

MARCO FRANZINI *, LEONARDO LEONI *, MAURIZIO SAIITA *

REVISIONE DI UNA METODOLOGIA ANALITICA PER FLUORESCENZA-X, BASATA SULLA CORREZIONE COMPLETA DEGLI EFFETTI DI MATRICE

RIASSUNTO. — Viene rivista una metodologia per fluorescenza-X, applicabile all'analisi degli elementi maggiori contenuti nelle rocce (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO e Fe_2O_3), basata sulla correzione globale degli effetti di matrice. Tale metodologia prevede il calcolo delle concentrazioni di un elemento mediante la relazione:

$$C_i = I_i \sum_{j=1}^N K_{i,j} C_j$$

dove C_i sono le concentrazioni degli elementi costituenti la roccia, N il numero di elementi, I_i l'intensità della riga caratteristica misurata e $K_{i,j}$ i coefficienti che tengono conto degli effetti di matrice. Misurando l'intensità di fluorescenza di Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, sui vari campioni di roccia, di cui 45 standard internazionali, i valori dei coefficienti $K_{i,j}$ sono stati calcolati affinando i coefficienti di assorbimento di massa delle tabelle internazionali, anziché essere determinati sperimentalmente.

La nuova serie di coefficienti $K_{i,j}$ ottenuti è stata applicata al calcolo delle concentrazioni degli elementi maggiori delle rocce. I risultati ottenuti indicano che questa nuova serie di coefficienti può essere considerata più accurata di quella calcolata in precedenza. L'accuratezza dei dati analitici relativi ai componenti maggiori determinati, fatta eccezione per MgO , è comparabile con quella che si ottiene con l'analisi chimica tradizionale. La minore accuratezza relativa alla determinazione di MgO è imputabile ad effetti mineralogici.

ABSTRACT. — An X-ray fluorescence method based on the full matrix correction, to analyse powder pellets is revised.

The method is applied to the analysis of the major components Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 in rocks and minerals.

Analytical data on 45 international standards of rocks and minerals are reported.

These data suggest that the proposed method is reliable and comparable with the usual wet chemical methods with the exception of the MgO determination. The low accuracy of the analysis of this component is attributable to mineralogical effects.

Introduzione

In una precedente nota, M. Franzini e L. Leoni (1973) hanno proposto una metodologia in fluorescenza a raggi-X, per l'analisi dei componenti maggiori pre-

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Pisa.

senti in una roccia (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO e Fe_2O_3), applicabile direttamente a campioni di roccia polverizzati, basata sulla correzione globale degli effetti di matrice. Tale metodologia prevede il calcolo della concentrazione di un elemento attraverso la relazione:

$$C_i = I_i \sum_{j=1}^N K_{i,j} C_j \quad (1)$$

dove C_j sono le concentrazioni degli elementi costituenti la roccia, N è il numero degli elementi presi in considerazione, I_i l'intensità di fluorescenza dell'elemento i e $K_{i,j}$ dei coefficienti sperimentali che tengono conto degli effetti di matrice.

I risultati analitici conseguiti da questi autori su 63 campioni di roccia, di cui 23 standard internazionali, hanno mostrato che la relazione (1) può essere ritenuta, da un punto di vista pratico, sufficientemente valida, nell'ipotesi che $\sum_{j=1}^N C_j = 100$. Tale ipotesi è verificata nella maggior parte dei casi quando in una roccia si considerino i seguenti componenti: P.C., Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO , Fe_2O_3 . I coefficienti K_{ij} sono stati calcolati da M. FRANZINI e L. LEONI (1973) utilizzando la relazione (1) e le intensità di fluorescenza-X misurate su 63 campioni di roccia a composizione chimica nota.

I progressi conseguiti negli ultimi anni sia nella interpretazione teorica del significato dei coefficienti K_{ij} , sia nelle possibilità di misura strumentale ed inoltre la possibilità di estendere la metodologia analitica alla determinazione del Na_2O , ci hanno indotto a fare una revisione del metodo al fine di migliorarne l'accuratezza.

Calcolo sperimentale degli effetti di matrice

A spessori infiniti l'intensità di fluorescenza I_i , di un elemento in un campione contenente N elementi è legata al coefficiente di assorbimento di massa del campione dalla relazione:

$$I_i = K_i \frac{C_i}{\text{cosec} \cdot \vartheta_1 A_1 + \text{cosec} \cdot \vartheta_2 A_2} \quad (2)$$

dove C_i è la concentrazione dell'elemento i , A_1 e A_2 i coefficienti di assorbimento di massa del fascio di raggi X incidente (λ di assorbimento) ed emergente (λ di emissione), K_i una costante che tiene conto delle condizioni strumentali, ϑ_1 e ϑ_2 gli angoli che i fasci di raggi X incidente ed emergente formano con la superficie del campione.

La relazione (2) può essere scritta:

$$I_i = \frac{C_i}{H_{i,1} \sum_{j=1}^N \mu_{i,j}^p C_j + H_{i,2} \sum_{j=1}^N \mu_{i,j}^e C_j} \quad (3)$$

dove $\mu_{i,j}^p$ è il coefficiente di assorbimento di massa ad una λ inferiore alla discon-

$$\text{con } H_{i,1} = \frac{\text{cosec.}\theta_1}{K_i}, \quad H_{i,2} = \frac{\text{cosec.}\theta_2}{K_i}, \quad \sum_{j=1}^N \mu_{i,j}^p C_j = A_1 \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^N \mu_{i,j}^e C_j = A_2$$

tinuità di assorbimento dell'elemento considerato e $\mu_{i,j}^e$ il coefficiente di assorbimento di massa alla λ di emissione.

