

Analisi mineralogica quantitativa di rocce e sedimenti pelitici mediante combinazione di dati diffrattometrici e dati chimici

LEONARDO LEONI, MAURIZIO SAIITA, FRANCO SARTORI

Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università, Via S. Maria 53, 56100 Pisa

RIASSUNTO. — Viene descritto un metodo per la determinazione quantitativa dei componenti principali di rocce e sedimenti pelitici (quarzo, calcite, feldspati, kaolinite, illite, clorite e smectite). Il metodo comporta: 1) l'identificazione e la stima quantitativa approssimata dei componenti mineralogici del campione globale e della frazione $\phi < 4 \mu$ in diffrattometria di polveri ai raggi-X; 2) l'analisi chimica in fluorescenza-X dei componenti maggiori del campione globale saturato con NH_4^+ ; 3) la determinazione di $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$ come perdita alla calcinazione; 4) la determinazione delle proporzioni quantitative dei vari minerali mediante un programma di calcolo che utilizza i dati diffrattometrici iniziali e la composizione chimica del campione globale. Il programma minimizza la funzione $\sum (C_{j\text{cal}} - C_{j\text{oss}})^2 = \chi^2$, dove $C_{j\text{cal}}$ e $C_{j\text{oss}}$ rappresentano rispettivamente, per il componente chimico j , la concentrazione reale e la concentrazione ricalcolata sulla base delle proporzioni quantitative dei vari minerali e della loro composizione. Per illite, clorite e smectite il programma tiene conto dell'ampia variabilità composizionale. La procedura è stata testata su 10 miscele artificiali a composizione nota. I risultati ottenuti mostrano che il processo di raffinamento permette di ridurre gli errori sulle concentrazioni stimate in diffrattometria mediante di un fattore uguale o superiore a 1.5-2.

Parole chiave: Analisi mineralogica quantitativa, combinazione di dati diffrattometrici e dati chimici, argille e sedimenti pelitici, bilancio chimico computerizzato.

quantitative estimation of mineral components both in the bulk sample (for non-clay minerals) and in the $\phi < 4 \mu$ fraction (for clay minerals) by X-ray powder diffraction (XRD); 2) major chemical components analysis by X-ray fluorescence of NH_4^+ -saturated bulk sample; 3) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$ determination (as ignition loss); 4) assessment of mineral phase proportions by a computer program which combines XRD initial data with bulk sample chemical composition. The program has been set up to minimize the function $\sum (C_{j\text{cal}} - C_{j\text{obs}})^2 = \chi^2$, where $C_{j\text{obs}}$ and $C_{j\text{cal}}$ are the observed and the calculated percentages of the chemical component j in the bulk rock, respectively. Calculated percentages are derived from calculated phase proportions and compositions. Wide-ranging compositional variations of illite, chlorite and smectite are accounted for; quartz, feldspar (albite), calcite and kaolinite are considered to have fixed compositions.

The procedure presented herein has been tested on 10 artificial mixtures whose compositions were known. The results show that the refinement program enables the errors affecting XRD estimates to be reduced by a factor 1.5-2 or greater.

Key words: quantitative mineral analysis, combined X-ray diffraction and chemical data, clays and pelitic sediments, computerized chemical mass balance.

QUANTITATIVE MINERAL ANALYSIS OF CLAY-BEARING ROCKS AND SEDIMENTS BY X-RAY DIFFRACTION AND CHEMICAL DATA COMBINATION.

ABSTRACT. — A procedure for quantitative estimation of major mineral phases (quartz, calcite, feldspars, kaolinite, illite, chlorite and smectite) in argillaceous rocks and sediments is reported. The procedure involves: 1) qualitative identification and approximate semi-

Introduzione

La determinazione della quantità e della composizione delle fasi mineralogiche presenti in una roccia è quasi sempre di rilevante importanza nello studio della genesi e delle successive trasformazioni subite dalla roccia stessa. Se per le rocce a grana grossa i metodi basati sull'uso del microscopio ottico forniscono buoni risultati quantitativi, per le rocce se-

dimentarie a grana fine e per i sedimenti non ancora consolidati non esistevano, fino a pochi anni fa, metodologie routinarie in grado di produrre dati quantitativi affidabili. Anche la diffrattometria di polveri a raggi-X, che pure fornisce buoni risultati quantitativi per i principali componenti non argillosi dei materiali pelitici, non è in grado di risolvere i numerosi problemi connessi con l'analisi quantitativa dei minerali argillosi, caratterizzati da composizioni chimiche e gradi di cristallinità estremamente variabili.

Se nessuno dei metodi di analisi finora utilizzati fornisce da solo informazioni sufficienti a quantificare le fasi minerali presenti in una roccia o in un sedimento pelitico, è opinione diffusa (PEARSON, 1978; HODGSON & DUDENEY, 1984; JOHNSON et al. 1985; BLASSINGAME & HAUFF, 1985; CALVERT & PALKOWSKI, 1985; SLAUGHTER, 1985) che invece una combinazione appropriata di più metodi fornisca un numero di informazioni adeguato per il conseguimento di un'analisi mineralogica quantitativa affidabile.

Negli ultimi tempi sono state proposte diverse metodologie che si basano su combinazioni di dati diffrattometrici con dati chimici, termodifferenziali (D.T.A.), di capacità di scambio cationico (C.E.C.), di superficie specifica o di dissoluzione chimica selettiva. Tali metodologie forniscono dati quantitativi accettabili, ma alcune di esse funzionano meglio per certi specifici minerali che per altri; ad esempio i metodi che utilizzano anche i dati di C.E.C. sono più adatti per argille ricche in minerali espandibili, mentre quelli basati su dati di D.T.A. sono più appropriati per sedimenti contenenti cloriti e kaoliniti.

La combinazione di dati chimici con dati diffrattometrici è di più generale applicabilità ed è quella su cui si basa oggi la maggior parte delle metodologie più avanzate. Esse hanno il grande vantaggio di utilizzare dati sperimentali che possono essere acquisiti con tecniche routinarie molto diffuse, quali la fluorescenza a raggi-X e la diffrattometria di polveri a raggi X, e che tali dati sono ugualmente accurati pressoché per ogni tipo di roccia e per ogni tipo di minerale argilloso.

