

GIAMPAOLO DE VECCHI, ENZO PICCIRILLO e SERGIO QUARENI

CONTRIBUTO ALL'ANALISI RAPIDA DI ROCCE MEDIANTE FLUORESCENZA AI RAGGI X

RIASSUNTO. — Il metodo della fusione in borace con l'aggiunta di un elemento pesante (W) è stato applicato per la determinazione di Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe in rocce silicatiche mediante fluorescenza ai raggi X.

Viene descritta una semplice tecnica di preparazione dei « dischi di vetro » pronti per effettuare le misure su ambedue le superfici.

La riproducibilità delle misure e l'accuratezza di un metodo di analisi rapida sono state sperimentalmente studiate mediante numerosi standard di rocce.

Dal confronto dei risultati si può constatare in genere, ad eccezione del ferro totale, una migliore accuratezza di questo metodo rispetto agli usuali metodi rapidi.

ABSTRACT. — A heavy absorber and borax fusion method was used to determine Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe in silicate rocks by X ray fluorescence spectrography.

A simple technique to prepare glass discs, enabling one to measure the fluorescence on both surfaces, is described. Precision and accuracy of this analytical method has been experimentally determined by analysis of a large number of rock standards.

The accuracy of this method is better than that of the usual rapid analysis methods, except in the case of iron.

Premessa.

In questi ultimi anni l'applicazione della spettrografia di fluorescenza ai raggi-X ha trovato un grande sviluppo nella determinazione quantitativa dei costituenti maggiori e minori delle rocce.

Le maggiori difficoltà di tale metodo risiedono nella preparazione del campione da analizzare che, normalmente, avviene con due diverse tecniche. L'una consiste nel ricavare dalla polvere (ridotta a dimensioni inferiori a 60μ) delle compresse ottenute mediante adeguata pressione (almeno alcune ton \times cm²); mentre l'altra, suggerita da CLAISSE (1956) e rielaborata da NORRISH e HUTTON (1964) consiste nella diluizione del campione in tetraborato di litio e di sodio e successiva fusione eventualmente con l'aggiunta di un composto di un elemento ad elevato coefficiente di assorbimento di massa.

Il primo metodo offre il vantaggio della massima sensibilità nella rilevazione dei vari elementi, ma incontra notevoli difficoltà per l'influenza sulle misure provocate dalle dimensioni delle particelle ed inoltre per l'inevitabile correzione da apportare alle misure per l'effetto delle variazioni di matrice, correzioni che difficilmente possono essere risolte sperimentalmente per gli elementi leggeri.

Si possono rendere trascurabili gli effetti di matrice in due modi, o diluendo notevolmente il campione in tetraborato di litio o di sodio (1:100), oppure limitando tale diluizione (1:10) ed aggiungendovi una forte quantità, costante, di un elemento pesante. In tale modo il forte assorbitore aggiunto fa sì che la variazione di concentrazione dei vari elementi del campione non influisca sensibilmente sul coefficiente di assorbimento globale del campione. Questi ultimi metodi hanno l'inconveniente di ridurre notevolmente la sensibilità nella determinazione dei vari elementi.

Per ovviare gli inconvenienti dovuti alle dimensioni delle particelle è ormai esperienza comune portare a fusione le miscele sopra descritte.

L'attuale potenza dei generatori di raggi X, la riduzione della distanza fuoco-provino e l'alta sensibilità ottenuta con i contatori a flusso, rendono possibili tuttavia le misure anche in condizioni di forte diluizione mantenendo i tempi di conteggio entro limiti ragionevoli. Per questi motivi abbiamo preferito mettere a punto una tecnica che rendesse le misure indipendenti dall'errore di matrice senza dover ricorrere a noiosi calcoli per le correzioni, usando la già sperimentata tecnica della diluizione con l'aggiunta di un composto di un elemento ad alto coefficiente di assorbimento di massa. E' stata inoltre determinata sperimentalmente l'esattezza e la precisione del metodo.

Preparazione dei vetri.

