

MARCO FRANZINI (*), LEONARDO LEONI (*), CARLO ALBERTO RICCI (**)
e GIUSEPPE SABATINI (**)

SULLA VALIDITA' GENERALE DI UN METODO
DI CORREZIONE DEGLI EFFETTI DI MATRICE
NELL'ANALISI DELLE ROCCE PER FLUORESCENZA X

RIASSUNTO. — Vengono discussi e confrontati i dati analitici, relativi a nove elementi maggiori, conseguiti in parallelo presso gli Istituti di Mineralogia e Petrografia di Pisa e di Siena con spettrometri di fluorescenza a raggi X, aventi caratteristiche diverse, su 46 rocce che coprono un ampio intervallo composizionale.

Le analisi sono state eseguite con una metodologia rapida, direttamente applicabile a pasticche di polvere, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. L'ottima concordanza fra le serie di analisi ottenute nei due laboratori mette in evidenza che detto metodo può essere direttamente utilizzato da altri ricercatori senza bisogno di ulteriori tarature.

Il confronto fra i dati raccolti e quelli della letteratura, relativi agli standards internazionali, conferma ulteriormente la validità di questa metodologia che, per attendibilità di dati e velocità di misura, trova proficua applicazione nelle determinazioni chimiche per ricerche petrografiche.

ABSTRACT. — X-Ray fluorescence analytical data for nine major elements, obtained for 46 rock samples in the Institutes of Mineralogy and Petrography of Pisa and Siena, with different spectrometers, are compared and discussed. Rock samples cover a very wide compositional range.

The analyses are performed, directly on powder pellets, by a rapid method based on a full matrix effects correction.

The excellent agreement between the data obtained in the two laboratories makes this method available for other researchers without further calibration.

The comparison between the recommended values of 23 international standard rocks and minerals and the values collected in this work corroborates the validity of this method which for its reliability and operative rapidity can be available in chemical analyses for petrographic purposes.

Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. nell'ambito dei contratti:

- (*) Istituto di Mineralogia e Petrografia della Università di Pisa. Ricerche sulle basi teoriche e le modalità applicative alla ricerca geo-mineralogica della fluorescenza dei raggi X.
- (**) Istituto di Mineralogia e Petrografia della Università di Siena. Relazioni fra rocce granitiche e metamorfiche nella Sardegna centro-settentrionale.

Premessa.

Recentemente FRANZINI e LEONI (1971) hanno proposto una metodologia di analisi per fluorescenza X degli elementi maggiori delle rocce, basata su di una correzione completa degli effetti di matrice. Tale metodologia prevede il calcolo della concentrazione di un elemento mediante la relazione:

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

Dove C sono le concentrazioni degli elementi costituenti la roccia, n è il numero degli elementi presi in considerazione, I_i è l'intensità di fluorescenza misurata e $K_{i,j}$ coefficienti sperimentali.

La (1) è valida nella ipotesi che $\sum_{i=1}^n C_i = 100$. Questa condizione è soddisfatta con sufficiente approssimazione, per la maggior parte delle rocce, quando si considerino i seguenti componenti:

P.C., Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, CaO, TiO₂, MnO, Fe₂O₃.

I coefficienti $K_{i,j}$, che tengono conto sia degli effetti di assorbimento sia di quelli di rinforzo, sono stati calcolati dai suddetti Autori per nove degli undici componenti sopra elencati, con l'eccezione di P.C. e Na₂O, su base sperimentale, misurando le intensità di fluorescenza X su 63 campioni di rocce di composizione chimica nota. Poichè essi dipendono anche dalle condizioni strumentali di misura e dalla geometria dello spettrometro utilizzato nel misurare le intensità di fluorescenza X , si è ritenuto necessario verificare se fossero validi utilizzando apparecchiature diverse.

In questa nota viene messo in evidenza come, attraverso modestissime operazioni di taratura, qualsiasi operatore, utilizzando una qualsiasi apparecchiatura di fluorescenza X , può adottare i coefficienti proposti da FRANZINI e LEONI (1971), per eseguire analisi degli elementi maggiori delle rocce, direttamente su pastiglie di polvere.

Metodi sperimentali.

Sono stati utilizzati 46 campioni di rocce, 23 dei quali standards internazionali (confr. tab. 4) e 23 raccolti e analizzati per via umida dall'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Siena.

Nella tab. 1, a scopo indicativo sono riportati gli intervalli di concentrazione per ogni singolo ossido, nei 23 standards internazionali e nelle 23 rocce analizzate nel laboratorio di Siena (1).

TABELLA 1. — *Intervalli di concentrazione (%)*.

	Standards internazionali		Laboratorio di Siena	
MgO	0.03	49.55	0.37	8.30
Al ₂ O ₃	0.03	55.23	12.00	19.33
SiO ₂	0.075	76.05	42.86	77.65
P ₂ O ₅	0.010	1.05	0.03	7.07
K ₂ O	0.010	11.81	0.07	9.40
CaO	0.10	51.02	0.15	9.08
TiO ₂	0.004	2.79	0.14	3.47
MnO	0.005	0.36	0.020	0.41
Fe ₂ O ₃	0.053	25.17	1.01	16.73

Ogni campione è stato inizialmente preparato in forma di polvere.

Dalla polvere sono state prelevate due porzioni, una delle quali è stata analizzata nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia di Pisa, l'altra in quello di Siena.

Le condizioni sperimentali di misura sono descritte nella tab. 2.

Le pasticche analizzate a Pisa sono state preparate, dopo ulteriore macinazione in mulino a palle, secondo la tecnica descritta da FRANZINI e LEONI (1971).

Quelle analizzate a Siena sono state invece preparate su un supporto di acido bórico con tecnica simile a quella descritta da VOLBORTH (1969). Alla polvere sono state preventivamente aggiunte due

(1) Queste ultime 23 rocce che fanno parte di campionature effettuate sul cristallino sardo, sono così ripartite: 5 porfiroidi, 9 anfiboliti, 1 diabase e 8 granodioriti e quarzodioriti.

