

ELIO MATTEUCCI

## LIMITE DI REPERIBILITA' DIFFRATTOMETRICA

**RIASSUNTO.** — Sulla scorta di una serie di determinazioni sperimentali, viene preso in esame il concetto di limite di reperibilità diffrattometrica.

Esaminati i fattori che influenzano statisticamente le misure dei valori delle intensità, sia in relazione al fondo che al picco, si rileva l'opportunità di modificare la definizione.

Si propone di definire limite di reperibilità diffrattometrica di una fase cristallina quella sua concentrazione che ha il 99% di probabilità di essere reperita.

### **Premessa.**

Il limite di reperibilità di una fase cristallina, per via diffrattometrica, è per definizione configurato puramente come un tenore relativo: la concentrazione minima rilevabile a mezzo dei procedimenti basati sulla diffrazione dei raggi X.

Il suo valore non è assoluto, ma dipende sia dalla matrice, che dal grado di cristallinità della fase studiata nel campione esaminato, che dalle condizioni sperimentali, incluse tra queste principalmente: il modo di preparazione della polvere, le dimensioni dei granuli, la tecnica seguita per il riempimento del contenitore del campione.

I dati che, in merito, compaiono in letteratura non sono abbondanti. I due studi di maggior rilievo ai quali ci si può riferire sono quelli di GORBUNOV e TSYURUPA (1949) e di PARRISH e TAYLOR (1960).

I primi AA. hanno determinato i limiti di reperibilità di alcuni minerali cristallini dispersi in materiali amorfi. I valori pubblicati sono elevati, probabilmente a causa della rivelazione fotografica-microfotometrica. Si citano ad esempio i valori dei limiti che gli AA. hanno riscontrato per il quarzo: essi sono 2% e 6% rispettivamente per la dispersione in acido umico e per quella in idrossido ferrico.

Il lavoro di PARRISH e TAYLOR è inteso ad esaminare in generale i fattori che influenzano la rivelabilità diffrattometrica delle basse concentrazioni e tratta quindi solo indirettamente del problema dei limiti di reperibilità.

Gli AA. hanno lavorato in condizioni strumentali optimum ed hanno riferito soltanto risultati relativi ad una fase cristallina ed a due matrici particolarmente favorevoli. I valori da essi determinati per il limite di reperibilità del silicio metallico rispettivamente in miscela con tungsteno metallico e con fluoruro di litio sono 0,1% e 0,01%.

Per quanto i valori citati si riferiscano a fasi cristalline diverse in matrici diverse e perciò non siano confrontabili tra loro, tuttavia è parso evidente che le notevoli disparità degli ordini di grandezza dei valori che compaiono in letteratura lasciano ancora campo ed interesse ad un'analisi più estesa e dettagliata del problema dei limiti di reperibilità diffrattometrica.

Una serie di determinazioni sperimentali è stata intrapresa in proposito e come primo risultato ha messo in luce l'opportunità di esaminare la definizione corrente sopra riferita e di proporre una modificazione che permetta di tener conto dei rapporti intercorrenti tra intensità del fondo ed intensità del picco, analogamente a quanto già è stato fatto in spettrografia.

Ciò costituisce lo scopo della presente comunicazione.

### **Considerazioni sul modo di condurre le misure.**

E' noto che nelle determinazioni diffrattometriche quantitative si ottengono i migliori risultati introducendo nel campione uno standard interno e misurando le intensità integrate, sia per il picco della sostanza da determinare che per quello dello standard. Poichè si utilizzano i rapporti tra le intensità dei due suddetti picchi, è raramente necessario misurare le intensità del fondo e detrarle da quelle dei relativi picchi.

Quando però le concentrazioni delle sostanze da determinare sono molto piccole, non è più possibile prescindere dalla misura dell'intensità del fondo; questa e le sue variazioni incidono sensibilmente sull'intensità del picco.

Al limite di reperibilità inoltre, le intensità integrate perdono il loro significato ed anzi conducono a valori più bassi di quelli che si ottengono conteggiando in corrispondenza all'angolo di picco. Quanto allo standard interno esso non risponde, in questo caso, alle esigenze per le quali ALEXANDER e KLUG (1948) ne hanno dimostrato la validità.