Per la preparazione dei fusi vengono usati i seguenti prodotti:

Sodio tetraborato anidro semolato (Merk) - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Tungstato sodico (Erba), - $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Il primo prodotto è stato scelto partendo dal presupposto di non poter determinare con sufficiente esattezza anche il sodio ⁽¹⁾ con il

(¹) Il sodio può essere determinato direttamente dalla compressa di polvere del campione secondo il metodo di BAIRD, McINTYRE e WELDAY (1963).

metodo della diluizione ed inoltre perchè questo tetraborato si trova in commercio in forma anidra e semolata che facilita così sia la fusione che la pesatura.

La scelta del tungstato sodico fu indicata dal suo potere fondente e fluidificante e per l'alto coefficiente d'assorbimento del W; le righe del tungsteno inoltre non interferiscono sensibilmente con gli elementi da determinare. (L'interferenza delle righe del W sono ovviamente inevitabili quando si usi il tubo ad anodo di W ed anche con altri tipi di anodo dopo un certo periodo di invecchiamento a causa dell'inevitabile evaporazione del filamento di W sull'anodo).

La nostra indagine si è per ora limitata al campo delle rocce silicatiche dove, la pur ampia variazione di composizione, non è tale, da influire sull'effetto di matrice con l'adeguato trattamento del campione.

Le polveri dei campioni e degli standard da analizzare vengono preventivamente riscaldati a circa 1100° C per eliminare gli elementi volatili e per ossidare almeno gran parte del ferro ferroso presente, in modo da evitare errori di diluizione; le concentrazioni verranno pertanto riferite al campione calcinato.

Considerate le modeste percentuali presenti di fluoro nelle normali rocce silicatiche, si è ritenuta praticamente trascurabile l'eventuale perdita di silice che potrebbe avvenire durante il preventivo trattamento termico.

I suindicati prodotti vengono usati nelle seguenti proporzioni:

- gr. 0,4 del campione
- gr. 0,4 di tungstato sodico
- gr. 4,0 di tetraborato sodico.

In linea di principio, però, niente vieta di mantenere costante il peso totale della miscela integrando la quantità mancante del campione con i fondenti, fra loro sempre nel rapporto 1:10.

Se non si dispone di una sufficiente quantità del campione si possono ridurre proporzionalmente le tre quantità su indicate ottenendo ovviamente un volume del fuso più ridotto mantenendone così invariata la diluizione.

Le quantità indicate vengono accuratamente miscelate in mortaio e portate successivamente in piccoli crogiuoli in lega Pt-Au ⁽²⁾ al 5%.

(²) I normali crogiuoli di Pt non sono consigliati poichè il fuso rimane in gran parte aderente alle pareti; questo fatto fa sì che la quantità di fuso sia insuf-

La miscela è riscaldata in mecker soffieria a circa 1100° C per 10' fino a completa dissoluzione del campione. Il fuso viene agitato ripetutamente durante la fusione facendolo ruotare sul fondo del crogiuolo e cercando di eliminare così le bolle di gas che vi si sviluppano.

Uno stampo, e relativo coperchio, di grafite ⁽³⁾ viene preriscaldato in forno elettrico a circa 450-500° C. Il fuso viene rapidamente versato

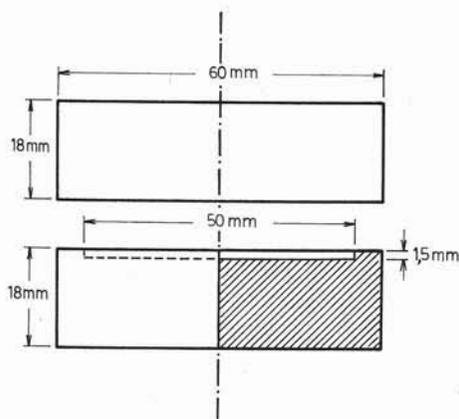


Fig. 1.

dal crogiuolo nello stampo a cui immediatamente viene rimesso il coperchio. Il tutto viene lasciato raffreddare all'aria ed in questo modo si otterrà alla fine un disco di vetro del diametro di circa 40-50 mm, dello spessore di circa 1,5 mm e con due superfici piane lievemente rugose, che però non compromettono l'esattezza delle misure. Lo spessore di 1,5 mm circa può considerarsi sicuramente infinito almeno per $\lambda \geq \lambda_{\text{FeK}\alpha}$.

ficiente per ottenere un buon disco di «vetro». Abbiamo preferito l'uso di crogiuoli in lega Pt-Au al 5% della capacità di 15 cc perchè il fuso si stacca quasi completamente, rendendo rapida la successiva pulizia del crogiuolo.