TABELLA 2. — *Condizioni sperimentali.*

	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si	Pi	Si
Elemento	Mg	Al	Si	P	K	K	Ca	Ti	Mn	Fe								
Linea	K	K	K	K	K	K	K	K	K	K								
Tubo	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	Cr	W	W								
Voltaggio(Kv)	38 50	38 50	38 35	38 50	38 25	38 25	26 25	38 30	34 50	28 30								
Corrente(mA)	18 40	18 40	18 20	18 40	18 12	18 12	14 10	18 20	14 40	12 12								
Cristallo	ADP KAP	PE PET	PE PET	PE PET	PE LIF [®]	PE LIF [®]												
Rilevatore	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	G.F.	Scint. G.F.	Scint.								
Discriminatore	si	si no	si no	si	si no	si no	no	no si	no	no								
Collimatore	largo	largo	largo	largo stretto	largo	largo	largo stretto	largo stretto	largo stretto	largo stretto								

Pisa - Spettrometro Philips PW 1540/10A
 Siena - Spettrometro Siemens SRS 1

[®] Cristallo LIF 100

goce per grammo di una soluzione al 3% di Mowiol N50-98 quale legante ⁽²⁾.

Lo standard esterno cui sono state riferite le singole misure di intensità era diverso per i due laboratori.

Dal confronto dei dati raccolti risulta che le intensità misurate a Siena (I_{Si}) possono essere messe in scala (I'_{Si}) con quelle misurate a Pisa (I_{Pi}) per mezzo della relazione:

$$I_{Pi} \approx I'_{Si} = I_{Si} (k + k_1 \text{Log } I_{Si}) \quad (2)$$

Nella tab. 3 sono dati i valori di k , k_1 e l'intervallo di variazione di $\text{Log } I_{Si}$ per i vari componenti.

TABELLA 3.

	k	k_1	Variazione $\text{Log } I_{Si}$	
Mg	0.03884	0.0033	-1.870	1.037
Al	0.8957	0.1434	-1.896	0.599
Si	0.7253	0.0786	-1.726	0.301
P	0.2967	0.2023	-1.282	0.350
K	0.7176	0.0370	-1.683	0.567
Ca	1.230	0.200	-1.915	0.901
Ti	0.606	0.103	-1.710	0.699
Mn	0.6836	0.3943	-1.381	0.207
Fe	1.8546	0.2324	-2.006	0.207

I valori I_{Pi} e I'_{Si} sono stati utilizzati per calcolare le concentrazioni dei diversi ossidi nei 46 campioni suddetti con i coefficienti proposti da FRANZINI e LEONI (1971).

⁽²⁾ Il Mowiol, un polivinil-alcool trasparente ai raggi X, ci è stato gentilmente messo a disposizione dalla Ditta Hoechst di Milano.

Nella tab. 4 sono riportati i risultati ottenuti per i 23 standards internazionali ⁽³⁾.

L'insieme dei dati ottenuti per i 46 campioni è riportato in appendice nei diagrammi delle figure da 1 a 5.

Discussione dei risultati.

In tab. 5 sono sintetizzati i risultati ottenuti per i 23 standards internazionali. Per ogni ossido componente la roccia sono riportati i valori medi delle differenze tra dati chimici della letteratura e dati ottenuti per fluorescenza di raggi X , come anche i valori medi delle differenze tra i dati ottenuti nei due laboratori.

Dato che l'errore percentuale varia al variare della concentrazione, per una più corretta interpretazione dei risultati, si è ritenuto opportuno presentare le differenze medie per intervalli composizionali ristretti.

Dai dati riportati in detta tabella risulta evidente l'ottimo accordo tra i dati ottenuti con le due diverse strumentazioni di fluorescenza X . Infatti la differenza media tra i dati dei due laboratori è in generale nettamente inferiore alla differenza media tra i dati del singolo laboratorio e quelli riportati in letteratura (confr. colonne 4, 5 e 6).

⁽³⁾ Le analisi dei campioni standard sono state ricalcolate a 100 dopo che tutto il ferro ferroso era stato ossidato a ferrico e la conseguente differenza di peso detratta dalla somma $H_2O + CO_2$ e altri volatili; il risultato di questa operazione è stato assunto come P.C.

Per gli standards internazionali sono stati utilizzati i valori riportati da:

FLANAGAN (1969)	per G-2, GSP-1, AGV-1, BCR-1, PCC-1, DTS-1
ROUBAULT et Al. (1968)	per GA, GH, BR, Mica-Fe, Mica-Mg
DE LA ROCHE e GOVINDARAJU (1969)	per DR-N
ATSUSHI ANDO, Geological Survey of Japan (comunicazione scritta, 1968)	per JG-1 e JB-1
INGAMELLS e SUHR (1967)	per 400 D, 401 L, 402 L, 403 L
Certificati del National Bureau of Standard	per 1 b, 88 a, 69 a, 77 a, 99.

In tab. 4 sono anche riportati i risultati ottenuti, per le rocce standard G-1 e W-1, nel laboratorio di Siena. I relativi dati di confronto sono stati tratti da FLEISCHER (1969).

TABELLA 4. — *Confronto fluorescenza X - dati della letteratura*
(standards internazionali).

	MgO			Al ₂ O ₃			SiO ₂		
	Lettr.	Fx Pi	Fx Si	Lettr.	Fx Pi	Fx Si	Lettr.	Fx Pi	Fx Si
G.2	0,78	0,88	0,82	15,34	15,25	15,30	69,20	69,49	69,36
GSP.1	0,96	0,82	0,94	15,16	14,99	14,96	67,41	68,25	68,04
AGV.1	1,51	1,13	1,15	17,18	16,84	16,51	59,69	60,28	60,20
BCR.1	3,28	2,68	2,52	13,68	14,18	14,37	54,89	55,05	55,23
PCC.1	43,62	43,24	43,36	0,85	0,65	0,77	41,93	41,88	41,65
DTS.1	49,89	50,79	50,63	0,55	0,28	0,49	40,52	39,59	39,63
GA	0,95	1,17	1,45	14,53	14,71	14,78	70,10	69,92	69,55
GH	0,03	0,09	0,09	12,54	13,01	12,84	75,98	75,09	75,41
BR	13,40	13,95	13,89	10,30	11,15	11,34	38,53	37,07	37,50
Mica-Mg	20,93	21,98	22,30	15,81	15,71	15,78	39,30	39,06	38,94
Mica-Fe	4,57	4,91	4,98	19,47	17,97	17,87	34,52	35,04	35,14
NBS K-feld, 70a	0,00	0,00	0,00	17,91	17,57	17,47	67,14	67,14	67,74
NBS Na-feld, 99a	0,02	0,02	0,05	20,58	20,19	20,13	65,45	65,80	65,83
JG.1	0,73	0,91	1,15	14,26	14,24	13,99	72,44	71,83	71,39
JB.1	7,76	6,46	6,37	14,72	15,74	15,84	52,62	53,37	53,38
DR. N	4,52	4,85	4,79	17,51	17,18	17,03	52,93	53,29	53,16
NBS Baux, 69a	0,02	0,03	0,09	55,23	55,48	54,61	6,04	5,43	5,49
GFS 400.D	21,57	21,68	21,65	0,03	0,06	0,21	0,08	0,09	0,05
GFS 401.L	3,60	3,52	3,24	0,22	0,32	0,33	2,09	2,02	1,78
GFS 402.L	5,78	5,73	5,27	0,53	0,55	0,51	2,65	2,80	2,61
GFS 403.L	13,86	13,20	12,72	0,43	0,62	0,57	1,82	1,84	2,16
NBS 88a	21,30	21,15	20,71	0,19	0,29	0,44	1,20	1,18	1,47
NBS 1b.A1	0,36	0,53	0,18	1,12	0,96	0,90	4,93	4,52	4,21
G.1	0,38	---	0,54	14,06	---	13,91	72,74	---	72,83
W.1	6,62	---	5,87	14,86	---	15,34	52,66	---	52,91