Per la determinazione del limite di reperibilità diffrattometrica, si procede perciò in modo diverso: disponendo di una serie di miscele della fase cristallina ( $i$ ) indagata con la matrice ( $M$ ), a diverse e basse concentrazioni, si misurano le intensità di picco ( $n_p$ ) e quelle di fondo ( $n_f$ ). Secondo la corrente definizione, il limite di reperibilità è rappresentato dalla concentrazione di quella miscela per la quale la più intensa linea di  $i$  fornisce una intensità di picco la cui differenza da quella di fondo è minima e positiva. Le condizioni sono cioè:

$$n_p > n_f \quad \text{ed} \quad n_p/n_f \simeq 1.$$

### Considerazioni statistiche.

Poniamo che  $\pi_i$  e  $v_i$  siano rispettivamente le frazioni di peso e di volume della fase cristallina  $i$  nel campione considerato. Nelle condizioni sperimentali scelte  $a_i (= 100 \cdot \pi_i)$  sia il limite di reperibilità espresso in percentuale.

In corrispondenza all'angolo  $\theta_p$  relativo al picco ed a due angoli  $\theta_{F'}$  e  $\theta_{F''}$  vicini e simmetrici rispetto a  $\theta_p$ , misuriamo i tempi impiegati a conteggiare un numero di impulsi sufficientemente grande per ridurre opportunamente l'errore statistico di emissione e di conteggio. Siano  $n_p$  (i.p.s.) gli impulsi relativi all'angolo  $\theta_p$ ;  $n_{F'}$  ed  $n_{F''}$  (i.p.s.) quelli relativi alle due misure del fondo. Gli impulsi dovuti al fondo, in corrispondenza a  $\theta_p$  sono  $n_f = \frac{n_{F'} + n_{F''}}{2}$ .

Il rapporto  $n_p/n_f$  è molto prossimo ad 1. Replicando la determinazione, a partire dal riempimento del contenitore, si avrà una certa oscillazione del valore del rapporto  $n_p/n_f$  ed accidentalmente questo potrà anche essere minore di 1.

Se, rispetto ai valori medi  $\bar{n}_{F'}$  ed  $\bar{n}_{F''}$ , gli scarti tipo calcolati per le due misure del fondo replicate un numero  $\nu$  limitato di volte, sono  $s_{F'}$  ed  $s_{F''}$ , lo scarto tipo  $s_f$  relativo al valore  $\bar{n}_f$  è

$$s_f = \sqrt{s_{F'}^2 + s_{F''}^2}.$$

Lo scarto tipo relativo al picco ed al valore medio  $\bar{n}_p$  della sua intensità sia  $s_p$ .

I limiti di fiducia sono pertanto

$$\bar{n}_f \pm \frac{t_p s_f}{\sqrt{\nu}} \quad \text{ed} \quad \bar{n}_p \pm \frac{t_p s_p}{\sqrt{\nu}}$$

rispettivamente per il fondo e per il picco, ambedue in corrispondenza all'angolo  $\theta_p$ ;  $t_p$  è il coefficiente del limite di fiducia per il livello di probabilità  $p$ ; il suo valore e l'ampiezza del limite di fiducia variano nello stesso senso di  $p$ .

Quali siano i fattori che influenzano la variazione dell'intensità del fondo e di quella del picco, e quindi di  $s_f$  ed  $s_p$ , è noto.

Ci limitiamo ad osservare che per le concentrazioni molto basse della fase cristallina  $i$ , essendo la massima parte del campione costituito dalla matrice  $M$  è quest'ultima che determina il fondo. I diversi fattori che intervengono nella produzione del fondo, hanno elevata probabilità di influenzare, in modo statisticamente costante per ogni valore di  $\theta$ , le intensità di fondo relative a replicati riempimenti del contenitore con una miscela costante. Dai citati fattori deve beninteso essere esclusa l'intensità della radiazione continua incidente.

Al variare di  $\theta$  varia l'intensità della radiazione continua emessa dall'anticatodo; non solo, ma per il carattere probabilistico del fenomeno, l'oscillazione dell'intensità di tale emissione cresce con l'energia dei fotoni componenti la radiazione continua.