Sostituendo nella (3)

$$(H_{i,1} \mu_{i,j}^p + H_{i,2} \mu_{i,j}^e) = K_{i,j} \quad (4)$$

si ottiene:

$$I_i = \frac{C_i}{\sum_{j=1}^N K_{i,j} C_j} \quad (5)$$

dove $K_{i,j}$ hanno le dimensioni di coefficienti di assorbimento di massa. Per prefissate condizioni strumentali le costanti $H_{i,1}$ e $H_{i,2}$ possono essere calcolate risolvendo N sistemi di M equazioni (M = numero delle rocce, di composizione chimica nota, misurate) del tipo:

$$H_{i,1} \sum_{j=1}^N \mu_{i,j}^p C_j + H_{i,2} \sum_{j=1}^N \mu_{i,j}^e C_j = \frac{C_i}{I_i} \quad (6)$$

nelle quali per i coefficienti di assorbimento di massa si utilizzano i valori della letteratura.

Sulla base della relazione (4) si possono ottenere i valori dei coefficienti $K_{i,j}$ e da questi e dalle intensità misurate si possono ricalcolare le composizioni delle rocce sulla base della relazione (5).

Questa prima serie di concentrazioni ricalcolate è tutt'altro che in buon accordo con i dati della letteratura ad eccezione di Na_2O e Fe_2O_3 . Tale discrepanza è chiaramente imputabile al fatto che nella relazione (2) e nei suoi sviluppi, sono stati considerati soltanto fenomeni di assorbimento trascurando gli effetti di rinforzo. È noto che gli effetti di rinforzo non sono funzioni lineari delle concentrazioni degli elementi presenti ma che tuttavia possono essere considerati lineari per campi di variazione sufficientemente limitati (W.K. DE JONGH, 1793). Nel campo delle composizioni chimiche delle rocce, nelle quali l'ossigeno rappresenta in media circa il 50% in peso, si può assumere che gli effetti di rinforzo siano fenomeni lineari della concentrazione dell'elemento rinforzante e che pertanto siano matematicamente esprimibili come assorbimenti negativi. Questo comporta che coefficienti $K_{i,j}$ che tengano conto degli effetti di rinforzo dovranno essere per $j > i$ (avendo posto gli elementi in ordine di numero atomico crescente) minori di quelli calcolati dalla (4) e maggiori per $j \leq i$. I buoni risultati ottenuti in questa fase per Na_2O

e Fe_2O_3 sono giustificati dal fatto che per Na_2O in tutti i coefficienti $K_{\text{Na}_2\text{O},j}$ è contenuta una parte dovuta al rinforzo mentre in tutti i coefficienti $K_{\text{Fe}_2\text{O}_3,j}$ sono presenti solo effetti di assorbimento.

Come tentativo di affinamento sono stati risolti iterativamente N sistemi di M equazioni del tipo:

$$\sum_{j=1}^N \Delta K_{i,j} C_j^1 = \frac{C_i^1 - C_i^c}{I_i} \quad (7)$$

dove C^1 sono le concentrazioni della letteratura e C^c quelle ottenute dalla (5). Ad ogni ciclo è stato posto nella (5):

$$K_{i,j} = K_{i,j} + \Delta K_{i,j}$$

I risultati ottenuti con questo metodo di affinamento, sebbene abbiano portato ad un certo miglioramento del livello analitico dei valori delle concentrazioni, non sono risultati soddisfacenti. La mancata soluzione del problema è da imputare al fatto che nelle rocce le concentrazioni dei singoli componenti non sono variabili del tutto indipendenti. Si è quindi proceduto per approssimazioni successive seguendo lo schema che verrà esemplificato qui di seguito per il calcolo della silice.

Misurando l'intensità della riga SiK_α su di un campione di silice pura è possibile calcolare direttamente il coefficiente della silice su se stessa ($K_{\text{SiO}_2,\text{SiO}_2}$) mediante la relazione

$$K_{\text{SiO}_2,\text{SiO}_2} = \frac{C_{\text{SiO}_2}}{I_{\text{SiO}_2}} \quad (8)$$

per dare un'idea della variazione che abbiamo dovuto apportare al coefficiente $K_{\text{SiO}_2,\text{SiO}_2}$ si fa presente che tale coefficiente calcolato attraverso le costanti $H_{\text{SiO}_2,1}$ e $H_{\text{SiO}_2,2}$ e i coefficienti di assorbimento di massa delle tabelle internazionali permetteva di ricalcolare la concentrazione della silice pura come 95,14 anziché 100.

Con il coefficiente $K_{\text{SiO}_2,\text{SiO}_2}$ ottenuto dalla (8), senza dubbio più accurato, è possibile, utilizzando rocce a composizione chimica semplice, affinare i coefficienti $K_{\text{SiO}_2,j}$ relativi ad altri componenti.