Tra i lavori di più recente pubblicazione che presentano queste metodologie molto scarsi

sono quelli che riportano dati sperimentali relativi a campioni a mineralogia complessa e con composizione nota. Frequentemente infatti le applicazioni sono state rivolte a miscele binarie o ternarie di minerali argillosi (PEARSON, 1978; HODGSON and DUDENEY, 1984). In alcuni casi buona parte dei dati sperimentali e la descrizione dettagliata dei pro-

TABELLA 1

Limiti di variazione del contenuto di MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Fe_2O_3 , assunti per illite, clorite e smectite sulla base dei dati riportati in letteratura (WEAVER and POLLARD, 1973; DEER, HOWIE and ZUSSMANN, 1962)

ILLITE			
MgO	1 - 4	(%in peso)	
Al_2O_3	20 - 34	"	
SiO_2	44 - 54	"	
K_2O	4 - 11	"	
H_2O	7	"	(valore fisso)
CLORITE			
MgO	4 - 30	(%in peso)	
Al_2O_3	13 - 27	"	
SiO_2	20 - 30	"	
FeO ■	5 - 45	"	
H_2O	10	"	(valore fisso)
SMECTITE*			
MgO	0 - 5	(%in peso)	
Al_2O_3	15 - 25	"	
SiO_2	45 - 60	"	
Fe_2O_3	0 - 16	"	
H_2O	8	"	(valore fisso)

* I cationi scambiabili vengono ignorati per i motivi illustrati nel testo (parte sperimentale)

■ Il contenuto di FeO della clorite viene convertito in Fe_2O_3 nel calcolo del bilancio chimico globale.

TABELLA 2

Formule cristallografiche ideali di illite, clorite e smectite utilizzate per l'affinamento della composizione dei minerali reali

ILLITE

K (1-X)

Al (2-Y-Z), Mg (Y), Fe (Z) (come Fe^{'''}) sommatoria cat. ottaedrici = 2

Al (1-X-Y), Si (3+X+Y) sommatoria cat. tetraedrici = 4

H₂O = 7% (in peso) valore fisso

Variabili X, Y, Z

 $0 \leq X \leq 0.5$ $0 \leq Y \leq 0.5$ $0 \leq Z \leq 0.7$

CLORITE

Mg (6-X-Y), Fe (X) (come Fe^{''}), Al (Y) sommatoria cat. ottaedrici = 6

Al (Y), Si (4-Y) sommatoria cat. tetraedrici = 4

H₂O = 10% (in peso) valore fisso

variabili X, Y

 $0 \leq X \leq 6$ $0 \leq Y \leq 1.2$

SMECTITE *

Al (2-X-Y), Fe^{'''}(X), Mg(Y) sommatoria cat. ottaedrici = 2

Si (4) sommatoria cat. tetraedrici = 4

H₂O = 8% (in peso) valore fisso $0 \leq X \leq 0.60$ $0 \leq Y \leq 0.40$

* I cationi scambiabili vengono ignorati per i motivi illustri nel testo (parte sperimentale)

grammi di calcolo non sono accessibili, in quanto proprietà privata di società petrolifere (CALVERT and PALKOWSKI, 1985).

In questa nota si illustra un metodo per la determinazione della composizione mineralogica quantitativa dei sedimenti messo a punto nel Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa; esso utilizza una combinazione di dati chimici quantitativi e di dati mineralogici qualitativi e semi-quantitativi ottenuti per via diffrattometrica.

Valutazione teorica del problema

La composizione chimica di un qualsiasi tipo di roccia può essere correlata alla composizione dei suoi costituenti mineralogici fondamentali da un sistema di più equazioni del tipo:

$$C_j = \sum_i a_{ji} \quad (1)$$

Il numero delle equazioni che si possono impostare è pari a quello dei componenti chimici maggiori del campione globale presi in con-

siderazione. In tali equazioni C_j rappresenta la concentrazione del componente chimico j nel campione globale, w_j il peso frazione della fase mineralogica i , a_{ji} la concentrazione del componente j nella fase i . Nel sistema (1) le incognite sono rappresentate da w_i e, in molti casi, anche da a_{ji} , cioè sia dalle quantità di ogni fase mineralogica presente nel campione globale che dalle concentrazioni dei componenti chimici maggiori nella fase stessa. Nel caso più generale, qualora si considerino tutti i più frequenti componenti mineralogici di un sedimento pelitico (quarzo, feldspati, carbonati, kaolinite, clorite, illite, smectite, ecc.), il sistema di equazioni sopra citato risulta ampiamente sottodeterminato dal punto di vista matematico, soprattutto se si tiene conto che, come termini noti, possono essere assunti solamente una parte dei componenti chimici cosiddetti «maggiori» del campione globale. Comunque tali componenti sono rappresentati da Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO e Fe_2O_3 ; rispetto all'analisi chimica convenzionale di una roccia non vengono normalmente considerati i componenti P_2O_5 , TiO_2 e MnO , in quanto costituenti minori delle fasi mineralogiche principali.

Per quanto concerne il componente H_2O^+ occorre sottolineare che la sua determinazione è sempre affetta da troppe incertezze ed errori. Esso è accuratamente determinabile solo per muscoviti, kaoliniti ben cristallizzati e cloriti metamorfiche, non è invece dosabile con una precisione accettabile nelle illiti, nelle halloysiti, nelle smectiti e nelle cloriti sedimentarie. Per questi motivi nel metodo illustrato nel presente lavoro il componente H_2O^+ (considerato insieme alla CO_2 come «Perdita alla calcinazione» (P.C.)), viene utilizzato solo marginalmente nel programma di calcolo.

Procedure di calcolo

Sulla base del sistema di equazioni (1) è stato impostato un programma di calcolo che tende a minimizzare la funzione:

$$\sum (C_{j\text{cal}} - C_{j\text{oss}})^2 = \chi^2 \quad (2)$$

dove $C_{j\text{oss}}$ rappresenta la concentrazione reale del componente chimico j nel campione globale, quale risulta dall'analisi chimica, e $C_{j\text{cal}}$ la concentrazione dello stesso componente nel

TABELLA 3

Composizione mineralogica degli standards

Smectite I (SEN-R)	-	Smectite 93%, quarzo 4%, calcite 3%
Kaolinite I (K-AG)	-	Kaolinite 100% (media cristallinità')
Illite I (ILL-AG)	-	Illite 78%, quarzo 22%
Clorite I (CHI-AG)	-	Clorite 100%
*Kaolinite II (KGA-1)	-	Kaolinite 100% (alta cristallinità')
*Kaolinite III (KGA-2)	-	Kaolinite 100% (bassa cristallinità')
*Illite II (IMT-1)	-	Illite 86%, quarzo 14%
*Clorite II (CCA-1)	-	Clorite 100%
*Smectite II (Saz-1)	-	Smectite 98%, calcite 2%

* Standards del "Clay Minerals Society".

l'analisi ricalcolata dalla (1). Nel calcolo di χ^2 sono stati utilizzati i quadrati degli scarti assoluti, anziché quelli normalizzati, per dare un peso maggiore ai componenti chimici più abbondanti ed affetti da errori analitici relativi più piccoli (ad es. SiO_2 e Al_2O_3). Il programma, scritto in FORTRAN IV, è organizzato in varie subroutine, la principale delle quali è costituita, a sua volta, dal programma «MINUITS (D 506)», che esegue la ricerca del minimo di una funzione (JAMES & ROOS, 1975)*.