	P ₂ O ₅			K ₂ O			CaO		
	Let.	F _K Pi	F _K Si	Let.	F _K Pi	F _K Si	Let.	F _K Pi	F _K Si
G.2	0.14	0.13	0.15	4.51	4.44	4.57	1.99	1.89	1.97
GSP.1	0.29	0.32	0.30	5.51	5.36	5.53	2.05	2.01	2.10
AGV.1	0.50	0.56	0.48	2.93	2.93	3.03	5.03	5.02	5.03
BCR.1	0.36	0.45	0.40	1.67	1.77	1.86	6.97	7.09	6.93
PCC.1	0.01	0.002	0.005	0.02	0.00	0.00	0.53	0.60	0.56
DTS.1	0.01	0.002	0.005	0.02	0.00	0.00	0.16	0.15	0.21
GA	0.12	0.13	0.15	4.04	4.07	4.14	2.45	2.37	2.32
GH	0.01	0.002	0.007	4.80	4.90	4.82	0.65	0.75	0.67
DR	1.05	1.33	1.49	1.41	1.41	1.47	13.87	14.60	14.18
Mica-Mg	1.03	0.005	0.006	10.26	9.93	9.61	0.10	0.07	0.12
Mica-Fe	0.49	0.42	0.37	9.84	8.73	8.58	0.49	0.44	0.47
NBS K-Feid.70a	0.00	0.00	0.00	11.81	12.12	11.47	0.11	0.13	0.21
NBS Na-Feid.99a	0.02	0.02	0.02	5.22	5.27	5.21	2.15	2.13	2.13
JG.1	0.10	0.11	0.13	3.94	4.12	4.21	2.20	2.18	2.23
JB.1	0.26	0.32	0.28	1.41	1.51	1.57	9.30	8.86	8.88
DR.N	0.27	0.27	0.24	1.70	1.68	1.77	7.07	7.03	7.17
NBS Baux.69a	0.08	0.07	0.07	0.01	0.02	0.05	0.29	0.32	0.42
GFS 400.D	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	30.61	30.45	30.28
GFS 401.L	0.04	0.03	0.03	0.06	0.07	0.08	50.14	50.20	50.64
GFS 402.L	0.12	0.09	0.13	0.16	0.16	0.20	46.94	46.88	47.46
GFS 403.L	0.15	0.13	0.11	0.14	0.14	0.12	38.20	38.70	38.92
NBS 88a	0.01	0.002	0.009	0.12	0.10	0.09	30.15	30.27	30.23
NBS 1b-Al	0.08	0.10	0.15	0.25	0.27	0.30	51.02	51.44	52.08
G.1	0.09	---	0.10	5.49	---	5.61	1.39	---	1.47
W.1	0.14	---	0.19	0.64	---	0.71	10.97	---	10.75

	TiO ₂			MnO			Fe ₂ O ₃		
	Let.	Fx	Pi	Let.	Fx	Pi	Let.	Fx	Pi
G.2	0.53	0.50	0.49	0.04	0.04	0.04	2.76	2.66	2.59
GSP.1	0.70	0.66	0.64	0.04	0.04	0.04	4.34	4.00	3.91
AGV.1	1.09	1.11	1.10	0.10	0.11	0.12	6.87	6.90	6.93
BCR.1	2.21	2.28	2.35	0.17	0.19	0.20	13.54	13.10	12.93
PCC.1	0.02	0.01	0.01	0.12	0.12	0.13	8.56	9.16	9.17
DTS.1	0.02	0.01	0.01	0.13	0.12	0.13	8.87	9.21	9.03
GA	0.38	0.41	0.45	0.09	0.10	0.10	2.87	2.64	2.59
GH	0.09	0.09	0.07	0.05	0.06	0.06	1.33	1.48	1.49
DR	2.64	2.63	2.65	0.21	0.19	0.19	13.05	12.13	11.75
Mica-Mg	1.66	1.70	1.75	0.26	0.24	0.25	9.47	9.10	9.06
Mica-Fe	2.51	2.60	2.74	0.36	0.36	0.36	25.69	26.80	26.56
NBS K-FeId.70a	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.08	0.09	0.14
NBS Na-FeId.99a	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.07	0.08	0.13
JG.1	0.25	0.32	0.38	0.06	0.08	0.09	2.16	2.35	2.55
JB.1	1.36	1.35	1.34	0.15	0.16	0.16	9.04	8.85	8.78
DR.N	1.11	1.12	1.13	0.21	0.24	0.24	9.95	9.62	9.74
NBS Baux.69a	2.79	3.03	3.18	0.01	0.01	0.01	5.84	5.94	6.40
GFS 400.D	0.004	0.003	0.01	0.005	0.003	0.005	0.05	0.05	0.11
GFS 401.L	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.20	0.20	0.25
GFS 402.L	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.37	0.34	0.37
GFS 403.L	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.01	0.31	0.29	0.32
NBS 88a	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.28	0.28	0.30
NBS Ib.A1	0.05	0.05	0.05	0.20	0.16	0.17	0.75	0.74	0.72
G.1	0.26	---	0.27	0.03	---	0.03	1.93	---	1.56
W.1	1.07	---	1.02	0.17	---	0.14	11.10	---	10.39

Da questo confronto emerge chiaramente come la formula utilizzata per mettere in scala le due serie di misure di intensità sia più che soddisfacente.