Ad esempio prendendo in considerazione standard internazionali come peridotiti e duniti (costituite prevalentemente da SiO_2 , MgO e Fe_2O_3) sulla base del coefficiente $K_{\text{SiO}_2,\text{SiO}_2}$ calcolato dalla 8 è possibile affinare i coefficienti $K_{\text{SiO}_2,\text{MgO}}$ e $K_{\text{SiO}_2,\text{Fe}_2\text{O}_3}$ in modo da ricalcolare per queste rocce valori della concentrazione della silice il più accurati possibile, rispetto ai dati forniti dalla letteratura. Sulla base dei coefficienti già noti è possibile, seguendo lo stesso procedimento affinare il coefficiente $K_{\text{SiO}_2,\text{Al}_2\text{O}_3}$ prendendo in considerazione standard come le bauxiti ed uno standard contenente solo Al_2O_3 e SiO_2 come il distene, oppure i coefficienti $K_{\text{SiO}_2,\text{H}_2\text{O}}$ e $K_{\text{SiO}_2,\text{CaO}}$ prendendo in considerazione rocce carbonatiche (per queste rocce il CO_2 viene considerato come H_2O , vedi M. FRANZINI e

L. LEONI (1973)). Seguendo questa via siamo riusciti ad ottenere una serie di coefficienti che permettevano di ricalcolare le concentrazioni della silice in modo assai più accurato che non dai precedenti affinamenti.

Un procedimento analogo è stato adottato per aggiustare i coefficienti utilizzati per la determinazione di MgO, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃. Dove ciò non è stato possibile, per mancanza di standard idonei, sono stati utilizzati direttamente i coefficienti K_{i,j} ottenuti dalla relazione (5) previa rimessa in scala, ponendo:

$$\Sigma C^1_i = \Sigma C^c_i$$

dove per un certo elemento ΣC^1_i è la sommatoria di tutte le concentrazioni date dalla letteratura e ΣC^c_i la sommatoria delle concentrazioni calcolate con i coefficienti K_{i,j}.

Dai coefficienti K_{i,j} e dalle misure della intensità della fluorescenza-X la concentrazione di un elemento può essere calcolata seguendo il procedimento proposto da M. Franzini e L. Leoni (1973) e cioè calcolando una prima serie di concentrazioni mediante la relazione:

$$(C_i)_1 = I_i B_i \quad (9)$$

dove B_i è un coefficiente lineare ottenuto mediando i rapporti $\frac{I_i}{C_i}$ relativi agli standard utilizzati.

Successivamente una seconda serie di concentrazioni sono calcolate ponendo:

$$(C_i)_2 = I_i \sum_{j=1}^N K_{i,j} (C_j)_1 \quad (10)$$

e così iterativamente fino a che:

$$|(C_i)_{m+1} - (C_i)_m| < \epsilon$$

dove ϵ è un valore piccolo prefissato. Per ogni ciclo viene posto $\sum_{j=1}^N (C_j)_m = 100$.

Per questo calcolo i valori relativi alla perdita alla calcinazione devono essere noti.

I dati sperimentali

Per calcolare i valori dei coefficienti K_{i,j} sono state misurate le intensità di fluorescenza-X di Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe in 59 rocce, delle quali 45 standard internazionali (U.S.G.S. standards: G2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, DTS-1 e PCC-1; C.R.P.G. e A.N.R.T. standards: GA, GH, BR, Mica-Fe, Mica-Mg, UB-N, DR-N, BX-N, DT-N; G.S.J. standards: JG-1 e JB-1; N.I.M. standards: NIM-N, NIM-L, NIM-D, NIM-P, NIM-G; Z.G.I. standards: BM, TB, GM, KH, TS; C.S.R.M. standards: SY₁, SY₂ e SY₃; Penn. State Standards: Ab₁, Or₁; N.B.W. standards: 69a, 88a, 1b, 70a e 99a; Ingamels and Suhr carbonate standards: 400, 401, 402 e 403; K.n.c. standard: Shp-1; Q.M.C. standards: 13; M.R.T. standard:

T-1; Len-X standard: Len-NS-1) e 14 rocce analizzate nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Pisa.

Ogni campione di roccia è stato macinato molto finemente (dimensioni medie dei granuli intorno a 20 μ) e la polvere pasticcata aggiungendo 0,5 cc. di una soluzione di alcool polivinilico al 20 % a circa 10 gr. di polvere. Le misure d'intensità di ogni elemento sono state rapportate ad uno standard esterno di riferimento; tali misure sono riportate in tabella 1. Le condizioni strumentali con cui sono state eseguite le misure sono riportate in tabella 2; i valori dei coefficienti in tabella 3. In tabella 4 sono riportati, per ogni roccia misurata, i valori delle concentrazioni dei componenti maggiori calcolati e i valori riportati dalla letteratura. I dati della

TABELLA 1

Valori delle intensità di fluorescenza X relativi a Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe ottenuti su 46 standards internazionali (le misure sono rapportate ad uno standard esterno)