Come è già stato anticipato, nel caso generale in cui non siano note né la quantità delle fasi mineralogiche né la loro composizione, il sistema risulta ampiamente sottodeterminato e teoricamente sono possibili molte soluzioni. Per ridurre il numero di tali soluzioni è necessario imporre alcuni vincoli al sistema di calcolo.

Alcuni di essi sono vincoli intrinseci nella cristallografia di ogni singola fase (valori di a_j), la cui composizione può ovviamente variare solo entro certi limiti. Nel metodo qui presentato sono state considerate variabili solo le composizioni di illite, clorite e smectite, per le quali si sono scelti dei limiti suggeriti dai dati riportati da WEAVER & POLLARD (1973)

* Il programma di calcolo descritto è disponibile, su richiesta, presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa. La subroutine costituita dal programma «MINUITS» è a disposizione degli utenti presso la libreria programmi del CNUCE di Pisa. Utilizzando un calcolatore IBM 3090 il tempo-macchina per l'affinamento della composizione mineralogica di un campione a 7 componenti è di 10 secondi.

TABELLA 4
Composizione chimica degli standards (% in peso)*

	Illite		Kaolinite			Clorite		Smectite	
	I	II	I	II	III	I	II	I	II
P.C.	8.20	8.08	15.21	15.16	15.22	8.36	11.19	9.35	10.93
Na ₂ O	0.31	0.11	0.03	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.08
MgO	3.59	3.22	0.19	0.04	0.05	7.54	20.39	5.15	6.99
Al ₂ O ₃	25.51	25.95	38.43	39.34	38.24	17.94	18.48	19.78	17.84
SiO ₂	50.03	43.03	44.02	43.46	42.94	22.85	24.15	60.02	62.14
K ₂ O	6.47	9.36	0.10	0.03	0.05	0.31	0.01	0.01	0.01
CaO	0.99	1.09	0.08	0.02	0.02	0.34	0.06	0.01	0.01
TiO ₂	0.96	0.99	1.52	1.68	2.28	1.31	0.69	0.50	0.27
MnO	0.04	0.02	0.01	0.01	0.01	0.28	0.10	0.07	0.09
Fe ₂ O ₃	3.90	8.15	0.41	0.26	1.19	41.06	24.93	5.12	1.74

P.C. = perdita alla calcinazione a 850°C; F₂O₃ = ferro totale espresso come Fe₂O₃

* La composizione è stata ricalcolata detraendo le impurezze (vedi tab. 3)

TABELLA 5
Composizione mineralogica delle miscele artificiali (% in peso)

Miscela	Qz	Cc	Ab	Ka	Ill	Chl	Sm
1	20	4	5	15 (I)	33 (I)	11 (I)	12 (I)
2	22	9	10	9 (I)	14 (I)	5 (I)	31 (I)
3	16	15	-	19 (I)	20 (I)	9 (I)	21 (I)
4	28	26	-	6 (I)	10 (I)	24 (I)	6 (I)
5	22	-	-	20 (II)	17 (II)	21 (II)	20 (II)
6	17	-	-	29 (II)	13 (II)	25 (II)	16 (II)
7	19	-	-	13 (II)	22 (II)	10 (II)	36 (II)
8	24	-	-	13 (III)	18 (II)	17 (II)	28 (II)
9	18	-	-	28 (III)	10 (II)	29 (II)	15 (II)
10	26	-	-	9 (III)	25 (II)	12 (II)	28 (II)

A	63	19	18	-	-	-	-
B	45	27	-	-	-	-	28 (I)
C	37	42	-	-	20 (I)	-	-
D	26	24	-	-	-	50 (I)	-
E	50	36	14	-	-	-	-
F	20	60	-	-	-	-	20 (I)

Qz = quarzo, Cc = calcite, Ab = albite, Ka = kaolinite, Ill = Illite, Chl = clorite, Sm = smectite
I numeri romani I, II, III indicano lo standard utilizzato per la preparazione delle miscele (vedi tab. 4)

e da DEER, HOWIE and ZUSSMANN (1962). A quarzo, calcite, plagioclasio (albite) e kaolinite è stata invece assegnata la composizione stechiometrica ideale.

È stato tenuto conto della variazione composizionale dei minerali argillosi attraverso due vie differenti. Una via si basa sulla variazione indipendente dei contenuti percentuali dei seguenti ossidi fondamentali: per l'illite MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 ; per la clorite MgO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ; per la smectite MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 . I limiti di variazione assunti sono riportati in tabella 1. Questa via prevede il raffinamento di 13 parametri composizionali.

posizionali variabili più basso (7), in quanto molte delle sostituzioni cationiche sono interdipendenti.

Il contenuto di H_2O^+ non è stato considerato come parametro variabile nel processo di raffinamento della composizione dei minerali per i motivi illustrati nel paragrafo precedente, ma è stato introdotto nel calcolo di χ^2 come quantità fissa per i diversi minerali.

Altri vincoli possono essere assegnati ai valori di w_i sulla base di una stima preliminare approssimata della quantità di ogni singola fase e degli errori da cui tale stima può essere affetta. Nel metodo proposto l'entità di tale errore è stata valutata su numerose determina-

TABELLA 6
Composizione chimica delle miscele artificiali (% in peso)

	P.C.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
1	8.80	0.55	2.66	19.57	56.12	2.30	2.72	0.75	0.05	6.48
2	9.79	0.95	2.50	16.14	59.28	1.18	5.40	0.50	0.03	4.23
3	13.84	0.06	2.52	18.16	49.04	1.34	8.65	0.71	0.05	5.63
4	15.75	0.03	2.49	10.36	44.73	0.73	14.74	0.53	0.07	10.57
5	8.94	0.02	6.24	19.73	55.51	1.59	0.20	0.70	0.04	7.03
6	10.00	0.01	6.65	22.25	51.18	1.23	0.17	0.83	0.03	7.65
7	8.80	0.02	5.28	19.09	58.91	2.06	0.25	0.61	0.04	4.94
8	8.39	0.02	6.02	17.77	58.83	1.69	0.21	0.68	0.04	6.35
9	9.96	0.01	7.29	21.35	50.64	0.95	0.14	0.98	0.04	8.64
10	7.79	0.03	5.22	17.14	60.91	2.34	0.28	0.62	0.04	5.63
A	8.36	1.63	0.01	3.75	74.83	0.43	10.99	0.01	0.01	0.01
B	14.50	0.01	1.44	5.54	61.81	0.01	15.12	0.14	0.02	1.43
C	20.12	0.06	0.72	5.10	48.01	1.29	23.72	0.19	0.01	0.78
D	14.74	0.01	3.77	8.97	37.42	0.16	13.61	0.66	0.14	20.52
E	15.84	1.27	0.01	2.92	59.21	0.33	20.43	0.01	0.01	0.01
F	28.27	0.01	1.03	3.96	32.00	0.01	33.61	0.10	0.01	1.02