TABELLA 5.

	Intervallo di Concentrazione %	N° di camp.	Conc. media per intervallo %	Media delle differenze		
				Lettr./F _x Pi	Lettr./F _x Si	F _x Pi/F _x Si
MgO	0 - 2	10	0.60	0.14	0.18	0.10
	2 - 10	6	4.89	0.45	0.62	0.19
	10 - 50	7	26.20	0.54	0.66	0.20
Al ₂ O ₃	0 - 1	8	0.49	0.13	0.13	0.09
	10 - 60	15	18.20	0.37	0.45	0.18
SiO ₂	0 - 6	7	2.69	0.19	0.30	0.19
	30 - 80	16	56.49	0.51	0.44	0.22
P ₂ O ₅	0 - 0.05	7	0.02	0.01	0.008	0.003
	0.05 - 1%	16	0.29	0.05	0.05	0.04
K ₂ O	0 - 1	9	0.11	0.01	0.02	0.015
	1 - 5	9	2.93	0.07	0.08	0.07
	5 - 15	5	8.23	0.19	0.23	0.20
CaO	0 - 1	7	0.33	0.04	0.06	0.04
	1 - 10	9	4.34	0.10	0.09	0.06
	10 - 50	7	41.18	0.29	0.25	0.25
TiO ₂	0 - 0.1	11	0.03	0.01	0.01	0.006
	0.1 - 3%	12	1.33	0.05	0.07	0.03
MnO	0 - 0.4	23	0.11	0.01	0.01	0.004
Fe ₂ O ₃	0 - 1	8	0.26	0.01	0.03	0.026
	1 - 10	12	6.15	0.25	0.30	0.11
	10 - 26	3	17.21	0.82	0.87	0.26

I dati dell'ultima colonna della tabella 5 danno inoltre la misura della riproducibilità del metodo proposto, riproducibilità che nel caso specifico tiene conto di un gran numero se non di tutte le possibili variabili sperimentali.

Infine dai dati riportati nella tabella 4 e nelle colonne 4 e 5 della tabella 5 oltre che dall'osservazione delle figure 1, 2, 3, 4, 5 è possibile ricavare una misura dell'attendibilità delle analisi effettuate nei due laboratori. E' da sottolineare a questo proposito l'ottimo accordo dei dati ottenuti per fluorescenza X nei due laboratori con quelli della letteratura. Tale accordo si rivela tanto migliore quanto più « attendibile » è il dato medio riportato in letteratura (si confrontino a questo proposito i risultati ottenuti per G-1 e W-1, certamente i più analizzati fra gli standards internazionali).

Estensione del metodo ad altri laboratori.

I risultati conseguiti in questo studio mettono in evidenza che per una corretta applicazione in altri laboratori del metodo proposto, sarebbe opportuno ripetere la misurazione in doppio di una cinquantina di campioni ai fini di calcolare i valori dei coefficienti k e k_1 della relazione (2); è infatti logico ritenere che misure effettuate in altri laboratori possono essere messe in scala sempre con la relazione (2) ma con diversi valori dei coefficienti k e k_1 . E' tuttavia opportuno notare che, per intervalli di composizione abbastanza ristretti, il valore $k_1 \text{Log } I_{Si}$ è piuttosto piccolo rispetto al valore di k , il che equivale a dire che in intervalli di composizione piuttosto ristretti esiste una correlazione praticamente lineare fra le intensità misurate con due diverse strumentazioni.

A titolo di esempio possiamo prendere in considerazione le intensità misurate per il Mg nei campioni standard BR e Mica-Mg che contengono rispettivamente 13,40% e 20,25% di MgO.

Applicando la relazione (2) risulta che per mettere in scala le intensità misurate a Siena con quelle misurate a Pisa, occorre moltiplicare l'intensità misurata sulla roccia BR per 0,0356 e quella misurata sulla mica-Mg per 0,0363. Utilizzando una relazione lineare si sarebbe ottenuto un coefficiente medio di circa 0,03595 che differisce di circa l'1% da quelli calcolati con la relazione (2). L'uso del coefficiente lineare avrebbe pertanto introdotto un errore nella determinazione della concentrazione di circa l'1% relativo.

Riteniamo pertanto che altri ricercatori possano tarare le proprie misure, ai fini di utilizzare i coefficienti $K_{i,j}$, per confronto con le intensità di riferimento misurate sui 23 campioni standard e riportati nella tab. 6.

TABELLA 6. - Valore medio (Pisa-Siena) delle intensità per i 23 standards internazionali.

	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe
G.2	0.0072	1.1307	1.5320	0.2645	1.1738	0.2782	0.3644	0.2758	0.3742
GSP.1	0.0085	1.1136	1.5047	0.5400	1.4248	0.2898	0.4793	0.3052	0.5505
AGV.1	0.0087	1.1729	1.2327	0.8873	0.7978	0.7088	0.7942	0.8085	0.8969
BCR.1	0.0186	1.4569	1.1209	0.7159	0.5055	0.9713	1.6620	1.3757	1.5660
PCC.1	0.3859	0.0272	0.6939	0.0067	0.0001	0.0867	0.0096	1.2793	1.4627
DTS.1	0.4713	0.0144	0.6415	0.0075	0.0001	0.0272	0.0092	1.3128	1.4975
GA	0.0113	1.0896	1.5489	0.2530	1.2380	0.3423	0.6065	0.7376	0.3757
GH	0.0008	0.9756	1.7452	0.0082	1.0813	0.1023	0.3198	0.4384	0.2678
NR	0.1001	0.6568	0.7307	2.4426	0.4461	2.0754	1.8585	1.3680	1.3758
Mica-Mg	0.1752	0.7814	0.6699	0.0102	2.7387	0.0126	1.3449	2.0732	1.2434
Mica-Fe	0.0358	1.0080	0.5847	0.5866	2.3907	0.0545	3.0196	2.6584	2.9349
NBS K-Fe14.70a	--	1.3648	1.4622	--	2.9419	0.0220	0.0064	--	0.0154
NBS Na-Fe14.99a	0.0003	1.4843	1.3792	--	1.3436	0.2999	0.0087	--	0.0146
JG.1	0.0088	1.0316	1.5783	0.2113	1.0664	0.3143	0.2571	0.5999	0.3452
JB.1	0.0485	1.0361	1.0499	0.5246	0.4407	1.2894	0.9651	1.1602	1.1157
DR.1	0.0366	1.1454	1.0439	0.4482	0.4999	1.0472	0.8434	1.7926	1.2551
NBS Baux.69a	0.0005	3.0702	0.0774	0.1396	0.0187	0.0682	3.2664	0.0734	1.1374
GFS 400.0	0.1835	0.0031	0.0023	--	0.0148	7.0841	0.0059	0.0392	0.0108
GFS 401.1	0.0249	0.0262	0.0543	0.0550	0.0404	10.6485	0.0108	0.0658	0.0226
GFS 402.1	0.0416	0.0407	0.0760	0.2123	0.0957	10.0764	0.0181	0.0966	0.0378
GFS 403.1	0.1031	0.0382	0.0525	0.2338	0.0694	8.5869	0.0184	0.0834	0.0363
NBS 88a	0.1782	0.0202	0.0327	0.0116	0.0533	7.0184	0.01140	0.2200	0.0405
NBS 1b.1	0.0021	0.0810	0.1265	0.2389	0.1430	10.6145	0.0256	1.0823	0.0717