	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
G-2	1.2924	0.0264	0.9797	1.0927	0.3089	1.0079	0.1784	0.3034	0.4176	0.2762
GA	1.1213	0.0294	0.9445	1.1061	0.2814	0.9133	0.2197	0.2401	0.6187	0.2829
GH	1.2363	0.0030	0.8270	1.2522	0.0186	1.0578	0.0688	0.0509	0.6892	0.1521
GM	1.2221	0.0105	0.8772	1.2098	0.1284	1.0769	0.0871	0.1266	0.6739	0.2020
NIM-G	1.0755	0.0024	0.8086	1.2722	0.0161	1.1088	0.0729	0.0596	0.5825	0.2249
GSP-1	0.8937	0.0284	0.9623	1.0703	0.6343	1.2308	0.1824	0.4040	1.2477	0.4211
JG-1	1.0481	0.0218	0.8884	1.1856	0.2044	0.8816	0.1949	0.1744	0.3682	0.2347
Ab-1	2.8629	0.0009	1.2791	0.9361	n.m.	0.5321	0.1869	n.m.	n.m.	0.0040
Or-1	0.3260	n.m.	1.2041	0.9860	n.m.	3.1048	0.0041	n.m.	n.m.	0.0015
70 a	0.7741	0.0025	1.1948	1.0692	n.m.	2.5619	0.0146	0.0065	n.m.	0.0108
99 a	1.9914	0.0016	1.2938	0.9786	0.0389	1.1817	0.1875	0.0073	n.m.	0.0091
T1	1.4401	0.0514	1.0025	0.9664	0.3737	0.2886	0.4714	0.3539	0.8723	0.6053
SH-TS	0.0185	0.0594	1.1199	0.9675	0.5914	1.2275	0.0094	0.4059	0.6653	0.8046
SY-1	1.0516	0.0915	0.5566	0.9091	0.4973	0.6291	0.8623	0.2341	1.6293	0.7213
SY-2	1.3354	0.0616	0.7566	0.9214	1.0423	1.0513	0.6846	0.0723	1.4327	0.5914
SY-3	1.3066	0.0610	0.7360	0.9176	1.2865	1.0053	0.7004	0.0722	1.3955	0.5868
AGV-1	1.2701	0.0314	1.0342	0.8981	1.0806	0.6751	0.4564	0.6682	0.8182	0.6729
SHP-1	0.3276	0.0599	1.1842	0.9015	0.3214	0.7912	0.0503	0.6773	0.9424	0.8202
TB	0.3689	0.0486	1.3573	0.9051	0.1978	0.9436	0.0168	0.6395	0.7397	0.7765
LEN-X	3.0193	0.0134	1.2397	0.7331	0.6017	1.4640	0.1375	0.6198	1.0938	0.4169
DR-N	0.8546	0.1169	1.0015	0.7468	0.5772	0.4131	0.6666	0.6849	1.2029	0.9276
BCR-1	1.0576	0.0622	0.8254	0.8043	0.8433	0.4178	0.6421	1.4056	1.0491	1.2074
BR	1.0574	0.3039	0.5650	0.5155	3.0412	0.3693	1.2980	1.4924	0.9874	1.0437
BM	1.3965	0.2000	0.8447	0.6727	0.2553	0.0429	0.6369	0.7336	1.0575	1.0427
JB-1	0.8869	0.1548	0.8904	0.7430	0.6403	0.3539	0.8376	0.7856	0.9478	0.8332
NIM-N	0.8170	0.1631	1.0367	0.7255	0.0214	0.0629	1.1071	0.1149	1.0524	0.8652

continua

letteratura riportati in tabella 4 si riferiscono alle concentrazioni originali riportate a 100 considerando tutto il Ferro come Fe_2O_3 e tenendo conto della diminuzione del contenuto in H_2O^+ dovuta alla trasformazione $FeO-Fe_2O_3$; inoltre al contenuto di H_2O^+ così calcolato è stato aggiunto il contenuto in CO_2 considerato come H_2O .

Discussione

Per quanto concerne la precisione dei risultati ottenuti, essa dipende sostanzialmente dalla statistica di conteggio. Per tutti gli elementi considerati l'errore dovuto

TABELLA 3
Valori dei coefficienti $K_{i,j}$

	H_2O	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3
Na	0.0418	0.0434	0.0229	0.0273	0.0321	0.0242	0.0279	0.0300	0.0362	0.0414	0.0483
Mg	0.3978	0.9406	0.2634	0.3063	0.3455	0.3993	0.4111	0.4480	0.7041	0.8125	0.8335
Al	0.1601	0.3250	0.3400	0.1351	0.1434	0.1400	0.1498	0.1504	0.1898	0.2300	0.2811
Si	0.4319	1.3266	1.3139	1.2128	0.4713	0.4055	0.5710	0.5619	0.7125	0.7378	0.7883
P	0.0019	0.0042	0.0046	0.0049	0.0052	0.0016	0.0020	0.0023	0.0026	0.0038	0.0040
K	0.0111	0.0300	0.0313	0.0411	0.0448	0.0410	0.0800	0.0320	0.0375	0.0295	0.0311
Ca	0.0347	0.0809	0.0923	0.0915	0.1030	0.1417	0.3469	0.1080	0.1171	0.0951	0.1286
Ti	0.0044	0.0106	0.0119	0.0132	0.0147	0.0161	0.0460	0.0454	0.0176	0.0115	0.0121
Mn	0.0004	0.0009	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014	0.0043	0.0045	0.0046	0.0011	0.0011
Fe	0.0241	0.0627	0.0684	0.0730	0.0865	0.1523	0.2316	0.2847	0.2946	0.1557	0.1408

alle misure di intensità può ritenersi trascurabile. L'accuratezza dipende sostanzialmente dai valori dei coefficienti $K_{i,j}$ e può essere valutata per ogni elemento confrontando i valori di concentrazione della letteratura e quelli ottenuti sperimentalmente. In tabella (5), per gli elementi analizzati, viene riportato l'errore medio percentuale relativo ad alcuni intervalli di concentrazione. Tale errore è definito come:

$$\epsilon\% = \frac{(c_i^1 - c_i^2) / c_i^1}{M}$$

dove M è il numero delle rocce considerate.

