelti tenendo conto del flusso di neutroni del reattore, delle costanti nucleari dei vari nuclidi (sezione d'urto, vita media, intensità delle righe) e dell'abbondanza media degli elementi da analizzare in rocce a composizione variante da granito a basalto. È noto, infatti, che l'attività (A) in cps

per un radionuclide prodotto da una reazione  $(n, \gamma)$  alla fine dell'irraggiamento è data dalla seguente formula:

$$A = \Phi\sigma N (1 - e^{-\lambda t}) \quad (1)$$

dove:

$\phi$  = flusso di neutroni nel reattore;

$\sigma$  = sezione d'urto del radionuclide;

$\lambda$  = costante di disintegrazione =  $(\ln 2)/T_{(1/2)}$  dove  $T_{(1/2)}$  è il tempo di dimezzamento;

$t$  = tempo di irraggiamento;

$N$  = numero di nuclei di un dato elemento presenti nel campione uguale a  $f \times 6,02 \times 10^{23}$  g/W, dove  $f$  è la frazione isotopica,  $W$  è il peso atomico e  $g$  è il peso in grammi dell'elemento.

I tempi di irraggiamento riportati in tabella 1 risultano essere quelli che meglio conciliano i tempi teorici con esigenze di carattere pratico per un'analisi rapida e accurata.

TABELLA 2  
*Risultati analitici di alcune terre rare in rocce standard*

	W1▲		G2		IC▲	FI▲▲
	A	B	A	B	A	A
La	11.5±0.5	(9.8)	90±1	(96)	102±2	65±1
Ce	23.5±1.0	((23))	156±4	(150)	221±6	121±3
Nd	12.5±2.0	15	55±5	(60)	76±4	47±5
Sm	3.5±0.1	(3.6)	6.6±0.1	(7.3)	12.4±0.3	9.5±0.2
Eu	1.06±0.05	1.11	1.54±0.07	(1.5)	1.6±0.1	2.7±0.1
Gd	2.9±0.7	((4))	6.4±1.2	((5))	13±3	6.5±1.3
Tb	0.6±0.1	0.65	0.55±0.08	0.54	2.0±0.1	1.0±0.15
Yb	2.1±0.1	2.1	n.d.	(0.88)	4.5±0.1	2.3±0.1
Lu	0.36±0.05	(0.35)	0.11±0.02	(0.11)	0.75±0.03	0.42±0.04

A - valori del presente lavoro; B -valori riportati in FLANAGAN (1973). I valori senza parentesi sono quelli raccomandati, quelli con una parentesi sono medie, quelli con due parentesi sono grandezze. ▲ - valori medi di due determinazioni; ▲▲ - valori medi di tre determinazioni; n.d. = non determinato.

Il tempo di decadimento o tempo di cooling è il tempo che intercorre fra la fine dell'irraggiamento e l'inizio della misura. A causa dell'alto numero di elementi attivati dall'irraggiamento con neutroni, gli spettri  $\gamma$  delle rocce silicatiche sono caratterizzati dalla presenza di numerosi fotopicchi per cui i tempi di cooling devono essere scelti in modo tale da eliminare il più possibile gli effetti di sovrapposizione dei vari fotopicchi. A tale scopo le misure a 5 giorni vengono effettuate sui campioni irraggiati per 1 ora. Per irraggiamenti così brevi sono attivati essenzialmente gli isotopi a bassa vita media in quanto il fattore di saturazione  $S = 1 - e^{-\lambda t}$  è sufficientemente grande solo per radionuclidi ad alto  $\lambda$ . Nella misura, quindi, gli

effetti di sovrapposizione dovuti a radioisotopi a vita media lunga sono praticamente inesistenti.

Le misure a 15 e 90 giorni vengono effettuate sulle polveri irraggiate per 12 ore. Dopo tempi di cooling così lunghi i radioisotopi a vita media breve sono decaduti con conseguente eliminazione di molti effetti di sovrapposizione di fotopicchi.

La scelta di opportuni tempi di irraggiamento e di cooling non è tuttavia sufficiente per ottenere una totale eliminazione degli effetti di sovrapposizione per alcuni elementi. Si rende pertanto necessario l'uso di due tipi di rivelatori: uno coassiale al Ge(Li) per i fotopicchi privi di interferenze e uno intrinseco a maggiore risoluzione per quelli che presentano problemi di sovrapposizione. L'uso del rivelatore intrinseco è ristretto a misure di picchi  $\gamma$  a bassa energia (60÷150 KeV) poichè la sua efficienza per  $\gamma$  ad energia maggiore è estremamente bassa.