P.C. = perdita alla calcinazione a 850°C

Fe₂O₃ = Ferro totale espresso come Fe₂O₃

La seconda via si basa sulle formule cristallografiche ideali riportate in Tab. 2. Nel caso della clorite la formula è stata considerevolmente approssimata assumendo che tutto il ferro in essa contenuto sia presente come Fe²⁺. Ovviamente nel processo di calcolo del bilancio chimico globale il contenuto in Fe²⁺ di questo minerale viene poi convertito in Fe₂O₃, poiché in questa forma è espresso il contenuto in ferro totale del campione globale. Per le smectite la formula cristallografica assunta è stata approssimata a quella di una montmorillonite a cristallografica variabile dalle montmorilloniti tipo Wyoming ad una montmorillonite tipo Cheto a tenore di magnesio relativamente basso. Questa seconda via comporta un numero di parametri com-

posizioni quantitative, effettuate per via diffrattometrica, di fasi presenti in miscele artificiali a composizione nota. Nel processo di minimizzazione della funzione (2) sono state quindi introdotte, fra i dati sperimentali iniziali, anche le stime approssimate, ottenute per via diffrattometrica, delle quantità delle varie fasi mineralogiche ed è stato imposto al programma di far variare tali concentrazioni entro i limiti degli errori sperimentali determinati come sopra enunciato.

Il programma di calcolo è stato pertanto formulato in modo che esegua la seguente sequenza di operazioni:

a) per ciascuno dei minerali illite, clorite e smectite assume tre composizioni chimiche di partenza assai diverse, nell'ambito di

quelle riportate in letteratura (WEAVER & POLLARD, 1973; DEER, HOWIE & ZUSSMANN, 1962) e, ad ogni minerale, assegna la concentrazione iniziale approssimata determinata sperimentalmente per via diffrattometrica;

b) procede quindi al raffinamento sia di $a_{j,i}$ che di w_i , facendo variare entrambi questi parametri. Per l'affinamento di w_i assume che i valori varino entro $\pm 1\%$, dove $\%$ è l'errore medio sulle stime diffrattometriche. Dato che il programma MINUTS può trattare fino a 15 parametri contemporaneamente, nel caso del «metodo della formula cristallografica» il processo viene condotto con l'affinamento contemporaneo di tutte le variabili, mentre nel caso del «metodo della variazione dei cinque ossidi fondamentali» esso viene realizzato attraverso iterazioni successive, che alternano affinamenti di w_i (con $a_{j,i}$ fissi) con affinamenti di $a_{j,i}$ (con w_i fissi).

Poiché per ognuno dei tre minerali clorite, illite e smectite sono state utilizzate tre composizioni chimiche iniziali diverse (vedi punto a), il programma di calcolo fornisce 27 soluzioni per w_i e 27 soluzioni per $a_{j,i}$;

c) nel caso del «metodo della formula cristallografica» fornisce come valori finali i valori derivanti dalla media delle 27 soluzioni ottenute rispettivamente per i parametri w_i e $a_{j,i}$;

d) nel caso del «metodo della variazione dei cinque ossidi fondamentali» assume come composizione più affidabile per ogni singola fase quella derivante dalla media delle 27 soluzioni ottenute per i vari $a_{j,i}$ e utilizza quindi tale composizione come parametro noto nell'espressione (1), per un ulteriore, definitivo, ciclo di affinamento, nel quale le sole variabili sono rappresentate da w_i .

Per quanto concerne il punto (a) si fa rilevare che l'assunzione di tre composizioni iniziali diverse per illite, clorite e smectite porta a valori finali di w_i e $a_{j,i}$ più vicini a quelli reali rispetto ai valori ottenibili partendo da una sola composizione media.

Riguardo al punto (b) occorre rilevare che a valori di χ^2 generalmente molto bassi (valori compresi tra 1 e 3 unità), pressoché equivalenti da un punto di vista matematico, possono corrispondere valori di w_i e $a_{j,i}$ significativamente diversi.

Si osserva comunque che la variabilità dei valori di w_i risulta sempre piuttosto limitata, mentre quella relativa ai valori di $a_{j,i}$ è sempre assai ampia (tab. 11).

Per quanto concerne i punti c) e d) è opportuno sottolineare che in assenza di criteri oggettivi in grado di ridurre il campo di incertezza (per esempio una certa conoscenza «a priori» delle possibili composizioni chimiche di una fase, derivata da considerazioni di carattere genetico o dalla misura di alcuni parametri cristallografici) ovviamente tutte le 27 soluzioni di $a_{j,i}$ e di w_i sono ugualmente probabili. Pertanto la scelta di valori medi è basata puramente sull'intento di rendere gli errori statisticamente più bassi.

Parte sperimentale

Materiali

Sono state preparate 16 miscele artificiali contenenti quantità note di quarzo, calcite, albite, kaolinite, illite, clorite e smectite. Su tali miscele è stato valutato l'errore relativo alle stime quantitative diffrattometriche iniziali e su alcune di esse (10) è stato infine saggiato tutto il procedimento di analisi quantitativa proposto. Le composizioni mineralogica e chimica degli standards di kaolinite, smectite, clorite ed illite sono riportate rispettivamente nelle tabelle 3 e 4. Nel caso delle smectiti i campioni sono stati preventivamente saturati con NH_4^+ , come suggerito da CALVERT & PALKOWSKI (1985), in modo da sostituire con quest'ultimo i cationi scambiabili naturali. La metodologia usata per l'analisi chimica (fluorescenza X) non rivela il componente NH_4^+ e quindi le analisi risultano riscalcolate a 100 senza il contributo del catione scambiabile. Ciò permette di attribuire tutti i cationi alcalini ed alcalino-terrosi contenuti nei campioni globali a ioni strutturali dei minerali presenti nel campione e non a ioni scambiabili (ad es. Na viene ad essere interamente attribuito al plagioclasio).

L'albite utilizzata per le miscele artificiali è stata ricavata dallo standard internazionale Ab-Amelia; per la calcite è stata usata calcite sintetica (titolo 100%) e per il quarzo la pol-

TABELLA 7

Errori sulle determinazioni mineralogiche quantitative, in diffrazione a raggi-X, dei componenti delle miscele

	intervallo di concentrazione (% in peso)	M (% in peso)	δ errore medio (unità'%)	N
Qz	15 - 60	25	3.0	16
Cc	5 - 20	12	3.0	4
	20 - 60	30	5.0	6
Ab	5 - 15	12	2.5	4
totale dei componenti non argil- losi.	20 - 50	29	4.0	10
	50 - 100	78	7.0	6
Ka	5 - 15	9	4.0	6
	15 - 30	22	7.0	4
Ill	10 - 20	14	4.0	7
	20 - 35	26	7.0	3
Chl	5 - 10	6	3.0	3
	10 - 30	24	7.0	7
Sm	5 - 15	11	4.0	3
	15 - 30	25	6.0	7

*Qz = quarzo, Cc = calcite, Ab = albite, Ka = kaolinite, Ill = illite, Chl = clorite, Sm = smectite.
M = concentrazione media, N = numero di miscele*

vere ottenuta dalla macinazione di un macro-cristallo, limpido ed incolore, di quarzo ialino.