Nella stessa tabella vengono riportati gli errori medi percentuali ottenuti da M. Franzini e L. Leoni (1973) per intervalli di concentrazioni molto simili. Una analisi di questi dati suggerisce che attraverso la nuova serie di coefficienti $K_{i,j}$ è possibile ottenere dati analitici più accurati di quelli ottenuti precedentemente da M. Franzini e L. Leoni (1973).

TABELLA 4

Dati analitici relativi agli standard internazionali

P.C.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	
G-2	0.47	4.09 ^(a)	0.76	15.46	69.37	0.14	4.53	1.95	0.50	0.03	2.70
		4.09 ^(b)	1.00	15.14	69.56	0.15	4.42	1.97	0.49	0.09	2.62 (2.60)
GA	0.84	3.56	0.95	14.55	70.16	0.12	4.04	2.46	0.38	0.09	2.84
		3.57	1.12	14.64	70.07	0.14	4.00	2.42	0.39	0.12	2.71 (2.64)
GH	0.51	3.87	0.03	12.55	76.09	0.01	4.78	0.69	0.08	0.05	1.35
		3.93	0.11	12.52	75.84	0.01	4.73	0.77	0.08	0.09	1.40 (1.32)
GM	0.22	3.78	0.38	13.57	73.92	0.06	4.76	1.02	0.21	0.04	2.03
		3.87	0.39	13.32	74.19	0.06	4.79	0.97	0.20	0.09	1.88 (1.86)
NIM-G	0.46	3.34	0.10	12.14	75.99	0.02	5.01	0.80	0.09	0.02	2.03
		3.40	0.09	12.15	75.88	0.01	4.93	0.81	0.09	0.08	2.09 (2.02)
GSP-1	0.46	2.81	0.96	15.29	67.57	0.28	5.55	2.03	0.66	0.04	4.35
		2.84	1.09	14.94	67.83	0.30	5.44	2.08	0.66	0.18	4.16 (4.03)
JG-1	0.44	3.40	0.73	14.24	72.41	0.10	3.97	2.18	0.26	0.06	2.21
		3.33	0.81	13.57	73.17	0.10	3.88	2.14	0.28	0.05	2.22 (2.13)
Ab-1	0.06	9.07	n.d.	20.84	65.68	n.d.	2.39	1.93	n.d.	n.d.	0.03
		9.17	0.03	20.34	66.10	n.d.	2.30	1.95	n.d.	n.d.	0.03 (0.03)
Or-1	0.08	1.15	n.d.	18.74	64.95	n.d.	15.05	n.d.	n.d.	n.d.	0.03
		1.04	n.d.	18.14	64.67	n.d.	16.01	0.06	n.d.	n.d.	0.02 (0.02)
70 a	0.40	2.50	n.d.	17.92	67.17	n.d.	11.81	0.11	0.01	n.d.	0.07
		2.38	0.09	17.46	67.21	n.d.	12.16	0.19	0.01	n.d.	0.11 (n.d.)
99 a	0.26	6.22	0.02	20.58	65.46	0.02	5.22	2.15	0.01	n.d.	0.06
		6.26	0.06	19.81	66.16	0.02	5.25	2.09	0.01	n.d.	0.08 (n.d.)
T 1	1.08	4.34	1.83	16.37	63.30	0.17	1.23	5.14	0.56	0.10	5.88
		4.59	2.03	16.05	63.62	0.18	1.18	4.80	0.55	0.12	5.81 (5.66)
SH=TS	4.02	0.10	1.82	16.35	63.99	0.28	4.96	0.16	0.74	0.04	7.44
		0.06	2.25	17.54	62.25	0.28	5.25	0.10	0.62	0.09	7.54 (7.24)
SY-1	0.00	3.34	4.25	9.72	60.23	0.22	2.70	10.33	0.50	0.41	8.31
		3.56	3.93	9.77	60.84	0.24	2.72	9.82	0.43	0.28	8.42 (n.d.)
SY-2	0.89	4.26	2.70	12.19	60.23	0.50	4.55	7.83	0.19	0.34	6.32
		4.34	2.52	12.50	60.27	0.48	4.49	7.72	0.13	0.23	6.43 (6.36)
SY-3	0.80	3.93	2.64	11.69	61.10	0.60	3.90	8.25	0.13	0.32	6.61
		4.28	2.52	12.27	60.41	0.60	4.33	7.96	0.13	0.23	6.47 (6.23)

(a): Dati riportati in letteratura.

(b): Dati calcolati.