Il tempo di misura è stato scelto in maniera da avere una buona statistica di conteggio.

TABELLA 3

*Confronto fra i valori di alcune terre rare ottenuti per attivazione neutronica e per spettrometria di massa*

	T69-157		M58		R234	
	A	B	A	B	A	B
La	35±1	32.2	21.3±0.7	26.8	23.0±0.6	18
Ce	75.0±2.5	68	58±2	61.5	53±2	42
Sm	4.5±0.1	3.8	5.0±0.9	4.97	4.6±0.1	3.27
Eu	1.2±0.05	1.16	0.97±0.06	1.0	0.9±0.05	0.85
Tb	0.58±0.08	0.42	0.92±0.06	0.78	0.5±0.1	0.45
Yb	1.5±0.2	1.13	3.4±0.3	3.52	2.5±0.3	1.66
Lu	0.24±0.03	0.18	0.56±0.05	0.55	0.44±0.06	0.27

A - valori ottenuti per attivazione neutronica; B - valori ottenuti per spettrometria di massa.

L'analisi degli spettri viene effettuata tramite calcolatore usando il Programma GOLIA (P. MAURENZIG, com. pers.). Questo programma, che si basa su analisi a « fit gaussiano », calcola le aree e i relativi errori dei fotopicchi. Con tale programma è possibile analizzare fino ad un massimo di sei picchi parzialmente sovrapposti. Il livello di confidenza sull'area di ciascuna riga è dedotto da una valutazione del  $\chi^2$ .

I dati di uscita dal GOLIA vengono immagazzinati su disco. Il calcolo delle concentrazioni viene effettuato mediante calcolatore usando un programma da noi appositamente compilato.

Le abbondanze potrebbero essere direttamente calcolate dalla relazione (1). Poichè, però, alcune grandezze che compaiono in questa formula (es.  $\sigma$ ) non sono ben note, la concentrazione dei singoli elementi viene calcolata dal rapporto tra le aree dei fotopicchi dei campioni e quelle corrispondenti dello standard di riferimento BCRI. Quando esistono più fotopicchi dello stesso elemento si fa una media

pesata dei valori ottenuti da ciascuna riga usando come pesi gli errori dovuti alla statistica di conteggio. I valori delle concentrazioni adottati per lo standard di riferimento BCR1 sono quelli riportati dal FLANAGAN (1973). Un controllo preliminare dei tenori degli elementi del gruppo delle terre rare calcolato rispetto a soluzioni a titolo noto ha dato valori molto simili a quelli del FLANAGAN (1973).

### Discussione dei risultati

In tabella 2 sono riportati i dati relativi alla concentrazione di alcuni elementi del gruppo delle terre rare (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, Lu) per le rocce standard W1 e G2, per il campione IC (Ignimbrite Campana) e per la tefrite fonolite FI

TABELLA 4

*Risultati analitici di alcuni elementi in tracce in rocce standard*

	W1		G2		IC	FI
	A	B	A	B	A	A
Ba	n.d.	160	1780 $\pm$ 150	1870	160 $\pm$ 22	667 $\pm$ 32
Rb	28 $\pm$ 5	21	150 $\pm$ 19	168	265 $\pm$ 37	35 $\pm$ 5
Cs	0.9 $\pm$ 0.2	0.9	n.d.	1.4	26 $\pm$ 6	1.1 $\pm$ 0.1
Th	2.3 $\pm$ 0.2	2.4	22.0 $\pm$ 0.8	24.2	43 $\pm$ 2	9.0 $\pm$ 0.5
Ta	0.56 $\pm$ 0.03	0.5	n.d.	0.91	5.4 $\pm$ 0.5	2.8 $\pm$ 0.3
Co	46.5 $\pm$ 1.0	47	5.0 $\pm$ 0.1	5.5	3.22 $\pm$ 0.07	39 $\pm$ 1
Cr	n.d.	114	n.d.	7.0	n.d.	30 $\pm$ 5
Sc	38 $\pm$ 1	35	3.5 $\pm$ 0.1	3.7	3.7 $\pm$ 0.1	26 $\pm$ 1
Hf	2.4 $\pm$ 0.2	2.67	8.9 $\pm$ 0.4	7.35	10.7 $\pm$ 0.3	4.2 $\pm$ 0.2

A - valori del presente lavoro; B - valori riportati in FLANAGAN (1973); n.d. = non determinato.

litica FI proveniente dall'eruzione dell'Etna del 1974 descritta da BOTTARI et al. (1975). I campioni IC e FI verranno successivamente usati come standard di riferimento in sostituzione del BCR1 dopo che sarà stato effettuato un sufficiente numero di analisi. Gli errori riportati in tabella, espressi come deviazione standard, sono quelli dovuti alla statistica di conteggio.