(³) Da un cilindro di grafite del diametro di 60 mm vengono tagliati due dischi di circa 2 cm di spessore. Questi vengono spianati al tornio e, su uno di questi, si ricava una cavità cilindrica del diametro di circa 50 mm e della profondità di 1,5 mm (vedi Fig. 1). I migliori risultati si ottengono quando la grana della grafite usata non è troppo fine. Quella impiegata normalmente è di tipo ATI fornitaci dalla Union Carbide Italiana.

Riproducibilità delle misure.

Abbiamo voluto vedere quali errori analitici comportava la preparazione dei « dischi di vetro », errori che possono generarsi dalla non perfetta omogeneizzazione della roccia da analizzare nel fuso, per le eventuali microsegregazioni degli elementi pesanti (NORRISH e HUTTON, op. cit.) e per la non perfetta levigatezza delle superfici dei « dischi di vetro ».

A questo scopo abbiamo preparato, con la medesima polvere di una roccia dieci dischi di vetro secondo le modalità già descritte, e su questi abbiamo effettuato conteggi sulle righe di $K\alpha$ di Al, Si, K e Fe nelle condizioni date in Tabella II e scegliendo però i tempi in modo da avere valori di conteggio il cui errore standard fosse inferiore allo 0,1%.

I coefficienti di variazione ($S_1\%$) calcolati per ogni elemento dalle misure effettuate sulle venti facce dei dieci « vetri » sono riportati in Tabella I, unitamente ai coefficienti di variazione S_2 calcolati in base ai dieci valori medi ottenuti dalle misure effettuate sulle due facce di ogni singolo vetro.

TABELLA I.

	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	
					$S\% = \frac{S \cdot 100}{\bar{N}}$
$S_1\%$	0,26	0,33	0,27	0,46	dove
$S_2\%$	0,19	0,29	0,12	0,35	$S = \sqrt{(\bar{N}_i - \bar{N})^2 / (n - 1)}$

Si può constatare che i coefficienti di variazione sono ragionevolmente bassi, ciò dimostra che con la tecnica proposta si arriva ad una buona omogeneizzazione dei componenti della roccia nel fuso con la esclusione di sensibili effetti di microsegregazione. I valori leggermente più piccoli degli S_2 rispetto agli S_1 possono essere spiegati in parte considerando che la media fra le due misure equivale a un conteggio doppio, con conseguente diminuzione dell'errore di conteggio, ma anche ammettendo che si abbiano piccoli effetti di irregolarità superficiali e di una non perfetta omogeneizzazione, questi possono essere ulteriormente ridotti eseguendo le misure su entrambe le facce del vetro.

Sensibilità.

Nella Tabella II sono riportate le condizioni strumentali, l'intensità di fluorescenza, la sensibilità, i tempi di conteggio per i vari elementi. Si può constatare che ad eccezione del Mg la sensibilità è piuttosto elevata per tempi di conteggio molto brevi. L'intensità di fluorescenza, espressa in impulsi al minuto, il rapporto picco-fondo e la sensibilità sono riferiti alla percentuale dell'ossido presente nel campione di roccia.

TABELLA II.

	Cristallo	Tubo	Kv	mA	$N_t \cdot N_f / \text{min} \% * \times 10^3$	$N_f / N_t \% *$	Tempo	Sensibilità
MgO	ADP	Cr	50	46	0,8	4,73	2'	0,17
Al ₂ O ₃	PET	Cr	50	40	4,8	0,38	1'	0,026
SiO ₂	PET	Cr	50	40	5,6	0,71	1'	0,033
K ₂ O	LiF	Cr	50	40	134	0,12	0,2'	0,006
CaO	LiF	Cr	50	40	121	0,06	0,1'	0,0066
TiO ₂	LiF	Cr	50	40	234	0,032	0,1'	0,0035
MnO	LiF	W	35	22	111	0,11	0,2'	0,007
Fe ₂ O ₃	LiF	W	35	22	138	0,34	0,2'	0,010

Misure eseguite con lo spettrometro sequenziale SIEMENS, Tipo SRS.