Nella pratica sarà sufficiente che ogni operatore misuri, insieme alle proprie rocce di composizione ignota, uno dei 23 standards internazionali la cui composizione più si avvicini a quella delle rocce da analizzare. Il coefficiente di scala, calcolato confrontando le misure ottenute per lo standard con quelle riportate in tabella 6, potrà essere direttamente applicato per la conversione delle intensità misurate sui campioni ignoti.

Nella tabella 6 sono riportati i valori medi delle intensità misurate nei due laboratori e riportate tra loro in scala con la relazione (2). Ciò in quanto i risultati conseguiti (confr. tab. 5) portano a ritenere che le due serie di misure di intensità siano, dal punto di vista statistico, ugualmente valide.

Conclusioni.

Sulla base di quanto precedentemente riferito è di rilievo sottolineare quanto segue:

a) Il metodo proposto da FRANZINI e LEONI (1971) può essere applicato anche in altri laboratori anche se operanti in condizioni sperimentali assai diverse.

b) Il metodo è valido per intervalli di composizione estremamente ampi: per ognuno dei nove elementi la concentrazione massima analizzata è da 100 a 1000 volte quella minima.

c) Non sembrano esistere errori sistematici legati alla composizione mineralogica della roccia analizzata se si tiene conto che tra i campioni standard figurano sia rocce magmatiche intrusive ed effusive di chimismo assai vario, sia rocce sedimentarie, sia minerali. Inoltre fra i 23 campioni analizzati per via umida nel laboratorio di Siena sono comprese anche 14 rocce metamorfiche.

d) La precisione del metodo (confr. ultima colonna tab. 5) e la sua attendibilità (confr. colonne 4 e 5 tab. 5, tab. 4 e figg. 1, 2, 3, 4, 5) risultano notevolmente elevate, cosicché il metodo stesso, tenuto conto anche della rapidità (circa 50 analisi per nove elementi in una settimana) può trovare proficua applicazione nelle determinazioni chimiche per ricerche petrografiche.

APPENDICE

MgO

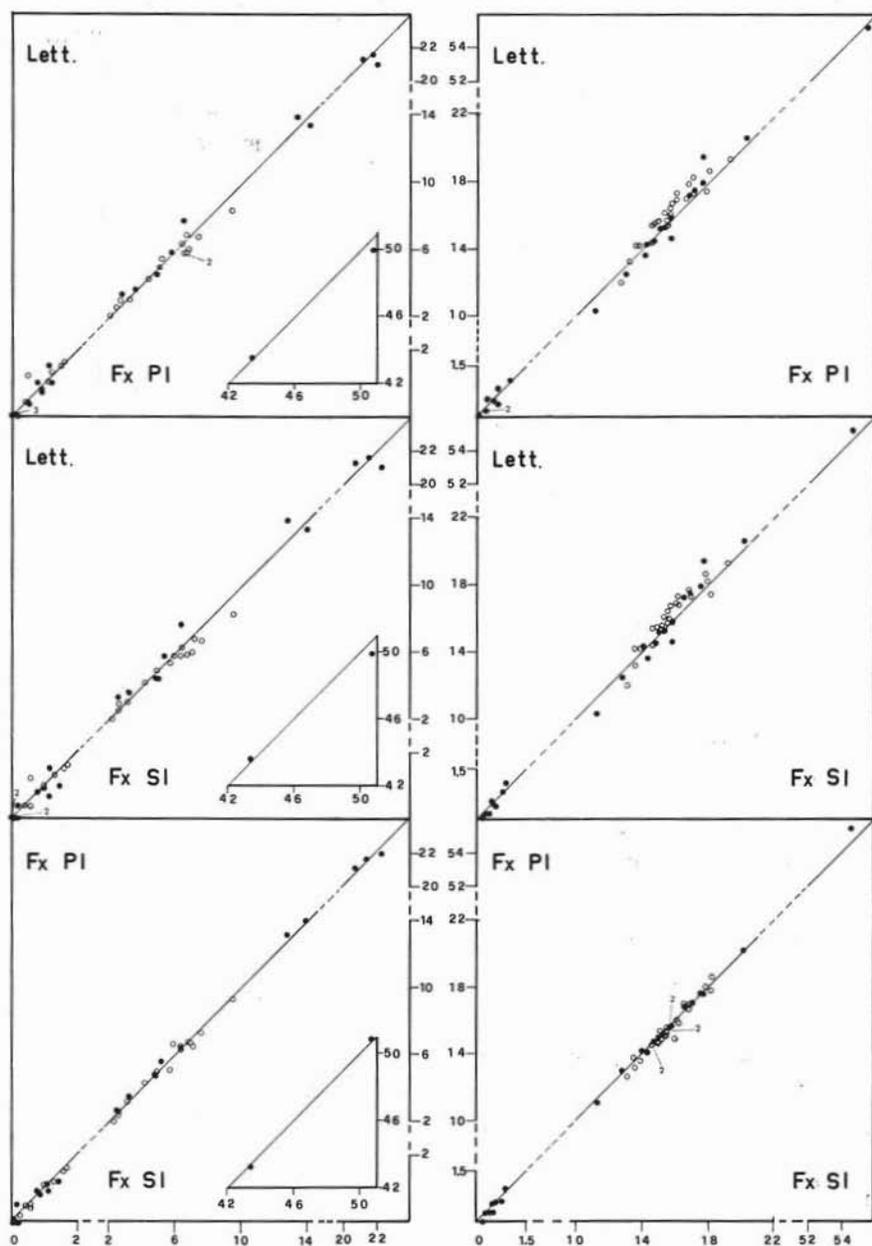
Al₂O₃

Fig. 1.