Per gli standard W1 e G2 il confronto fra i dati ottenuti in questo lavoro e quelli pubblicati da FLANAGAN (1973) rivela che l'accordo è buono per tutti gli elementi determinati ad eccezione del Gd. Va rilevato a proposito di tale differenza che l'unica riga del Gd che può essere usata per l'analisi, quella del  $^{153}\text{Gd}$  a 97 KeV, è difficilmente risolvibile a causa della parziale sovrapposizione con la riga del  $^{233}\text{Pa}$  a 98 KeV. Questo causa un errore relativamente grande nella determinazione del Gd.

In figura 1 sono mostrati i patterns delle terre rare normalizzate rispetto ai valori delle condriti (HASKIN et al., 1966) delle rocce standard W1 e G2 ottenuti con i dati

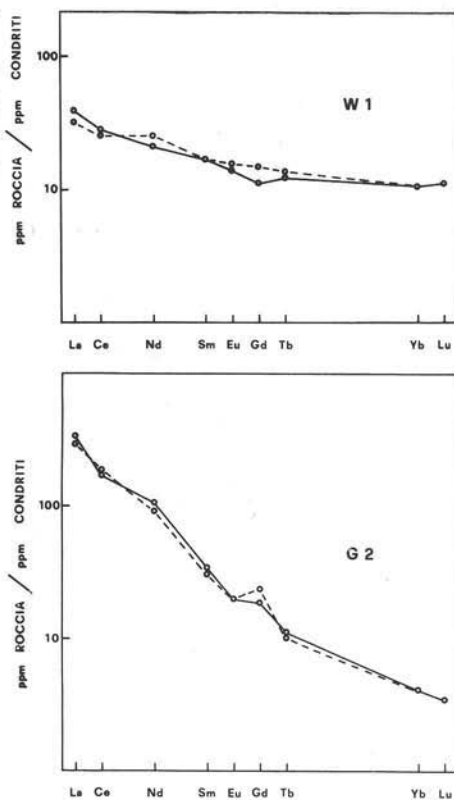


Fig. 1. — Patterns di alcuni elementi del gruppo delle terre rare normalizzate rispetto ai valori delle condriti per le rocce standard W1 e G2. Linea tratteggiata: valori di FLANAGAN (1973); linea continua: valori del presente lavoro.

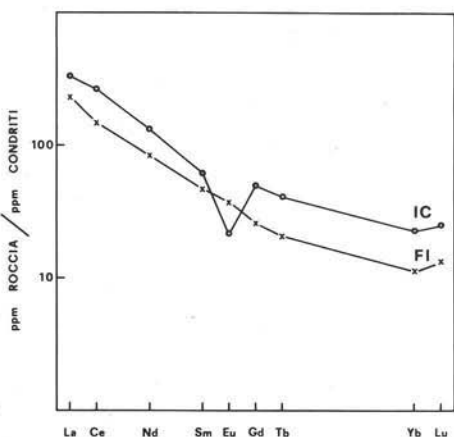


Fig. 2. — Patterns di alcuni elementi del gruppo delle terre rare normalizzate rispetto ai valori delle condriti nel campione IC (ignimbrite campana) e FI (tefrite fonolitica dell'Etna).