Stime iniziali delle concentrazioni dei componenti mineralogici

Quarzo, calcite ed albite sono stati determinati quantitativamente in diffrazione a raggi X, tramite il metodo dello standard esterno (KLUG & ALEXANDER, 1974), sui campioni globali; è stata effettuata la correzione per gli effetti di matrice. La stima approssimata dei minerali argillosi è stata invece eseguita, sempre in diffrazione X, su

preparati orientati ottenuti dalla frazione a granulometria $\varnothing < 4 \mu$. Si è preferito utilizzare questa frazione, anziché quella a granulometria $\varnothing < 2 \mu$, universalmente accettata come «frazione argillosa», in quanto si è riscontrato che in essa le proporzioni dei fillosilicati si avvicinano maggiormente a quelle del campione globale e che, al tempo stesso, essa consente ancora la realizzazione di buoni preparati orientati. Questi ultimi sono stati preparati con la tecnica della suzione su piastrina di ceramica, saturati con Mg^{++} e successivamente trattati con glicole etilenico. Sui diffrattogrammi di tali preparati sono stati sti-

mati i rapporti quantitativi dei minerali argillosi, seguendo le metodologie proposte da BISCAYE (1964 e 1965). Le concentrazioni assolute di questi minerali sono state calcolate sulla base dell'approssimazione che la differenza a 100 della somma di quarzo + calcite + albite sia integralmente da attribuirsi ai minerali argillosi.

Nella tabella 7 sono riportati gli errori osservati sulle determinazioni quantitative (o semi-quantitative) relative ai vari minerali, eseguite per via diffrattometrica sulle miscele artificiali a composizione nota.

Analisi chimiche

Le analisi chimiche degli standards (tab. n. 4) e delle miscele artificiali (tab. n. 6) sono state effettuate in fluorescenza-X, secondo la metodologia proposta da FRANZINI et al. (1975). I volatili (H_2O^+ e CO_2) sono stati determinati globalmente come perdita alla calcinazione a $850^\circ C$ (P.C.), sulla polvere preventivamente essiccata a $110^\circ C$. Il ferro totale è stato espresso come Fe_2O_3 .

Discussione e conclusioni

I risultati che è possibile ottenere con il metodo del bilancio chimico computerizzato illustrato nel presente lavoro sono ben esemplificati dai dati riportati nelle tabelle 8, 9 e 11.

Riteniamo che una stima ragionevole dell'affidabilità del metodo, intesa come insieme della sua precisione e della sua accuratezza, possa essere fatta sulla base del confronto fra i dati reali e quelli ricalcolati; i valori di a , b e c riportati in tabella 9, calcolati tramite la relazione $\sum |C_{cal} - C_{oss}| / N$, danno una stima dell'affidabilità del metodo per quanto concerne le concentrazioni affinate; i dati riportati in tabella 11 forniscono una stima dell'affidabilità con cui possono essere ricalcolate le composizioni dei minerali. In particolare l'esame della tabella 8 mette in evidenza i seguenti punti principali:

1) quando la composizione chimica delle fasi mineralogiche è nota l'accordo tra le percentuali ricalcolate e quelle reali è molto

TABELLA 8

Composizioni mineralogiche delle miscele ottenute mediante raffinamento con il metodo proposto (% in peso). (Nella prima riga è riportata la composizione mineralogica reale di ogni miscela)

Misc.	Qz	Cc	Ab	Ka	Ill	Chl	Sm
1	20	4	5	15 (1)	33 (1)	11 (1)	12 (1)
a	(21)	(4)	(7)	(18)	(28)	(10)	(12)
b	(19)	(4)	(6)	(19)	(30)	(10)	(12)
c	(20)	(4)	(5)	(19)	(27)	(9)	(12)
2	22	9	10	9 (1)	14 (1)	5 (1)	31 (1)
a	(22)	(9)	(12)	(9)	(16)	(5)	(28)
b	(21)	(10)	(10)	(4)	(21)	(7)	(27)
c	(22)	(10)	(9)	(4)	(20)	(5)	(29)
3	16	15	-	19 (1)	20 (1)	9 (1)	21 (1)
a	(16)	(15)	-	(20)	(19)	(8)	(22)
b	(14)	(16)	-	(14)	(24)	(8)	(26)
c	(14)	(16)	-	(15)	(21)	(8)	(25)
4	28	26	-	6 (1)	10 (1)	24 (1)	6 (1)
a	(28)	(27)	-	(9)	(11)	(20)	(7)
b	(25)	(27)	-	(10)	(14)	(16)	(6)
c	(27)	(27)	-	(10)	(11)	(16)	(6)
5	22	-	-	20 (11)	17 (11)	21 (11)	20 (11)
a	(19)	-	-	(19)	(20)	(18)	(24)
b	(18)	-	-	(22)	(18)	(16)	(23)
c	(18)	-	-	(22)	(16)	(16)	(23)
6	17	-	-	29 (11)	13 (11)	25 (11)	16 (11)
a	(16)	-	-	(31)	(16)	(20)	(16)
b	(19)	-	-	(33)	(15)	(18)	(16)
c	(19)	-	-	(34)	(14)	(18)	(14)
7	19	-	-	13 (11)	22 (11)	10 (11)	36 (11)
a	(17)	-	-	(11)	(25)	(8)	(37)
b	(15)	-	-	(11)	(23)	(7)	(36)
c	(16)	-	-	(11)	(24)	(7)	(38)
8	24	-	-	13 (11)	18 (11)	17 (11)	28 (11)
a	(23)	-	-	(12)	(19)	(17)	(30)
b	(20)	-	-	(12)	(18)	(16)	(32)
c	(21)	-	-	(11)	(18)	(16)	(31)
9	18	-	-	28 (11)	10 (11)	29 (11)	15 (11)
a	(18)	-	-	(28)	(10)	(29)	(15)
b	(17)	-	-	(27)	(10)	(34)	(11)
c	(15)	-	-	(25)	(10)	(33)	(16)
10	26	-	-	9 (11)	25 (11)	12 (11)	28 (11)
a	(23)	-	-	(7)	(26)	(11)	(32)
b	(21)	-	-	(7)	(26)	(13)	(30)
c	(21)	-	-	(7)	(26)	(13)	(30)