SiO₂

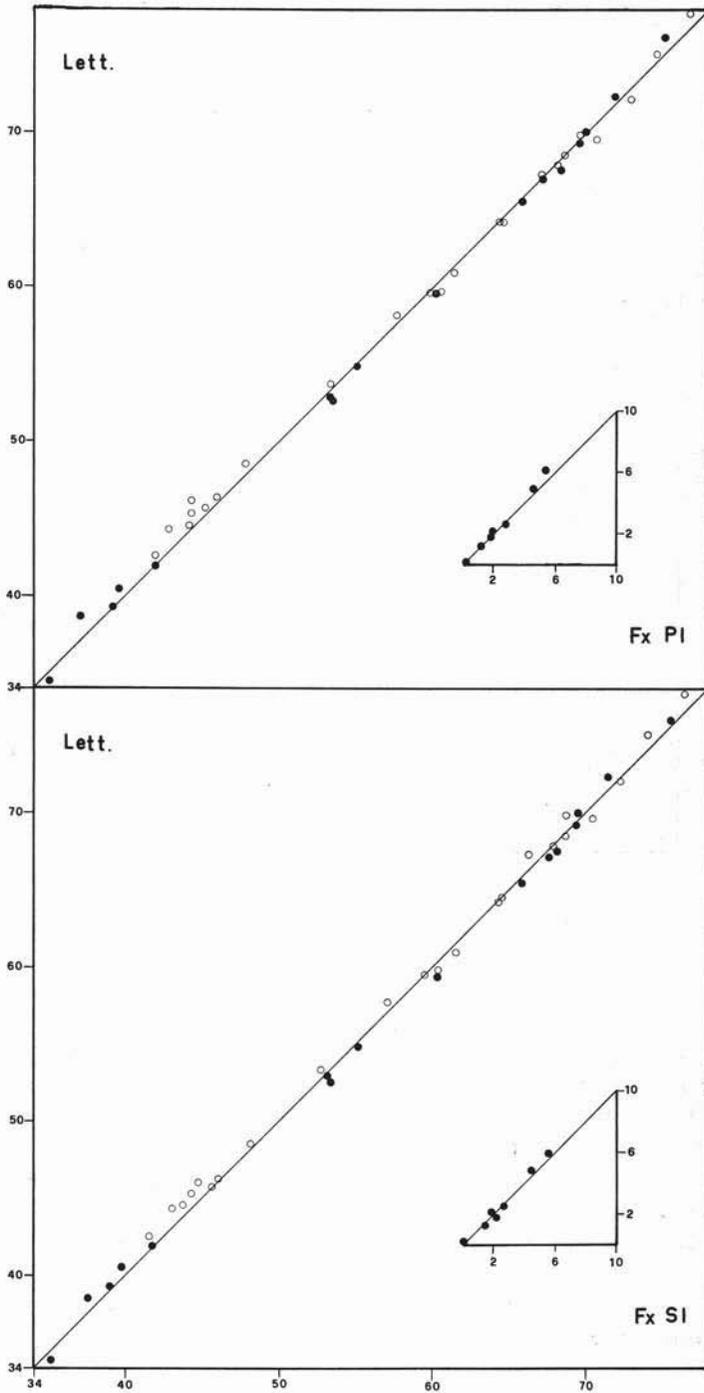


Fig. 2.

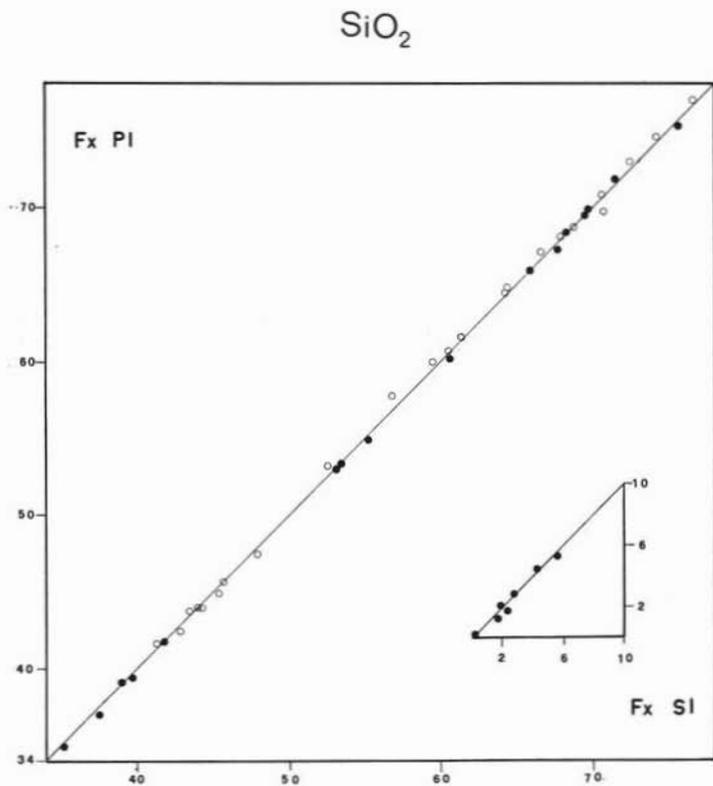


Fig. 1, 2, 3, 4, 5. — Nelle figure da 1 a 5 i risultati ottenuti nei due laboratori per fluorescenza X (F_x PI, F_x SI), rispettivamente per MgO e Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 e K_2O , CaO e TiO_2 , MnO e Fe_2O_3 , vengono confrontati tra loro e con i dati della letteratura (Lett.). I punti pieni sono rappresentativi degli standards internazionali mentre i cerchietti rappresentano i 23 campioni analizzati per via umida nel laboratorio di Siena.

E' significativo sottolineare (analogamente a quanto già detto per i campioni standard G-1 e W-1) il miglior accordo esistente tra i dati ottenuti per fluorescenza X ed i dati relativi ai campioni per i quali i valori chimici derivano da una media di numerose determinazioni.