Ne risulta che, in diffrazione, verso i bassi valori di  $\theta$  cresce lo scarto tipo  $s_f$ .

Sperimentalmente si constata che i limiti di fiducia del fondo, per un determinato livello di probabilità, sono ampi per le miscele relative a fasi cristalline il cui picco più sensibile corrisponde a bassi valori di  $\theta$  e si restringono rapidamente al crescere di tale angolo fino verso  $2\theta \approx 20^\circ$  mentre al di sopra di tale valore l'andamento è meno rapido.

Al valore dell'intensità del picco relativo alla fase cristallina  $i$  studiata e presente nella miscela alla concentrazione  $a_i$ , è necessario imporre la condizione

$$n_p > \bar{n}_f + \frac{t_p s_f}{\sqrt{\nu}}. \quad (1)$$

E' la stessa condizione che in spettrografia è stata affermata, nello studio del limite di reperibilità di un elemento (BIRKS, 1959), sotto la forma più elastica espressa generalmente da

$$N_p - N_f > 3 \sigma_f$$

(in cui  $N_p$ ,  $N_f$  e  $\sigma_f$  hanno significati analoghi a quelli di  $n_p$ ,  $\bar{n}_f$  ed  $s_f$ ).

In spettrografia però lo scarto tipo dell'intensità della linea considerata è più piccolo di quello del fondo, generalmente trascurabile quando il campione sia omogeneo e tanto più quanto più diluito sia l'elemento studiato. In particolare, in roentgenspettrografia l'orientazione dei granuli della fase contenente l'elemento indagato ed il grado di cristallinità di questa non influenzano l'intensità della linea dell'elemento, ma solo quella del fondo. Non si tiene conto quindi del limite di fiducia dell'intensità della linea.

In diffrazione, l'intensità del picco è fortemente influenzata dalla distribuzione delle orientazioni dei granuli della fase studiata. Nei riempimenti replicati del contenitore del campione, pur variando la distribuzione delle orientazioni, gli effetti di tale variazione possono essere contenute in limiti accettabili eseguendo i riempimenti con opportune tecniche, ma il fenomeno delle orientazioni preferenziali rimane pur sempre; e soprattutto in superficie.

Quando la frazione di volume ( $V_i$ ) della fase studiata ha valore elevato, la frazione di granuli orientati preferenzialmente è piccola, ma al diminuire di  $V_i$  cresce progressivamente. Se  $V_i = v_i$  la distribuzione delle orientazioni varia notevolmente ad ogni riempimento del contenitore: si ha quindi una cospicua variazione di  $n_p$  e di  $s_p$  da cui consegue una considerevole ampiezza del limite di fiducia di  $\bar{n}_p$ .

Le considerazioni svolte sono state confermate sperimentalmente almeno nei risultati; questi permettono di constatare che l'ampiezza del limite di fiducia del picco è sempre elevata e talora è maggiore di quella del fondo: comunque è tale da non poter essere trascurata.

Per ragioni analoghe a quelle che hanno indotto ad imporre al concetto di limite di reperibilità diffrazionometrica la condizione (1), è quindi necessario imporre una seconda condizione, cioè

$$\bar{n}_r - \frac{t_p s_r}{\sqrt{v}} > n_f. \quad (2)$$

Riunendo le due condizioni parziali (1) e (2), si può esprimere la condizione globale cui deve soggiacere l'intensità in corrispondenza all'angolo  $\theta_p$ :

$$\bar{n}_r - \frac{t_p s_r}{\sqrt{v}} > \bar{n}_f + \frac{t_p s_f}{\sqrt{v}}. \quad (3)$$

Quando  $\bar{n}_p > \bar{n}_f$ , la condizione (3) si può sempre conseguire, ma non sempre allo stesso livello di probabilità  $p$ . Calcolato  $t_p$  sulla scorta dei valori sperimentali di  $\bar{n}_p$ ,  $\bar{n}_f$ ,  $v, s_p$ , ed  $s_f$ , si può conoscere il cor-

rispondente valore tabulare o grafico di  $p$  e definire quindi il limite di reperibilità diffrattometrica della fase cristallina studiata nelle condizioni sperimentali adottate. *La concentrazione  $a_i^*$  % ha cioè il  $p$  % di probabilità di essere rilevabile per via diffrattometrica. Essa rappresenta il limite di reperibilità se  $p = 99$ ; gli è inferiore se  $p < 99$ .*

Se la differenza tra il limite di fiducia inferiore del picco e quello superiore del fondo è positiva,  $p > 99$  ed indica che il limite di reperibilità è minore di  $a_i^*$  %.