* Riferita all'unità percentuale dell'ossido presente nel campione di roccia.

La sensibilità è stata calcolata secondo la formula $3 \sqrt{N_f} / N_t - N_f$ dove il fondo (N_f) è stato misurato su « vetri » che non contenevano l'elemento preso in esame, con il goniometro in posizione per la riga caratteristica dell'elemento (LIEBHAFSKY et al., 1960); N_t rappresenta il numero di impulsi del « vetro » riferito alla percentuale dell'ossido contenuto nel campione di roccia.

Controllo della linearità.

Quando nell'analisi quantitativa mediante fluorescenza a raggi X si è reso trascurabile l'effetto di matrice, esiste un rapporto lineare tra l'intensità di fluorescenza e la concentrazione dell'elemento; è quindi possibile eseguire la determinazione quantitativa dei singoli elementi in base alle rette tracciate mediante standard. Per controllare se l'effetto di matrice diveniva trascurabile con la tecnica proposta, abbiamo preparato « vetri » con numerosi standard (4) di composizione chimica ampiamente variabile, considerando validi i valori medi delle concentrazioni degli ossidi riportati nei relativi certificati d'analisi. I conteggi sono stati eseguiti, nelle condizioni e nei tempi riportati in Tabella II, sulle due superfici dei « dischi » considerandone le medie. Con il metodo dei minimi quadrati sono stati calcolati i coefficienti della equazione della retta che esprime la % dell'ossido in esame in funzione dell'intensità di fluorescenza.

Poichè non si è osservato, per tutti gli elementi analizzati, alcuna deviazione sistematica delle misure dalla linearità, si può ritenere che con questo metodo, l'errore di matrice sia ampiamente compreso negli errori di misura.

(4) Per le determinazioni dei vari elementi sono stati usati i seguenti Standard:

G - 1	Granito - Geophysical Laboratory - Washington
G - 2	Granito di Westerly - Geophysical Laboratory - Washington
W - 1	Diabase - Geophysical Laboratory - Washington
GSP - 1	Granodiorite - U. S. Geological Survey - Washington
AGV - 1	Andesite - U. S. Geological Survey - Washington
BCR - 1	Basalto - U. S. Geological Survey - Washington
DTS - 1	Dunite - U. S. Geological Survey - Washington
PCC - 1	Peridotite - U. S. Geological Survey - Washington
1 A	Argillaceous Limestone - N. Bureau of Standards - Washington
69 A	Bauxite - N. Bureau of Standards - Washington
99	Soda Feldspar - N. Bureau of Standards - Washington
93	Borosilicate Glass - N. Bureau of Standards - Washington
98	Plastic Clay - N. Bureau of Standards - Washington
76	Burnt Refractory - N. Bureau of Standards - Washington
89	Lead-Barium Glass - N. Bureau of Standards - Washington
91	Opal Glass - N. Bureau of Standards - Washington
2	Soda-boric Oxide ecc. - Society of Glass Technology - Sheffield
3	Potassium Oxide-Lead - Society of Glass Technology - Sheffield
4	Fluoride-Opal Glass - Society of Glass Technology - Sheffield

TABELLA III a.