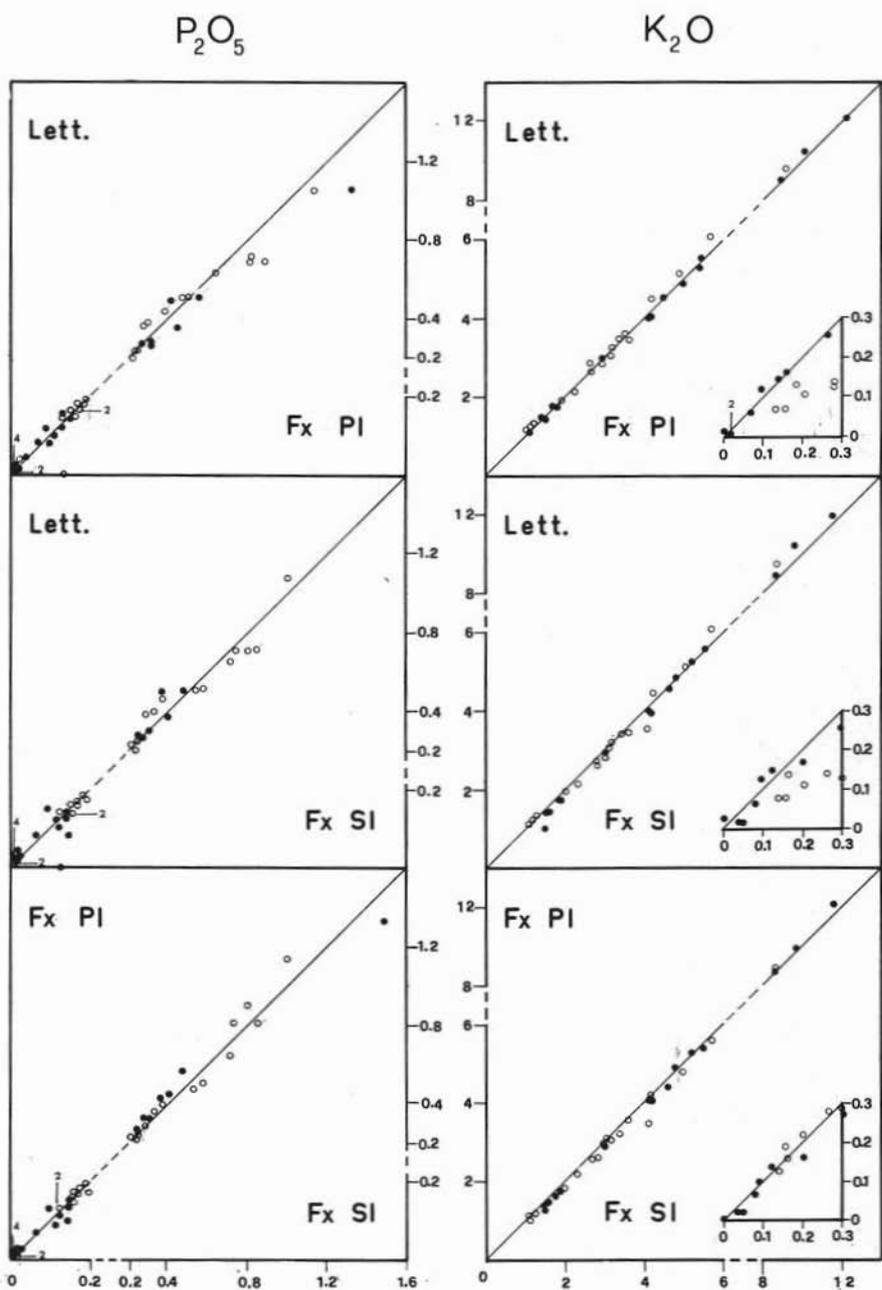


Fig. 3.