L'esempio delle determinazioni fatte sulla fluorite dispersa in miscela di vaselina e caolino evidenzia, in un caso limite, quanto illustrato sopra. La tabella I contiene tutti i dati relativi alle condizioni ed ai risultati sperimentali.

Sulla base della corrente definizione, poichè  $\bar{n}_p > \bar{n}_f$ , la concentrazione di 0,08% di fluorite rappresenta il limite di reperibilità nelle condizioni adottate. Basandosi invece sul concetto proposto, si riconosce che in tali condizioni lo 0,08% di fluorite ha solo il 73% di probabilità di essere reperito. La concentrazione esaminata è pertanto inferiore al limite di reperibilità.

A conclusione si propone di definire il *limite di reperibilità diffrattometrica di una fase cristallina, come quella sua concentrazione che ha il 99% di probabilità di essere reperita, nelle condizioni sperimentali scelte.*

La definizione proposta ha particolare interesse nello studio di campioni naturali. Nell'argomentarne l'utilità si è tenuto conto dei limiti di fiducia conseguenti dalla replicazione delle determinazioni a partire dal riempimento del contenitore.

Nello studio del limite di reperibilità diffrattometrica di fasi cristalline in campioni naturali, ha però elevata influenza il grado di cristallinità; talchè il limite di reperibilità può variare notevolmente, ad esempio con la genesi del campione. Inoltre la composizione mineralogica del campione può influenzare le caratteristiche granulometriche del suo prodotto di macinazione.

Nel complesso le caratteristiche naturali di un campione possono contribuire a differenziare il limite di reperibilità di una fase cristallina sua componente da quello determinato, a parità di matrice, in un altro campione od in una miscela artificiale.

Lo studio del limite di reperibilità diffrattometrica di una fase cristallina accessoria in un campione naturale non potrà pertanto con-

TABELLA I.

*Determinazione del limite di reperibilità di fluorite dispersa  
in miscela di vaselina (73%) e caolino (27%).*

Condizioni strumentali: Diffrattometro XRD-5 General Electric; Radiazione  $\text{CuK}\alpha$  filtrata attraverso Ni; Condizioni di eccitazione KVP 40 mA 16; Fenditura del raggio incidente  $1^\circ\text{MR}$ ; Fenditura del raggio diffratto MR; Fenditura del contatore d'impulsi  $0,05^\circ$ ; Contatore d'impulsi SPG 2; Tensione del contatore V 500 + 686; Impulsi totali conteggiati per ogni riempimento, sia sul picco che sui fondi 10.000.

Concentrazione della fluorite 0,08%.			
$n_p$	$n_f$	$n_p - n_f$	
85,35	86,94	— 1,59	
84,96	83,76	+ 1,20	
84,83	85,05	— 0,22	
99,44	84,58	+14,86	
85,64	83,51	+ 2,13	
89,41	82,42	+ 6,99	
84,72	83,64	+ 1,08	
84,45	84,32	+ 0,13	
85,88	82,95	+ 2,93	
85,23	84,45	+ 0,78	
Media	86,99	84,16	+ 2,83
$s_p = 4,60$	$s_f = 2,87$	$\nu = 10$	
	$t_p = 1,20$		
	$70 < p < 80$ (tabulare)		
	$p = 73$ (grafico)		
$s_{s_p} = 0,74$	$s_{s_f} = 1,46$ (*)		

(\*)  $s_{s_p}$  ed  $s_{s_f}$  sono rispettivamente gli scarti tipo del picco e del fondo ottenuti con dieci misure sullo stesso riempimento.

durre ad un valore di concentrazione, che per nessuna altra via potrebbe essere conosciuto se non per confronto con miscele artificiali.