In parentesi: Dati calcolati attraverso lo scattering Compton (L. LEONI, 1975).

continua

Segue Tab. 4

	P.C.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
AGV-1	0.64	4.31 4.14	1.55 1.28	17.44 16.85	59.66 60.57	0.50 0.51	2.92 2.87	4.96 4.97	1.05 1.10	0.10 0.12	6.86 6.94 (6.85)
SHP-1	6.29	1.34 1.06	1.94 2.29	17.71 18.71	60.77 59.22	0.14 0.15	3.27 3.24	0.51 0.53	0.93 0.98	0.10 0.12	6.98 7.39 (7.12)
TB	3.82	1.30 1.17	1.95 1.83	20.53 20.97	60.25 59.97	0.10 0.09	3.85 3.92	0.30 0.18	0.94 0.93	0.05 0.09	6.92 7.01 (6.87)
LEN-X	0.53	9.89 9.89	0.63 0.57	21.36 20.90	53.56 54.50	0.28 0.28	6.53 6.43	1.73 1.59	1.06 1.02	0.19 0.16	4.24 4.11 (4.08)
DR-N	1.62	3.02 2.81	4.52 4.87	17.51 17.31	52.93 53.09	0.27 0.27	1.71 1.69	7.12 7.11	1.12 1.14	0.21 0.18	9.96 9.91 (9.49)
BCR-1	0.80	3.26 3.50	3.44 2.70	13.55 14.16	54.25 54.26	0.36 0.38	1.69 1.68	6.89 6.84	2.19 2.29	0.18 0.16	13.40 13.22 (13.79)
BR	2.43	3.08 3.41	13.40 13.21	10.29 10.88	38.56 38.28	1.05 1.28	1.41 1.39	13.93 13.61	2.62 2.67	0.20 0.17	13.00 12.66 (12.83)
BM	4.15	4.65 4.59	7.48 8.43	16.24 15.37	49.71 49.19	0.11 0.12	0.20 0.16	6.46 6.33	1.14 1.12	0.15 0.15	9.70 10.38 (10.09)
JB-1	0.52	2.82 2.89	7.74 6.44	14.67 15.64	52.59 53.04	0.26 0.30	1.43 1.45	9.30 8.96	1.35 1.35	0.16 0.15	9.12 9.25 (9.27)
NIM-N	0.00	2.44 2.60	7.42 6.57	16.62 17.77	52.35 51.70	0.04 0.01	0.26 0.25	11.53 11.29	0.19 0.20	0.17 0.17	8.99 9.45 (9.56)
NIM-L	2.28	8.50 8.24	0.37 0.33	14.32 15.08	54.00 54.07	0.07 0.05	5.70 5.50	3.39 3.28	0.52 0.51	0.73 0.45	10.05 10.21 (10.47)
I-3	0.73	2.86 2.91	4.16 4.05	12.91 13.31	49.76 49.32	0.41 0.47	1.45 1.43	8.25 8.32	2.71 2.56	0.22 0.19	16.54 16.72 (16.37)
PCC-1	4.24	0.01 0.02	43.45 42.82	0.75 0.63	42.16 42.73	0.002 0.007	0.004 0.000	0.51 0.58	0.01 0.01	0.12 0.13	8.73 8.84 (8.77)
DTS-1	0.00	0.007 0.008	49.77 49.25	0.24 0.31	40.47 41.04	0.002 0.006	0.001 0.000	0.15 0.16	0.013 0.006	0.11 0.13	9.24 9.08 (9.23)
NIM-D	0.00	0.10 0.02	43.17 42.96	0.44 0.47	38.75 38.53	0.03 0.01	0.04 0.02	0.31 0.34	0.04 0.02	0.20 0.18	16.92 17.45 (18.07)

continua

Ad eccezione del MgO, per il quale l'errore medio % è sicuramente troppo alto, gli errori relativi alla determinazione degli altri componenti sono paragonabili a quelli che si ottengono attraverso l'analisi chimica tradizionale.

Segue Tab. 4

	P.C.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
NIM-P	0.00	0.38 0.42	26.15 26.62	4.55 4.74	52.81 52.74	0.04 0.02	0.10 0.10	2.78 2.86	0.21 0.21	0.22 0.16	12.76 12.11 (12.73)
UB-N	11.27	0.10 0.07	35.51 36.80	3.03 2.18	40.01 40.04	0.03 0.01	0.02 0.02	1.14 1.06	0.12 0.10	0.12 0.13	8.64 8.49 (9.02)
Mica-Fe	0.87	0.31 0.24	4.70 5.57	19.81 18.43	35.13 33.79	0.46 0.38	8.99 9.33	0.46 0.47	2.60 2.93	0.36 0.26	26.29 27.72 (26.66)
Mica-Mg	1.14	0.12 0.14	21.02 22.30	15.87 14.07	39.47 39.99	0.03 0.01	10.31 10.32	0.10 0.06	1.72 1.86	0.27 0.21	9.90 9.89 (10.32)
DT-N	0.97	0.04 0.04	0.10 0.23	59.60 59.97	36.80 36.69	0.10 0.09	0.12 0.17	0.16 0.07	1.41 1.04	0.01 0.07	0.68 0.65 (n.d.)
VS-N	0.00	5.77 5.91	4.61 4.92	14.19 12.70	56.87 57.89	0.00 0.00	8.13 8.29	4.77 4.53	1.14 1.19	0.10 0.14	4.42 4.42 (n.d.)
BX-N	10.49	0.09 0.02	0.13 0.15	55.14 54.72	7.47 8.11	0.13 0.12	0.07 0.07	0.25 0.06	2.44 2.56	0.04 0.09	23.57 23.61 (23.64)
69 a	29.65	0.01 0.02	0.02 0.04	55.23 55.77	6.03 5.19	0.08 0.07	0.01 0.02	0.29 0.32	2.79 2.98	0.01 0.07	5.85 5.96 (5.69)
KH	38.56	0.11 0.07	0.72 0.77	2.41 2.43	8.62 8.72	0.12 0.10	0.41 0.47	47.83 47.72	0.13 0.13	0.09 0.12	0.93 0.89 (n.d.)
88a	46.70	0.01 0.02	21.31 20.98	0.19 0.37	1.20 1.51	0.01 0.00	0.12 0.10	30.11 29.91	0.02 0.01	0.03 0.07	0.28 0.31 (0.31)
1b	41.10	0.04 0.08	0.36 0.41	1.12 1.15	4.93 4.91	0.08 0.06	0.25 0.27	51.02 50.95	0.05 0.05	0.20 0.18	0.75 0.84 (0.84)
400	47.46	0.04 0.05	21.57 21.80	0.03 0.10	0.07 0.16	0.00 0.00	0.01 0.02	30.61 30.28	0.004 0.004	0.005 0.062	0.05 0.05 (n.d.)
401	43.54	0.02 0.03	3.61 3.19	0.22 0.38	2.09 1.97	0.04 0.02	0.06 0.08	50.14 50.47	0.02 0.02	0.01 0.08	0.20 0.23 (0.23)
402	43.11	0.02 0.03	5.78 5.75	0.53 0.64	2.65 2.98	0.05 0.05	0.16 0.17	46.97 46.76	0.03 0.03	0.02 0.08	0.37 0.39 (0.38)
403	44.76	0.03 0.05	13.87 12.67	0.43 0.63	1.83 2.45	0.04 0.05	0.14 0.14	38.24 38.83	0.03 0.03	0.02 0.07	0.31 0.32 (n.d.)