Qz = quarzo, Cc = calcite, Ab = albite, Ka = kaolinite, Ill = illite, Chl = clorite, Sm = smectite

a) quantità % delle diverse fasi calcolate introducendo nel programma di calcolo la composizione chimica reale dei minerali riportata in Tab. 4

b) quantità % delle diverse fasi ottenute facendo variare sia le quantità delle fasi (w_i) che la loro composizione (a_j , i) con il metodo della formula cristallografica (vedi Tab. 2)

c) quantità % delle diverse fasi ottenute facendo variare sia le quantità delle fasi (w_i) che la loro composizione (a_j , i) con il metodo della variazione dei cinque ossidi (MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , Fe_2O_3) (vedi Tab. 1)

TABELLA 9

Confronto fra gli errori medi sulle concentrazioni stimate in diffrazione-X e gli errori medi sulle concentrazioni ottenute con il metodo di affinamento proposto

	R (%in peso)	M (% in peso)	N	errore medio (unita'%)				N*
				ϵ	a	b	c	
Qz	15 - 60	25	16	3.0	1.1	2.8	2.3	10
Cc	5 - 60	23	10	4.5	0.3	0.3	0.8	4
Ab	5 - 15	12	4	2.5	2.0	0.0	0.5	2
Ka	5 - 30	14	10	5	1.5	3.0	3.3	10
Ill	10 - 35	18	10	5	1.9	3.3	1.8	10
Chl	5 - 30	19	10	6	1.8	2.9	3.3	10
Sm	5 - 30	21	10	5	1.6	2.2	1.9	10

Qz = quarzo, Cc = calcite, Ab = albite, Ka = kaolinite, Ill = illite, Chl = clorite, Sm = smectite, R = intervallo di concentrazione, M = concentrazione media, ϵ = errore sulle stime diffrattometriche, calcolato come $\sum |C_{\text{cal}} - C_{\text{oss}}| / N$
 a = errore sui dati ottenuti dal riaffinamento condotto utilizzando le composizioni reali dei minerali, calcolato come in ϵ

b = errore sui dati ottenuti dal raffinamento condotto con il metodo della formula cristallografica (vedi Tab. 2), calcolato come in ϵ

c = errore sui dati ottenuti dal raffinamento condotto con il metodo della variazione dei cinque ossidi (MgO, Al₂O₃, SiO₂, K₂O, Fe₂O₃) (vedi Tab. 1), calcolato come in ϵ

N = numero di miscele considerate per la stima del valore di ϵ

N* = numero di miscele considerate per la stima dei valori di a, b, c

buono, anche nel caso di miscele complesse contenenti fino a 7 minerali (quarzo, calcite, plagioclasio, illite, kaolinite, smectite, clorite); per i vari minerali l'errore medio assoluto risulta compreso tra 1 e 2 unità percentuali, per concentrazioni medie comprese tra il 14% ed il 20% (tab. 9);

2) quando la composizione chimica delle fasi minerali non è nota, le due vie di affinamento sperimentate danno risultati molto simili, con errori medi assoluti compresi tra 2 e 3.5 unità percentuali e quindi leggermente più alti di quelli discussi al punto 1) (tab. 9). Tali errori sono comunque significativamente più bassi, mediamente per un fattore 1.5-2, di quelli che interessano le stime diffrattometriche.

Al fine di valutare se il procedimento di calcolo porti ad eventuali errori sistematici nella determinazione delle percentuali di quar-

zo e dei minerali argillosi, nei diagrammi di fig. 1 e 2 sono stati proiettati i valori calcolati con il «criterio della formula cristallografica» rispetto ai valori reali; nei diagrammi è stata tracciata anche la retta teorica con inclinazione di 45° passante per l'origine. Nel caso dei minerali argillosi si osserva che illite e kaolinite risultano quasi sempre leggermente sovrastimate, mentre la clorite appare per lo più sottostimata; per la smectite invece i punti si distribuiscono casualmente intorno alla retta a 45°.

Per il quarzo si osserva che i valori calcolati risultano sistematicamente più bassi di quelli reali; su questa fase si riflettono evidentemente gli errori relativi alla valutazione del contenuto in silice di tutti gli altri minerali.

Comunque in tutti i casi lo scarto tra valori reali e valori calcolati è sufficientemente piccolo (vedi tab. 8) da non inficiare la validità

TABELLA 10

Errori medi (k) sulle concentrazioni w_i finali calcolate con il programma di affinamento proposto (metodo della formula cristallografica), assumendo come limiti di variazione dei valori di w_i iniziali 1 ϵ , 1.5 ϵ e 2 ϵ . I valori di ϵ sono quelli riportati in Tab. 9

R (w_i)	1 ϵ	1.5 ϵ	2 ϵ
	k	k	k
Qz	2.8	3.2	3.3
Cc	0.3	0.2	0.3
Ab	0.0	0.5	2.1
Ka	3.0	3.6	4.1
Ill	3.3	4.0	4.3
Chl	2.9	3.1	3.0
Sm	2.2	3.5	4.6

R (w_i) = intervallo di variazione dei valori di w_i iniziali; k = errore medio, Qz = quarzo, Cc = calcite, Ab = albite, Ka = kaolinite, Chl = clorite, Ill = illite, Sm = smectite

del metodo.

L'effetto dell'ampiezza dei vincoli ammessi per w_i è illustrato dai dati riportati nella tabella 10. In generale si nota che a valori più ampi dell'intervallo di variazione di w_i corrispondono errori medi più elevati. Nella tabella n. 11 le composizioni chimiche dei minerali argillosi a cristallografica variabile (illite, clorite e smectite) calcolate dal programma di affinamento sono confrontate con la composizione chimica reale. Per ogni minerale viene riportato il contenuto medio di ciascun ossido (M), risultante dalla media dei valori relativi a tutte le miscele in cui il minerale è presente, e l'intervallo di variazione osservato. Ad esempio per l'illite I, contenuta nelle miscele 1, 2, 3 e 4, il contenuto medio di MgO, ottenuto utilizzando il sistema di affinamento basato sulla formula cristallografica, è pari a 1.2%; il contenuto minimo di questo ossido è stato osservato nel caso della miscela 3, dove esso è risultato pari a 0.3% $\pm$ 0.2%, mentre il valore massimo è stato osservato nel caso della miscela 4, dove il suo contenuto percentuale (mediato sui valori di

TABELLA 11

Composizioni chimiche di illite, clorite e smectite ottenute con il metodo di affinamento proposto. a) valori reali (% in peso). b) valori ottenuti con il metodo della formula cristallografica. c) valori ottenuti con il metodo della variazione indipendente dei cinque ossidi