MgO						Al ₂ O ₃					
Standard	a	b	c	d	e	Standard	a	b	c	d	e
G - 1	0,36	0,21	0,15	—	—	vetro 3	0,13	0,17	0,04	0,18	0,05
76 NBS	0,58	0,33	0,25	0,47	0,11	DTS - 1	0,28	0,30	0,02	0,31	0,03
G - 2	0,76	0,55	0,21	0,70	0,06	PCC - 1	0,80	0,82	0,02	0,83	0,03
AGV - 1	1,53	1,62	0,09	1,76	0,23	93 NBS	1,94	1,93	0,01	—	—
BCR - 1	3,55	3,48	0,07	3,61	0,06	vetro 2	2,49	2,96	0,13	2,37	0,12
W - 1	6,64	6,93	0,29	7,05	0,41	vetro 4	3,03	3,04	0,01	3,05	0,02
A	12,01	12,22	0,21	12,30	0,29	91 NBS	6,07	6,03	0,04	6,04	0,03
B	23,27	23,06	0,19	23,11	0,16	BCR - 1	13,91	13,90	0,01	13,91	0,00
PCC - 1	45,75	45,78	0,03	—	—	G - 1	14,36	14,53	0,17	14,54	0,18
DTS - 1	50,09	49,97	0,12	49,93	0,16	W - 1	15,30	15,31	0,01	15,32	0,02
		S' = 0,21%		S'' = 0,28%		GSP - 1	15,42	15,41	0,01	15,42	0,00
						G - 2	15,53	15,54	0,01	15,56	0,03
						AGV - 1	17,51	17,44	0,07	15,45	0,06
						76 NBS	37,75	37,74	0,01	—	—
								S' = 0,07%		S'' = 0,07%	

a = % dell'ossido nello standard; b = % dell'ossido ricavato dalla retta calcolata con i minimi quadrati; c = differenze tra a e b; d = % dell'ossido ottenuta dalla retta passante per due punti; e = differenza tra a e d.

S' ed S'' = scarti quadratici medi percentuali $S = \sqrt{(N_i - \bar{N})^2 / (n-1) \cdot 100}$.

A Campione ricavato con PCC-1 e G-2 nel rapporto 1:3.

B Campione ricavato con PCC-1 e G-2 nel rapporto 1:1.

TABELLA III b.

SiO ₂						K ₂ O					
Standard	a	b	c	d	e	Standard	a	b	c	d	e
1-A NBS	21,50	22,02	0,52	21,99	0,49	PCC - 1	0,05	0,54	0,01	—	—
DTS - 1	40,81	40,79	0,02	—	—	99 NBS	0,41	0,45	0,04	0,47	0,06
PCC - 1	44,28	43,91	0,37	43,93	0,35	W - 1	0,66	0,58	0,08	0,60	0,06
W - 1	52,94	53,08	0,14	53,12	0,18	1-A NBS	1,08	1,06	0,02	1,08	0,00
76 NBS	54,80	54,63	0,17	54,69	0,11	BCR - 1	1,72	1,67	0,05	1,71	0,01
BCR - 1	55,11	55,33	0,22	55,38	0,27	AGV - 1	2,92	3,12	0,20	3,17	0,25
AGV - 1	60,27	60,34	0,07	60,41	0,14	98 NBS	3,42	3,40	0,02	3,45	0,03
98 NBS	63,75	63,63	0,12	63,70	0,05	G - 2	4,49	4,55	0,06	4,62	0,13
GSP - 1	67,78	67,78	0,00	67,87	0,09	G - 1	5,52	5,45	0,07	—	—
99 NBS	69,02	68,82	0,20	68,91	0,11	GSP - 1	5,55	5,52	0,04	5,58	0,03
G - 2	69,71	69,86	0,15	69,95	0,24			S' = 0,08%		S'' = 0,11%	
G - 1	72,80	72,90	0,10	—	—						
93 NBS	80,60	80,76	0,16	80,87	0,27						
		S' = 0,23%		S'' = 0,26%							

TABELLA III c.

CaO					TiO ₂						
Standard	a	b	c	d	e	Standard	a	b	c	d	e
vetro 3	0,10	0,07	0,03	0,10	0,00	PCC - 1	0,01	0,03	0,02	0,00	0,01
vetro 2	0,20	0,15	0,05	0,18	0,02	G - 1	0,25	0,28	0,03	—	—
89 NBS	0,21	0,15	0,06	0,19	0,02	G - 2	0,48	0,49	0,01	0,47	0,01
69-A NBS	0,41	0,48	0,07	0,52	0,11	GSP - 1	0,66	0,66	0,00	0,63	0,03
PCC - 1	0,44	0,41	0,03	—	—	T ^a - 1	1,00	0,99	0,01
G - 2	1,98	2,02	0,04	2,05	0,07	AGV - 1	1,07	1,03	0,04	1,01	0,06
GSP - 1	2,08	2,13	0,05	2,15	0,07	W - 1	1,11	1,07	0,04	1,05	0,06
vetro 4	4,25	4,32	0,07	4,33	0,08	76 NBS	2,21	2,24	0,03	2,23	0,02
AGV - 1	5,01	5,12	0,11	5,13	0,12	BCR - 1	2,30	2,31	0,01	—	—
BCR - 1	7,04	6,76	0,28	6,76	0,28						
91 NBS	10,59	10,67	0,08	10,66	0,07				S' = 0,03%	S'' = 0,04%	
W - 1	10,98	10,99	0,01	—	—						
			S' = 0,10%	S'' = 0,11%							

α Standard preparato con ossidi.