Il risultato quindi di un tale studio non potrà essere espresso che dalla « irreperibilità » nel caso in cui  $\bar{n}_p < \bar{n}_t$ , o dalla « reperibilità al  $p\%$  » nel caso di  $\bar{n}_p > \bar{n}_t$  ed  $\bar{n}_p/\bar{n}_t \approx 1$ .

### Parte sperimentale.

Dei risultati sperimentali finora conseguiti si riferiscono qui, a scopo esemplificativo, soltanto alcuni di quelli più significativi per le finalità dell'oggetto della comunicazione; gli altri, insieme a quelli che si otterranno a mezzo delle esperienze ancora in corso, saranno resi noti in altro lavoro di carattere applicativo.

E' opportuno premettere alcune considerazioni sulla preparazione del campione e sul riempimento del suo contenitore.

La scelta delle condizioni di lavoro è stata guidata da quattro principali finalità:

- 1) rendere facile e sicura l'omogeneizzazione del campione;
- 2) disporre, nell'unità di tempo, di un elevato numero di impulsi diffratti in corrispondenza dell'angolo di picco o diffusi in corrispondenza degli angoli di fondo;
- 3) mantenere inalterata la granulometria della fase cristallina indagata;
- 4) evitare interferenze tra picchi della fase studiata e picchi della sostanza disperdente.

Esaminati i diversi procedimenti illustrati da vari Autori e di cui KLUG e ALEXANDER (1959) forniscono un adeguato sommario ed alcune considerazioni critiche, non se ne è ritenuto alcuno idoneo agli scopi della ricerca. In particolare la mescolazione della polvere di una sostanza amorfa e costituita di elementi leggeri con la polvere della fase indagata presenta difficoltà per l'omogeneizzazione del campione tenendo soprattutto conto della esiguità dei tenori della seconda nel caso di determinazioni di limiti di reperibilità diffrattometrica.

A questo scopo, ed agli altri sopra indicati, si è ritenuto che sia più utile disperdere la fase cristallina in una sostanza organica fluida, che a temperatura ordinaria sia dotata di consistenza pastosa e sia fusibile attorno ai 50°C, quale la vaselina filante.

Il procedimento sperimentato è quindi stato il seguente: alla quan-



tità di vaselina filante pesata in vetro di orologio si è aggiunta la necessaria quantità di fase cristallina pure pesata ed il tutto è stato posto in stufa a temperatura di 60°C per alcuni minuti, fino a completa fusione del disperdente. Mediante una piccola spatola di plastica o di corno si è rimescolato rapidamente fino a completo raffreddamento del vetro d'orologio e poi ancora per qualche minuto.

La pasta ottenuta in tal modo è ben omogenea ed i granuli della fase dispersa sono orientati del tutto casualmente. La consistenza pastosa rende improbabile qualsiasi spontaneo movimento delle particelle solide sotto l'azione della gravità e pertanto la miscela si può conservare a lungo.

Un inconveniente è rappresentato dalla necessità di mantenere l'impasto ad una temperatura attorno ai 20°C, poichè col crescere della temperatura dell'ambiente la vaselina rammollisce e ciò rende impossibile una adeguata riuscita della susseguente operazione, cioè quella del riempimento del contenitore.

Il procedimento descritto è identico a quello che si è avuto occasione di utilizzare ripetutamente in analisi roentgenspettrografica e del quale si è riferito in altra Nota (MATTEUCCI, 1964). In quella occasione si sono descritte le esperienze eseguite per provare che gli impasti così ottenuti possono essere considerati omogenei nei limiti necessari.

Quanto al conseguimento degli altri requisiti sopra indicati, la natura del disperdente scelto ed il processo di preparazione della miscela sono tali da non implicare alcun fattore atto ad impedirlo.