Illite I										
a			b			c				
M			M			M			R	
MgO	3.59	1.2	0.3(0.2)	-	2.5(0.2)	2.1	1.8(1.0)	-	2.3(0.7)	
Al ₂ O ₃	25.51	23.7	19.1(0.7)	-	27.5(2.7)	26.7	23.2(2.6)	-	28.5(3.7)	
SiO ₂	50.03	50.6	49.0(0.9)	-	51.5(0.8)	52.7	52.2(1.5)	-	53.2(1.0)	
K ₂ O	6.47	7.2	7.1(0.3)	-	8.3(0.5)	7.2	6.7(0.2)	-	8.9(0.4)	
Fe ₂ O ₃	3.90	8.6	6.1(3.8)	-	11.8(2.1)	7.1	4.1(2.4)	-	10.0(4.0)	
Illite II										
a			b			c				
M			M			M			R	
MgO	3.22	2.0	0.7(0.4)	-	3.0(0.8)	3.9	2.5(1.1)	-	4.0	-
Al ₂ O ₃	25.95	24.4	21.8(4.7)	-	28.1(11.6)	25.4	23.1(2.8)	-	26.5(3.8)	
SiO ₂	43.03	48.2	44.5(1.5)	-	50.7(0.5)	52.9	52.2(1.4)	-	53.4(1.3)	
K ₂ O	9.36	9.8	9.3(0.3)	-	10.4(0.2)	9.2	8.7(0.4)	-	9.7(0.7)	
Fe ₂ O ₃	0.15	8.8	2.8(1.5)	-	13.0(0.2)	5.0	3.9(2.9)	-	6.1(2.4)	
Clorite I										
a			b			c				
M			M			M			R	
MgO	7.54	15.2	5.8(0.2)	-	20.1(3.8)	17.3	13.0(1.2)	-	19.1(3.0)	
Al ₂ O ₃	17.94	15.9	14.6(0.5)	-	16.7(1.1)	19.7	17.6(4.4)	-	22.5(5.5)	
SiO ₂	22.85	29.2	25.9(0.9)	-	32.2(1.7)	28.5	27.9(3.2)	-	28.9(0.9)	
Fe ₂ O ₃	41.06	29.5	16.9(4.7)	-	43.7(1.6)	37.9	27.8(6.5)	-	50.0	-
Clorite II										
a			b			c				
M			M			M			R	
MgO	20.39	27.3	20.3(0.2)	-	30.6(0.5)	26.9	19.4(1.0)	-	29.8(0.2)	
Al ₂ O ₃	18.48	16.8	15.3(0.2)	-	19.4(0.3)	16.8	15.4(1.9)	-	17.7(3.4)	
SiO ₂	24.15	32.7	30.2(0.4)	-	34.6(1.6)	28.9	26.8(3.2)	-	29.7(0.4)	
Fe ₂ O ₃	24.93	16.5	12.6(4.0)	-	23.5(0.4)	28.7	22.2(2.4)	-	34.3(4.7)	
Smectite I										
a			b			c				
M			M			M			R	
MgO	5.15	2.9	2.2(0.7)	-	3.1(0.2)	2.5	1.7(1.2)	-	3.2(1.2)	
Al ₂ O ₃	19.78	20.5	16.8(2.0)	-	21.9(2.4)	19.6	18.2(3.5)	-	20.6(3.3)	
SiO ₂	60.02	57.3	56.0(0.7)	-	57.7(0.8)	57.3	55.4(2.6)	-	58.7(1.0)	
Fe ₂ O ₃	5.12	6.3	4.1(3.2)	-	10.9(2.8)	7.3	5.9(2.6)	-	10.0	-
Smectite II										
a			b			c				
M			M			M			R	
MgO	6.99	2.8	1.7(0.1)	-	3.2(0.2)	4.1	2.5(1.8)	-	5.0	-
Al ₂ O ₃	17.84	18.5	14.4(0.1)	-	24.0(1.4)	18.5	17.5(2.6)	-	19.0(3.2)	
SiO ₂	62.14	57.9	56.0(0.1)	-	59.6(0.5)	58.3	57.8(1.6)	-	58.7(0.8)	
Fe ₂ O ₃	1.74	10.1	3.8(1.8)	-	15.6	-	4.2	3.2(2.7)	-	5.3(2.7)

M = valore medio; R = intervallo di variazione; fra parentesi gli errori medi sugli estremi dell'intervallo; dove tali errori non compaiono (-) il valore di concentrazione rimane costante in tutti i cicli di affinamento.

M = valore medio; R = intervallo di variazione; fra parentesi gli errori medi sugli estremi dell'intervallo; dove tali errori non compaiono (-) il valore di concentrazione rimane costante in tutti i cicli di affinamento

27 raffinamenti) risulta pari a 2.5% $\pm$ 0.2%.

Dall'esame della tabella 11 risulta evidente quanto segue:

Illite - Le composizioni chimiche medie calcolate per questo minerale appaiono soddisfacenti per quanto riguarda gli ossidi più abbondanti: SiO₂, Al₂O₃ e K₂O; differenze, talora marcate, tra valori reali e valori calcolati si osservano invece per MgO e Fe₂O₃.

Clorite - Per questo minerale gli errori sulle composizioni calcolate appaiono decisamente

te più elevati. Ciò è sicuramente attribuibile, oltre che all'ampia variabilità di composizione propria di tale fase mineralogica, anche alle approssimazioni assunte, tra le quali la più importante è certamente quella di considerare tutto il ferro come Fe^{2+} .

Smectite - Per la smectite valgono le stesse considerazioni fatte per l'illite; infatti men-

non si osservano differenze sostanziali. Pertanto l'uso delle due opzioni è equivalente ed il programma di calcolo può essere fornito nelle due formulazioni.