TABELLA III d.

MnO					Fe ₂ O ₃ *						
Standard	a	b	c	d	e	Standard	a	b	c	d	e
99 NBS	0,02	0,01	0,01	0,00	0,02	G - 1	1,90	1,65	0,25	—	—
G - 1	0,03	0,03	0,00	—	—	98 NBS	2,21	2,10	0,11	2,34	0,13
GSP - 1	0,04	0,04	0,00	0,04	0,00	G - 2	2,68	2,57	0,11	2,80	0,12
G - 2	0,04	0,04	0,00	0,04	0,00	GSP - 1	4,31	4,26	0,05	4,45	0,14
AGV - 1	0,10	0,10	0,00	0,10	0,00	A	4,17	4,22	0,05	4,42	0,25
DTS - 1	0,12	0,12	0,00	0,13	0,01	B	5,66	5,77	0,11	5,93	0,27
PCC - 1	0,13	0,13	0,00	0,13	0,00	AGV - 1	6,80	6,93	0,13	7,07	0,27
W - 1	0,16	0,16	0,00	0,17	0,01	PCC - 1	8,64	9,04	0,40	9,13	0,49
BCR - 1	0,19	0,18	0,01	—	—	DTS - 1	8,69	8,99	0,30	9,08	0,39
M - 1	1,00	1,01	0,01			W - 1	11,13	10,95	0,18	11,01	0,12
M - 2	2,00	1,99	0,01			BCR - 1	13,52	13,52	0,00	—	—
			S' = 0,007%			Fe - 1	5,15	5,07	0,08		
						Fe - 2	10,23	10,46	0,23		
						Fe - 3	14,94	15,08	0,14		
						Fe - 4	20,07	20,12	0,05		
						Fe - 5	24,96	24,67	0,29		
									S' = 0,21%	S'' = 0,29%	

* Fe espresso tutto come Fe₂O₃.

A = campione ricavato con PCC - 1 e G - 2 nel rapporto 1:3.

B = campione ricavato con PCC - 1 e G - 2 nel rapporto 1:1.

M - 1, M - 2, Fe - 1 e seguenti = standard preparati con ossidi.

Le misure sono state effettuate nelle condizioni e con i tempi riportati in Tabella II su ambedue le facce dei dischi di vetro inserendo gli standard di riferimento all'inizio, a metà ed alla fine di ogni serie di misure di ciascun elemento, in modo da controllare la eventuale deriva strumentale e disponendo inoltre di sei singole misure per ogni standard di riferimento.

Con le medie delle misure dei due standard di riferimento sono state tracciate le rette di taratura e da queste sono state ricavate le concentrazioni degli altri standard.

Le colonne delle Tabelle III a, b, c, d, riportano gli errori assoluti e i loro scarti quadratici medi. Si può constatare che questi ultimi valori sono molto vicini a quelli (S') ottenuti considerando le rette calcolate con i minimi quadrati relative ad una decina di standard.

Conclusioni.

Poichè l'esattezza di una determinazione può essere definita come la concordanza tra questa ed il valore vero o più probabile, gli errori assoluti o meglio ancora i loro scarti quadratici medi (S''), che si possono vedere nelle Tabelle III, a, b, c, d, ci danno la misura dell'esattezza di questo metodo d'analisi.

L'esattezza nelle determinazioni dei vari elementi si può ritenere in generale buona per questo tipo d'analisi rapida.

In particolare la determinazione della silice è soddisfacente e la sua esattezza concorda con quella dei comuni metodi colorimetrici. L'errore relativo per concentrazioni nell'intorno del 50% in SiO_2 risulta infatti nel nostro caso inferiore allo 0,6%, valore ritenuto soddisfacente sia da MERCHY (1956) che da FORNASERI e PENTA (1957).