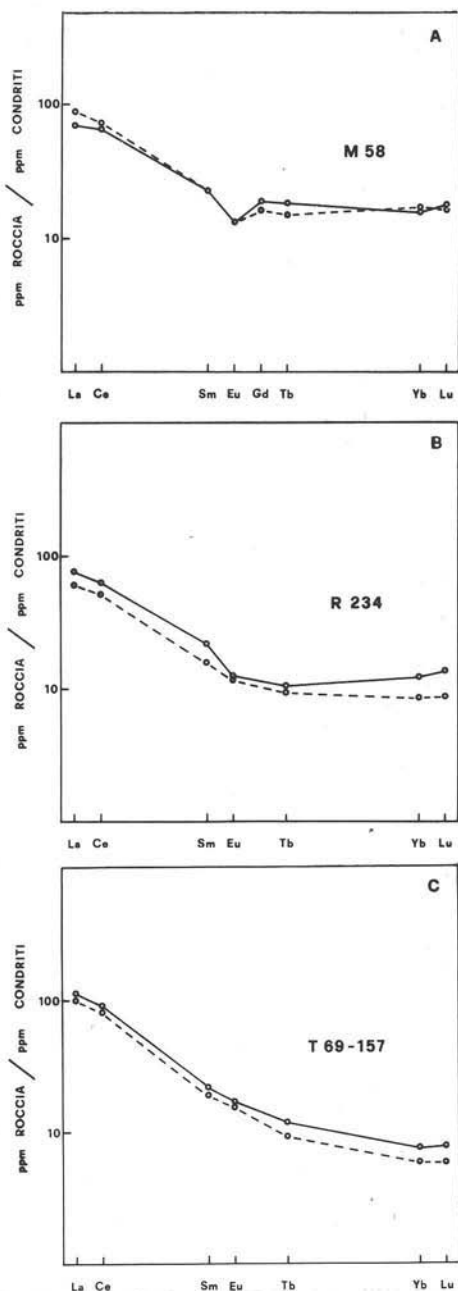


Fig. 3. — Patterns di alcuni elementi del gruppo delle terre rare normalizzate rispetto al valore delle condriti nella riolite M58, nella andesite R234 e nella andesite ad alto contenuto di potassio T69-157. Linea tratteggiata: valori ottenuti per spettrometria di massa e riportati in PECCERILLO e TAYLOR (1975; 1976); linea continua: valori del presente lavoro.



del presente lavoro e con quelli ripresi da FLANAGAN (1973). Appare evidente una sovrapposizione dei due patterns con l'eccezione del Gd. L'alto errore da cui è affetto il Gd può determinare anche delle anomalie apparenti di Eu. Nell'interpretazione geochimica occorre, pertanto, tener conto di questo fatto al fine di stabilire la significatività delle eventuali anomalie di Eu nei patterns.

In figura 2 sono riportati i patterns delle terre rare relativi ai campioni IC e FI. Quest'ultimo presenta un pattern frazionato sia per le terre rare leggere che, anche se meno marcatamente, per quelle pesanti. L'ignimbrite campana IC presenta anche essa frazionamento per le terre rare leggere e pesanti con una larga anomalia negativa di Eu ( $Eu/Eu^* = 0,3$ ).

In tabella 3 sono riportati i valori relativi ad alcune terre rare nelle andesiti T69-157 e R234 e nella riolite M58. I dati usati per confronto sono quelli pubblicati da PECCERILLO e TAYLOR (1976). Dalla tabella appare che tra i valori ottenuti per attivazione neutronica e quelli ottenuti per spettrometria di massa esiste un buon accordo solo per la riolite M58. Infatti in figura 3a i patterns ottenuti con le due serie di valori sono sovrapposti ad eccezione del La che presenta valore più basso quando determinato per attivazione neutronica. Per quanto riguarda le due andesiti T69-157 e R234 i valori ottenuti per attivazione neutronica sono sistematicamente più alti di quelli ottenuti per spettrometria di massa. Tali differenze sembrano essere più marcate per le terre rare pesanti Yb e Lu. Per quanto riguarda quest'ultimo elemento va rilevato che esso viene usato come standard interno nella determinazione per spettrometria di massa per cui la sua abbondanza nelle rocce non è misurata ma viene calcolata dall'andamento del pattern (TAYLOR, 1971). Due possibili cause delle differenze sistematiche osservate possono essere dovute a non uniformità di flusso all'interno del reattore o a leggerezza eterogeneità nelle miscele di grafite e di ossido di Lu che vengono mescolate alle rocce per l'analisi per spettrometria di massa.

In figura 3b, c sono riportati i patterns dei campioni R234 e T67-157 ottenuti dai dati per spettrometria di massa e per attivazione neutronica. I patterns mostrano un andamento parallelo per il campione R234 mentre per il campione T67-157 sono leggermente divergenti per le terre rare pesanti. Tali differenze sistematiche non determinano diversità nell'interpretazione petrologica almeno per quanto riguarda il tipo di fasi mineralogiche in equilibrio con il liquido magmatico durante i processi di fusione parziale o di cristallizzazione frazionata.