Per quanto concerne l'errore relativo alla determinazione del contenuto di MgO, è assai difficile darne una spiegazione esauriente. Una possibile fonte di errore può essere conseguente ad effetti di tipo fisico (sia granulometrici che mineralogici), in quanto il Mg è un elemento che in molte rocce è presente in minerali facilmente orientabili come miche, cloriti (fillosilicati in genere), anfiboli, ecc.

TABELLA 5

Errori medi % ottenuti dall'analisi degli standard internazionali

	Range (%)	% Media	N	ϵ %	ϵ % ^a
Na ₂ O	1 - 5	3.18	34	4.5	-
	> 5	7.01	7	2.2	-
MgO	0.5 - 2	1.17	14	13	19
	2 - 10	5.14	19	9.5	10
	10 - 50	29.32	10	1.8	2
Al ₂ O ₃	7 - 20	15.63	42	3	4
	> 20	67.50	4	0.5	3.6
SiO ₂	30 - 100	58.08	49	0.8	1.2
P ₂ O ₅	0.1 - 1	0.29	33	8.2	18.6
K ₂ O	1 - 5	2.93	27	2.6	3.7
	5 - 16	7.92	14	2.01	3.7
CaO	0.8 - 4	2.25	15	4.4	7.7
	4 - 14	8.25	18	2.5	7.7
	14 - 50	39.85	8	0.96	0.9
TiO ₂	0.1 - 3	1.03	41	4.8	14.9
MnO	0.1 - 1	0.22	29	15.6	14.2
Fe ₂ O ₃	1 - 5	2.71	17	3.9	5.7
	5 - 26	10.42	30	3	3.3

a) = Errore % ottenuto da M. Franzini e L. Leoni (1973).

Un isorientamento di questi minerali sulla superficie della pasticca durante la preparazione di essa può influenzare sensibilmente l'intensità della radiazione di fluorescenza di questo elemento nel caso in cui le dimensioni dei granuli della polvere siano dello stesso ordine di grandezza del potere di penetrazione della riga caratteristica.

Nel diagramma di fig. 1 appare evidente l'effetto mica. In particolare si può osservare come a parità di concentrazione le intensità della riga Mg K_α siano decisamente più alte nei campioni contenenti la Mica-Mg.

Tenuto conto che per una composizione granitica lo spessore infinito per la radiazione Mg K_α ($\lambda = 9,11$) è di circa 4 μ appare assai difficile se non impossibile eliminare tale effetto con la macinazione.

L'eliminazione o la minimizzazione di questi effetti richiede infatti una conoscenza mineralogica del campione da analizzare e l'entità della isoorientazione di certi minerali in funzione della loro granulometria. Uno studio simile è in corso in questo Istituto.

I risultati analitici relativi alla determinazione degli altri elementi, ed in particolare quelli relativi ad altri componenti leggeri come Na_2O , Al_2O_3 e SiO_2 sembrano indicare che per questi componenti tali effetti sono assai meno sensibili.