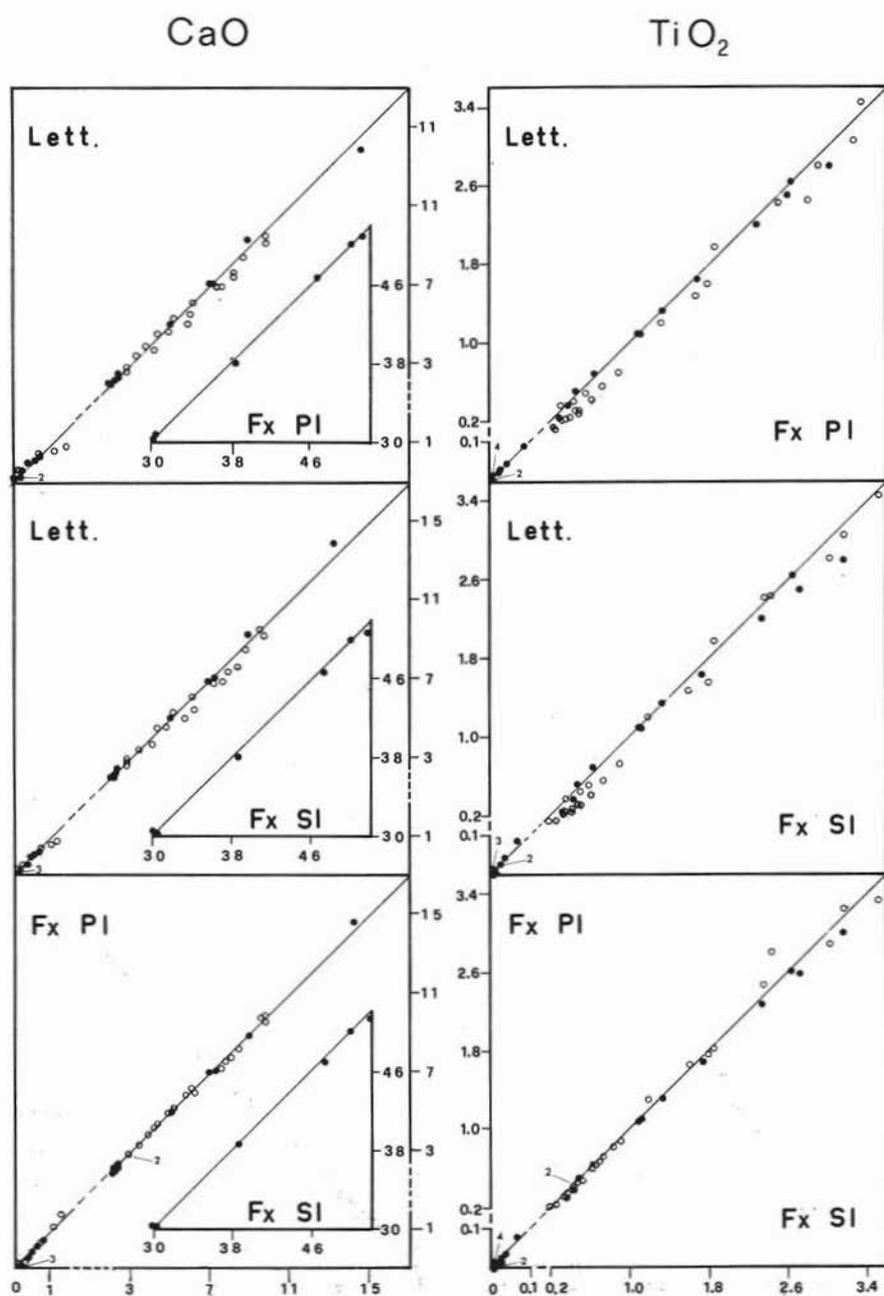


Fig. 4.

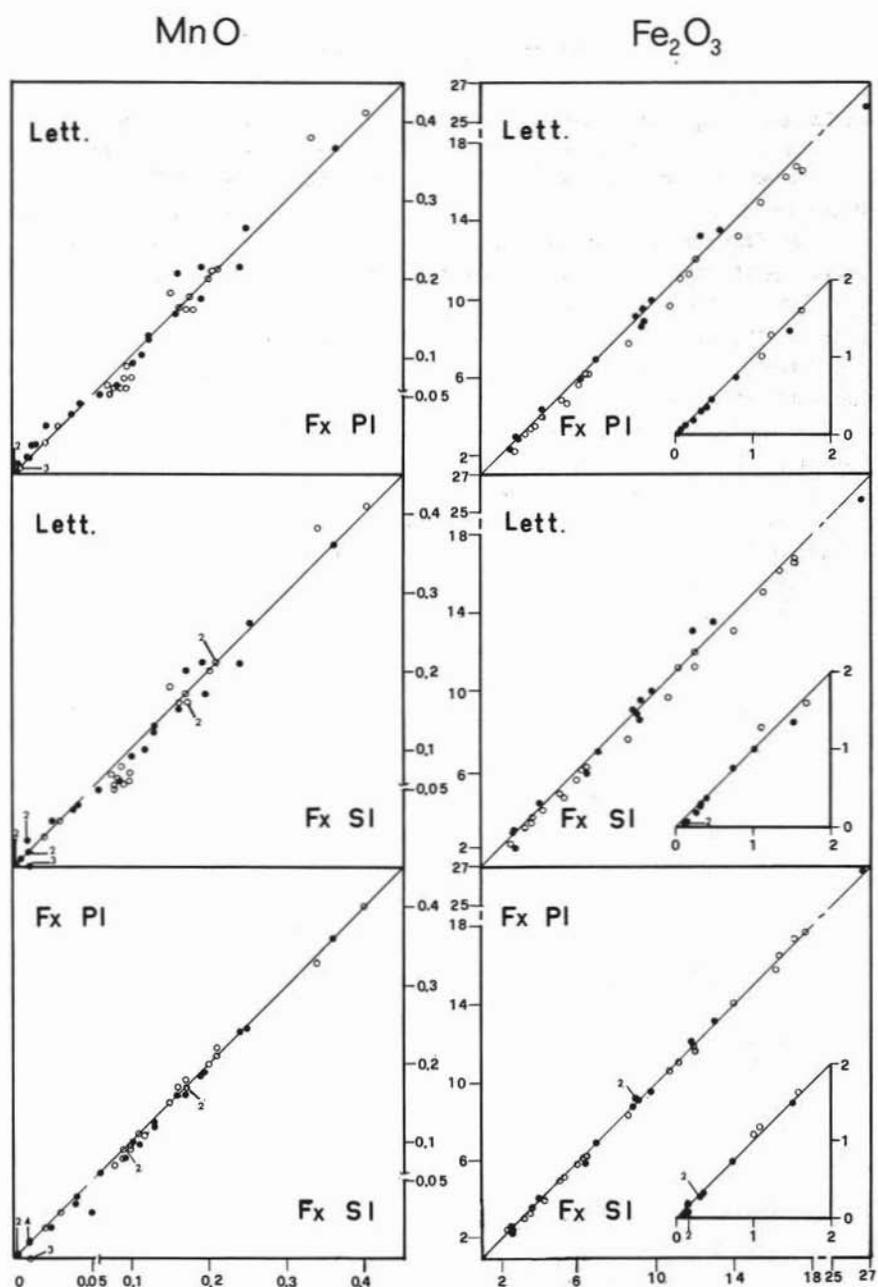


Fig. 5.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- DE LA ROCHE H., GOVINDARAJU K. (1969) - *Rapport sur deux roches, diorite DR-N et serpentine UB-N proposée comme étalon analytiques pour un groupe de laboratoire français*. Bull. Soc. Franc. de Ceramiques 85, 35-50.
- FLANAGAN F. J. (1969) - *U. S. Geological Survey Standards - II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks*. Geoch. et Cosm. Acta, 33, 81-120.
- FLEISCHER M. (1969) - *U.S. Geological Survey Standards - I. Additional data on rocks G-1 and W-1, 1965-1967*. Geoch. et Cosm. Acta, 33, 65-79.
- FRANZINI M., LEONI L. (1971) - *A full matrix correction in x-ray fluorescence analysis*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem. (in corso di stampa).
- INGAMELLS C. O., SUHR N. H. (1967) - *Chemical and spectrochemical analysis of standard carbonate rocks*. Geoch. et Cosm. Acta 31, 1347-1350.
- ROUBAULT M., DE LA ROCHE H., GOVINDARAJU K. (1968) - *Rapport (1966-1968) sur les standards géochimiques: Granite GR, GA, GH; Basalte BR; Biotite ferrique Mica-Fe; Phlogopite Mica-Mg*. Sciences de la Terre, XIII, 379-404.
- VOLBORTH A. (1969) - *Elemental analysis in geochemistry. A-Major elements*. Elsevier Publishing Company, 1-373.