La determinazione di Al_2O_3 si può considerare molto accurata poichè l'errore relativo ad una concentrazione attorno al 15% risulta essere dello 0,5%, mentre i metodi colorimetrici danno un errore relativo del 2% (MERCHY, FORNASERI e PENTA).

Per MgO , CaO , K_2O , TiO_2 gli errori relativi osservati sono in genere sensibilmente più bassi di quelli trovati da MERCHY con gli usuali metodi rapidi, mentre per MnO la esattezza con il nostro metodo è decisamente migliore.

La determinazione del ferro totale è invece moderatamente accurata, l'errore relativo essendo del 6% per concentrazioni del 5% mentre MERCHY ha trovato un errore di solo 0,7% per concentrazioni mag-

giori del 3%, determinando il ferro con acido tioglicolico. La scarsa precisione nella determinazione del ferro può forse imputarsi ad un effetto di microsegregazione dello stesso elemento nel vetro considerando che anche la deviazione standard percentuale trovata nel controllo della riproducibilità delle misure è sensibilmente più elevata per il ferro che per gli altri elementi analizzati.

Ringraziamo vivamente il Prof. Curzio Cipriani per la lettura critica del manoscritto ed il Prof. Bruno Zanettin per il costante incoraggiamento avuto durante le ricerche.

Siamo grati al Dott. Francis J. Flanagan per averci gentilmente fornito i nuovi standard del Geological Survey di Washington.

Padova - Centro di Studio per la Geologia e la Petrografia (Sezione Petrografica) del C.N.R. e Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università, febbraio 1968.

BIBLIOGRAFIA

- ADLER I. (1966) - *X-ray emission spectrography in Geology*. Methods in Geochemistry and Geophysics, Amsterdam.
- BAIRD A. K., MCINTYRE D. B. e WELDAY E. E. (1963) - *Sodium and magnesium fluorescence analysis. Part. II: Application to silicates*. *Advan. X-ray Anal.*, 6, 377-388 pp.
- CAMPBELL W. J. e THATCHER J. W. (1962) - *Fluorescent X-ray spectrography: Determination of trace elements*. R. I. Bur. Mines, 5966, 29 pp.
- CLAISSE F. (1956) - *Accurate X-ray fluorescence analysis without internal standards*. Quebec Dept. Mines, Prelim. Rept. 32, 16 pp.
- FLEISCHER E. L. e STEVENS R. E. (1962) - *Summary of new data on rock samples G-1 and W-1*. *Geochim. Cosm. Acta*, 33, 525-543 pp.
- FLANAGAN F. J. (1967) - *U. S. Geological Survey silicate rock standard*. *Geochim. Cosm. Acta*, 31, 289-308 pp.
- FORNASERI M. e PENTA A. (1957) - *Contributo allo studio della validità dei metodi rapidi per l'analisi delle rocce*. *Periodico di Min.*, XXVI, 1, 171-190 pp.
- LIEBHAFSKY H. A., PFEIFFER H. G., WINSLOW E. H. e ZEMANY P. D. (1960) - *X-ray adsorption and emission in analytical chemistry*. John Wiley, 357 pp., New York, N. Y.-London.
- NORRISH K. e CHAPPEL B. W. (1967) - *X-ray fluorescence spectrography*. In ZUSSMAN Y. - *Physical methods in determinative Mineralogy*, 161-214 pp., Academic Press, London-N. Y.
- NORRISH K. e HUTTON J. T. (1964) - *Preparation of samples for analysis by X-ray fluorescent spectrography*. Divisional rep., Div. of Soils, C.S.I.R.O., 3/64.
- MEROY E. L. P. (1956) - *The accuracy and precision of «rapid methods» of silicate analysis*. *Geochim. et Cosm. Acta*, 9, 161-173 pp.
- ROSE H. J., ADLER I. e FLANAGAN F. J. (1962) - *Use of La₂O₃ as a heavy absorber in the X-ray fluorescence analysis of silicate rocks*. Prof. Pap. U. S. Geol. Survey, 450-B, 80.