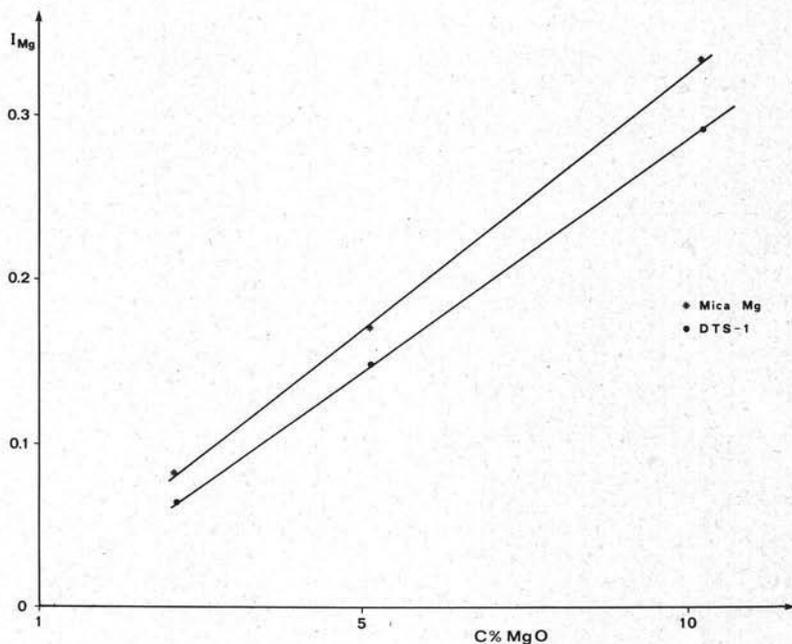


Fig. 1. — Diagramma illustrante l'effetto mica sulle intensità della riga Mg K: (punti pieni) campioni preparati con lo standard di peridotite (DTS-1); (asterischi) campioni preparati con lo standard di flogopite (Mica-Mg).

Conclusioni

La revisione del metodo di analisi delle rocce per fluorescenza-X proposto da M. Franzini e L. Leoni (1973) ha permesso di chiarire e mettere in evidenza i seguenti punti:

- Utilizzando polveri cristalline (purchè molto fini) è possibile correggere assai bene gli effetti di tipo chimico (effetti di assorbimento ed i rinforzo) meno bene quelli di tipo fisico.
- Fatta eccezione per il MgO, dove gli effetti di tipo fisico sono particolarmente

evidenti e portano ad errori elevati nella determinazione di questo componente, per gli altri elementi, tali effetti possono essere, tenuto conto degli errori medi percentuali riportati in tabella (5), trascurati ai fini analitici.

BIBLIOGRAFIA

- ANDO ATSUSHI, KURASOWA HAJIME, OHMORI TEINO and TAKEDA EIZO (1971) - 1971 compilation of data on rocks standards JG-1 and JB-1 issued from the Geological Survey of Japan. *Geochem. J. (Japan)*, 5, 151-164.
- BOWDEN P. and LUENA G. (1966) - *To use of T-1 (MRT standard) as a geological standard*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 30, 361.
- Catalog of Standard Preference Materials, 70a and 99a feldspars, 1b and 88a carbonate rocks, 69a bauxite*. National Bureau of standard, Special Publication, 260, 1970.
- FLANAGAN F. J. (1973) - 1972 values for international geochemical reference samples (USGS standards: G2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, PCC-1 and DTS-1). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 1189-1200.
- FRANZINI M., LEONI L. (1972) - *A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis*. *Att. Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, LXXIX, 7-22.
- INGAMELS C. O., SUHR N. H. (1967) - *Chemical and spectrochemical analysis of standard carbonate rocks (400, 401, 402 e 403)*. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 31, 1347-1350.
- KUKHARENKO A. A., ILINSKII G. A., IVANOVA T. N., GALACHOV A. V., KOZIEREVA L. V., GELMAN E. M., BORNEMAN-STARYNKEVICH I. D., STOLYAROVA I. N., SKRISKINSKAYA V. I., RISHOVA R. I. and METENTYEV B. N. (1968). *Clarke values of the Khibiny alkaline massif (standard Len-X)*. *Vses. Mineral. Obshchest. Zap.*, 97, 133, 149.
- GROSSMAN H. (1972) - *Die Standardgesteinsproben des ZGI,6. Mitteilung: Neue Auswertung der Analysen auf Hauptkomponenten der Proben Granite GM, Basalt BM, Tonschiefer TB, Kalkstein KH und erste Auswertung der Proben Anhydrit AN und Schwarzschiefe TS*. *Z. Angew. Geol.* 18, 278-284.
- MOORE D. M. - *Standard Knc - Shp-1*. Department of geology, Knox College, Galesburg, Illinois 61401, U.S.A.
- POOLE A. B. - *Standard QMC-13*. Department of Geology, Queen Mary, College, Mile End Road, London, E.1, England.
- ROUBAULT M., DE LA ROCHE H. and GOVINDARAJU K. (1970) - *CRPG standards (GA, GH, BR, Mica-Fe e Mica-Mg) e ANRT standard (UB-N, DR-N, DT-N, BX-N e VS-N)*. *Sci. de la Terre* 15, 351-393.
- RUSSEL B. J., GONDVIS R. G., DOMEL G. and LEVIN J. (1972) - *Preliminary report on the analysis of six Nimroc geochemical standard samples: NIM-N, NIM-L, NIM-D, NIM-P e NIM-G*. National Institute (Johannesburg) for Metallurgy Res. Rep. No. 1351.
- SINE N. M., TAYLOR W. O., WEBBEN G. R. and LEWIS C. L. (1969) - *CSRM standards: SY-1, SY-2 e SY-3*. Third report of analytical data for CAAS sulfide ore and Syenite rock standards.
- SUHR N. H., *Mineral Constitution Laboratories, Pennsylvania State University Or-1 and Ab-1 feldspars*. University Park, PA. 16802, USA.
- DE JONGH W. K. (1973) - *X-ray fluorescence analysis applying theoretical matrix corrections*. *Stainless steel. X-ray Spectrometry*, 2, 151-158.
- LEONI L. (1975) - *La deformazione del contenuto di ferro nelle rocce attraverso la fluorescenza a raggi-X*. *Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol.* (in corso di stampa).