Il riempimento del contenitore del campione, in plexiglas, si fa a mezzo di una spatola e si completa ottenendone la superficie esterna con l'aiuto di uno spigolo ben affilato e rettilineo di un comune vetrino da microscopia. La superficie deve risultare perfettamente piana e liscia e ciò, secondo l'esperienza conseguita, dipende dalle caratteristiche geometriche dei bordi del contenitore e dello spigolo rasante, dalla finezza della polvere che si è mescolata con la vaselina e dalla temperatura dell'ambiente. In esperienze preliminari, utilizzando la frazione di polvere di quarzo e quella di calcite che passavano al setaccio da 400 mesh (limite superiore delle dimensioni dei granuli 37 micron), operando a temperature variabili tra i 23 ed i 28°C o trascurando le caratteristiche geometriche della superficie esterna, le deviazioni medie percentuali che si sono riscontrate nelle misure integrate dell'area di un medesimo picco su serie di dieci riempimenti replicati dello stesso contenitore, si sono avvicinate al 20% e talvolta lo hanno superato.

Le medesime miscele sono poi state riutilizzate nelle condizioni optimum di riempimento del contenitore. I risultati delle misure — analoghe alle precedenti — ora ottenuti sono raccolti nella tabella II.

TABELLA II.

*Misure integrate dell'area di singoli picchi ( $A_{\{hkl\}}$ )  
relativi al quarzo ed alla calcite.*

Composizione dei campioni:

a) Quarzo ( $< 37 \mu$ ) = 15,72% disperso in vaselina filante.

b) Calcite ( $< 37 \mu$ ) = 13,67% disperso in vaselina filante.

Condizioni strumentali: Diffrattometro XRD-5 General Electric; Radiazione  $CuK\alpha$  filtrata attraverso Ni; Condizioni di eccitazione KVP 40 mA 16; Fenditura del raggio incidente  $1^\circ MR$ ; Fenditura del raggio diffratto MR; Fenditura del contatore d'impulsi  $0,05^\circ$ ; Contatore d'impulsi SPG 2; Tensione del contatore V 500 + 686.

	QUARZO		CALCITE		
	$A_{\{1011\}}$	$A_{\{1010\}}$	$A_{\{1014\}}$	$A_{\{1123\}}$	$A_{\{2022\}}$
	70850	14150	31950	4100	2370
	68550	14040	36950	4120	3030
	69670	14590	39860	5300	3040
	69170	13490	45740	4810	2870
	72060	16410	41600	4730	3010
	71810	14560	39450	4770	3590
	69820	14780	39860	5010	3120
	77620	17540	44640	5140	2760
	70490	15500	32560	4480	2790
	76360	14300	32810	5140	3230
Media	71640	14936	38542	4760	2981
Deviazione media	2258,0	928,4	3979,6	322,0	227,0
Deviazione media percentuale	3,2%	6,2%	10,3%	6,8%	7,6%

TABELLA III.

*Valori delle intensità relative calcolati per coppie di picchi del quarzo e della calcite.*

Per il calcolo sono stati utilizzati i valori delle aree dei picchi di cui a Tabella II.

	QUARZO	CALCITE		
	$\frac{A_{\{1010\}}}{A_{\{1011\}}} \times 100$	$\frac{A_{\{1123\}}}{A_{\{1014\}}} \times 100$	$\frac{A_{\{2022\}}}{A_{\{1014\}}} \times 100$	$\frac{A_{\{2022\}}}{A_{\{1123\}}} \times 100$
	20,0	12,8	7,4	57,8
	20,5	11,2	8,2	73,5
	20,9	13,3	7,6	57,4
	19,5	10,5	6,3	59,6
	22,8	11,4	7,2	63,6
	20,3	12,1	9,1	75,2
	21,2	12,6	7,8	62,3
	22,6	11,5	6,2	53,7
	22,0	13,8	8,6	62,3
	18,7	15,7	9,8	62,8
Media	20,9	12,5	7,8	62,8
Deviazione media	1,0	1,2	0,9	4,8
Deviazione media percentuale	4,8%	9,6%	11,3%	7,6%

TABELLA IV.

Valori del limite di reperibilità di alcune fasi cristalline disperse in vaschina.