Sebbene in questo lavoro sia stata data importanza soprattutto alla determinazione di elementi del gruppo delle terre rare, il metodo descritto consente di determinare altri elementi in tracce di particolare interesse petrologico. In tabella 4 sono riportati i dati ottenuti sui campioni IC, FI, W1 e G2 per gli elementi in tracce Ba, Rb, Th, Ta, Hf, Co, Cr, Sc. Per gli standard W1 e G2 sono riportati per raffronto i dati pubblicati da FLANAGAN (1973). Il confronto fra i dati rivela che esiste un buon accordo tra i valori ottenuti per attivazione neutronica e quelli riportati da Flanagan per tutti gli elementi determinati.



*Ringraziamenti.* — Gli Autori intendono ringraziare il prof. N. TACCETTI dell'Istituto di Fisica « A. Garbasso » di Firenze per gli utili suggerimenti dati nel corso della messa a punto del metodo. Si ringrazia inoltre il prof. C. CIPRIANI e il prof. M. MARTINI dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Firenze per la lettura critica del manoscritto ed il prof. F. INNOCENTI dell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa per la collaborazione e le discussioni durante le varie fasi del presente studio.

Il lavoro è stato eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. (Centro di studio per la Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti - Firenze).

## BIBLIOGRAFIA

- BOTTARI A., LO GIUDICE E., PATANÉ G., ROMANO R., STURIALE C. (1975) - *L'eruzione Etna del gennaio-marzo 1974*. Riv. Min. Sic., 154-156, 175-198.
- BRUNFELT A. O., STEINNESS E. (1973) - *Determination of rare earths in silicate rocks by epithermal neutron activation and a simple group separation*. J. Radioanal. Chem., 13, 11-20.
- CAPALDI G., GASPARINI P., MOAURO A., SALVIA E., TRAVAGLIONE O. (1972) - *Rare Earth Abundances in the Alkaline Volcanic rocks from Campania, South Italy*. Earth Plan. Sci. Letters, 17, 247-257.
- CINGOLI F. (1970) - *Flusso neutronico nei canali d'irraggiamento del reattore Triga Mark II (L.E.N.A.) dell'Università di Pavia*. Energia Nucleare, 17, 196-197.
- DENECHAUD E. B., HELMKE P. A., HASKIN L. A. (1970) - *Analysis of the rare earth elements by neutron activation and Ge(Li) spectrometry*. J. Radioanal. Chem., 6, 97-113.
- DE SOETE D., GIJBELS R., HOSTE J. (1972) - *Neutron activation analysis*. Chemical Analysis vol. 34. Wiley-Interscience, 836 pp.
- FLANAGAN F. J. (1973) - *1972 values for international geochemical reference samples*. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, 1189-1200.
- GORDON G. E., RANDLE E., GOLES G. G., CORLISS J. B., BEESON M. H., OXLEY S. S. (1968) - *Instrumental activation analysis of standard rocks with high-resolution  $\gamma$ -ray detectors*. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 369-396.
- HASKIN L. A., FREY R. A., SCHMITT R. A., SMITH R. H. (1966) - *Meteoritic, solar and terrestrial abundances of the rare earth*. In: Physics and Chemistry of the Earth (Ahrens L. A., Press F., Runcorn S. K., Urey H. C. ed.), 7, 167-321. Pergamon Press.
- PECCERILLO A., TAYLOR S. R. (1975) - *Geochemistry of Upper Cretaceous volcanic Rocks from the Pontic chain, Northern Turkey*. Bull. Volc., 39, 557-569.
- PECCERILLO A., TAYLOR S. R. (1976) - *Rare earth elements in East Carpathian volcanic rocks*. Earth Plan. Sci. Letters, 32, 121-126.
- SCHOCK H. H. (1976) - *Möglichkeiten und grenzen der Anwendbarkeit der Aktivierungsanalyse für geowissenschaftliche problemstellungen*. Fortschr. Miner., 53, 187-270.
- TAYLOR S. R. (1971) - *Geochemical application of Spark Source Mass Spectrography - II. Photoplate Data processing*. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 1187-1196.