Fase cristallina	Indici dei piani	Percento in peso di fase crist.	Condizioni strumentali (*)		Intensità (i.p.s.)		Scarti tipo		$t_p$	$p$ (grafico)	$\Delta$ lim rep
			KVP	mA	$\bar{nr}$	$\bar{nf}$	$s_p$	$s_f$			
Quarzo	10 $\bar{1}$ 1	0,23 ± 0,02	40	16	235,16	224,85	6,04	5,23	2,893	= 98%	- 1,27 (rispetto a $p = 99\%$ )
Quarzo	10 $\bar{1}$ 1	0,23 ± 0,02	45	16	282,63	269,34	6,50	5,92	3,384	> 99%	+ 0,53
Calcite	10 $\bar{1}$ 4	0,23 ± 0,02	40	16	202,39	193,99	3,38	4,14	3,532	> 99%	+ 0,68
Fluoruro sodico	200	0,23 ± 0,02	40	16	172,57	161,30	3,95	4,39	4,274	> 99%	+ 2,70
Fluoruro sodico	200	0,11 ± 0,03	40	16	166,77	160,34	5,00	5,08	2,017	= 92%	- 3,93 (rispetto a $p = 99\%$ )
Muscovite	002	1,56 ± 0,02	40	16	551,26	525,66	10,25	17,61	2,868	≈ 98%	- 3,03 (rispetto a $p = 99\%$ )
Muscovite	002	1,56 ± 0,02	45	16	662,12	627,62	12,56	21,06	3,246	≈ 99%	- 0,05

(\*) Diffratometro XRD-5 General Electric; Radiazione CuK $\alpha$  filtrata attraverso Ni; Fenditura del raggio incidente 1°MR; Fenditura del raggio diffratto MB; Fenditura del contatore di impulsi 0,05°; Contatore d'impulsi SPG 2; Tensione del contatore V 500 + 686.

I valori delle deviazioni medie percentuali sono contenuti entro limiti diversi per il quarzo e per la calcite; quelli relativi al quarzo si inquadrano in modo soddisfacente con quelli riscontrati da ALEXANDER, KLUG e KUMMER (1948) su campioni di polveri di quarzo puro di diversa composizione granulometrica. Sono quindi da considerarsi un effetto delle dimensioni dei granuli della polvere usata.

Il fatto che per la calcite si siano determinate deviazioni medie percentuali più elevate che per il quarzo deve essere attribuito alle diverse proprietà meccaniche dei due minerali che conducono a caratteristiche geometriche diverse dei granuli nelle polveri: i granuli del quarzo possono essere considerati tondeggianti e comunque non delimitati da superfici piane, mentre quelli della calcite, in massima parte almeno, sono delimitati da piani della forma  $\{10\bar{1}1\}$ .

Ne consegue che, per quest'ultimo minerale, agli effetti imputabili alle dimensioni dei granuli si aggiungono quelli dovuti alla orientazione preferenziale.

Per conoscere l'entità di quest'ultimo effetto si sono confrontati i valori delle deviazioni medie percentuali delle intensità relative calcolati per il quarzo con quelli calcolati per la calcite. I singoli valori sono rilevabili in tabella III.

Se ne è concluso che il procedimento seguito per il riempimento del contenitore, pur non essendo esente dal difetto di promuovere l'orientazione preferenziale dei granuli della fase dispersa, limita tale inconveniente a percentuali relativamente basse.

Sulla scorta di tali conclusioni si è utilizzato il procedimento sperimentale descritto per la determinazione del limite di reperibilità diffrattometrica di alcune fasi cristalline. Qui di seguito — ripetiamo a titolo esemplificativo — se ne citano alcune (tabella IV).

*Istituto di Giacimenti Minerari del Politecnico di Torino, settembre 1967.*

## BIBLIOGRAFIA

- L. E. ALEXANDER e H. P. KLUG (1948), *Anal. Chem.*, *20*, 886.
- L. E. ALEXANDER, H. P. KLUG ed E. KUMMER (1948), *J. Appl. Phys.*, *19*, 742.
- L. S. BIRKS (1959), *X-Ray Spectrochemical Analysis*, Intersc. Publ., Inc., New York.
- N. I. GOBURNOV e I. G. TSYURUPA (1949), *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, *65*, 81.
- H. P. KLUG e L. E. ALEXANDER (1959), *X-Ray Diffraction Procedures*, J. Wiley and Sons, Inc., New York.
- E. MATTEUCCI (1964), *Metal. Ital.*, *56*, 386.
- W. PARRISH e J. TAYLOR (1960), *Second International Symposium on X-Ray Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Elsevier Publ. Co., Inc., Amsterdam, p. 458.