Considerazioni finali

Il metodo di analisi mineralogica quantita-

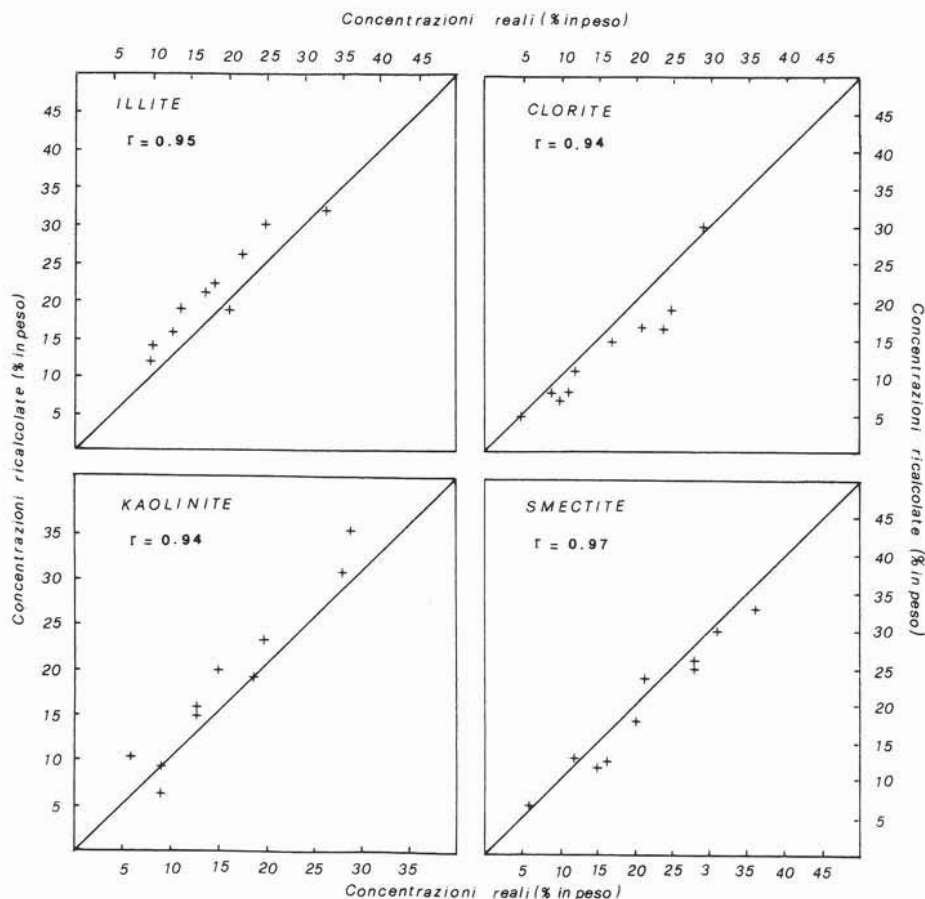


Fig. 1. — Minerali argillosi: confronto fra concentrazioni reali e concentrazioni calcolate con il metodo di affinamento proposto. La linea a tratto continuo rappresenta la retta teorica con inclinazione di 45° . (r = coefficiente di correlazione lineare).

tre silice ed allumina sono calcolate con buona approssimazione, MgO e Fe_2O_3 mostrano maggiori scarti tra valori reali e valori calcolati.

Fra i dati forniti dai due metodi testati per il calcolo della composizione chimica dei minerali («formula cristallochimica» e «variazione indipendente dei cinque ossidi principali»)

tiva sviluppato nel Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa e illustrato in questa nota, pur rappresentando solo una delle molte metodologie, abbastanza simili fra loro, basate sulla combinazione di dati chimici e dati diffrattometrici (o dati relativi a varie proprietà fisiche), ha dimostrato di essere sufficientemente affidabile e relativamente facile

da incorporare nelle operazioni routinarie di un laboratorio. Esso fornisce dati quantitativi notevolmente più precisi ed accurati di quelli finora ottenibili per via esclusivamente diffrattometrica. Purtroppo non è completamente automatizzabile, ma richiede una raccolta di dati sperimentali che presuppone, da parte dell'analista, una buona esperienza di mineralogia e di diffrattometria X delle argille. In particolare la qualità delle stime diffrattometriche iniziali ha un'importanza non trascurabile. Come appare evidente dai dati riportati in tab. 10, la scelta di vincoli più o meno larghi alle variazioni consentite al programma rispetto a tali stime iniziali ha un'influenza considerevole sugli errori che interessano i valori finali ottenuti dal processo di affinamento. Tale tabella dimostra, in generale, l'opportunità dell'utilizzazione di vincoli più stretti (1 ϵ); questa constatazione è però valida soprattutto nel caso che si ritenga che le stime diffrattometriche iniziali siano relativamente accurate. Nel caso si dovessero utilizzare dati sperimentali sicuramente molto imprecisi potrebbe invece risultare più conveniente assumere vincoli più ampi (1.5 ϵ o 2 ϵ).

In tal modo verrebbe anche evitato il rischio che il programma sia matematicamente impossibilitato ad approssimarsi al valore reale. I dati illustrati nelle tabelle 8, 9 e 11 sono stati tutti ottenuti utilizzando vincoli ristretti (1 ϵ) di variazione consentita intorno ai valori di w_i iniziali.

Un inconveniente non eliminabile in un programma che utilizza solo la combinazione di dati chimici e dati diffrattometrici consiste nel fatto che ovviamente non possono essere affinate le quantità dei minerali con composizioni chimiche identiche determinate per via diffrattometrica (ad es. calcite ed aragonite, quarzo e cristobalite, ecc.). Analogamente non possono essere affinate le quantità dei minerali a strati misti. Il programma può infatti solo affinare le quantità globali delle specie interstratificate, senza distinguere le quantità presenti nel campione come fasi discrete o presenti invece come componenti di edifici cristallini a strati misti.

Infine il programma di affinamento proposto trascura, nella sua formulazione attuale,

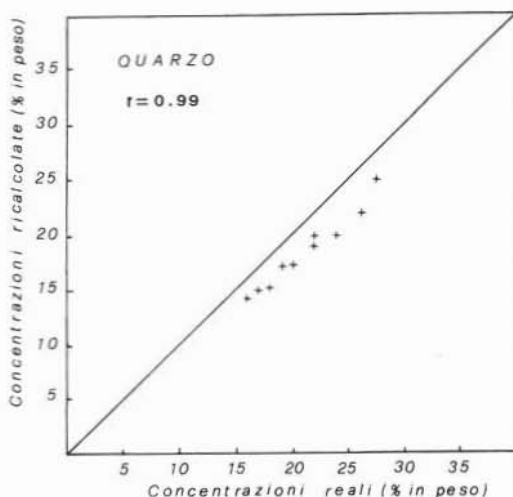


Fig. 2. — Quarzo: confronto fra concentrazioni reali e concentrazioni calcolate con il metodo di affinamento proposto. La linea a tratto continuo rappresenta la retta teorica con inclinazione di 45°. (r = coefficiente di correlazione lineare).

i componenti amorfi. Tali componenti sono normalmente scarsi nelle rocce pelitiche ben diagenizzate, ma possono assumere un rilievo quantitativo non trascurabile nei sedimenti recenti e nei suoli. In un futuro approfondimento di questo studio metodologico ci si propone di perfezionare il programma di calcolo in modo che esso possa eventualmente tener conto anche di tali componenti.

La presenza di sostanza organica, spesso assai abbondante nei sedimenti recenti ed ancor più nei suoli, non costituisce invece un problema metodologicamente difficile da risolvere.

L'incinerazione a bassa temperatura del campione globale, preliminare all'analisi chimica ed alla determinazione della perdita alla calcinazione, costituisce un efficace metodo routinario per la rimozione di tale componente (SLAUGHTER, 1985).

BIBLIOGRAFIA

- BISCAYE P.E. (1964) - Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction. *Am. Miner.*, 49, 1281-1289.
 BISCAYE P.E. (1965) - Mineralogy and sedimentation of recent deep sea clay in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 76, 803-832.

- BLASSINGAME S.H., HAUFF P. (1985) - *Quantitative X-ray diffraction applications to clay mineralogy. An overview*. Int. Clay Conf. Denver, 1985; Report of the Workshop on Quantitative Mineral Analysis of Clays and Other Components.
- CALVERT C.S., PALKOWSKI D.A. (1985) - *Combined X-ray diffraction and chemical data for the quantitative mineral analysis of geological samples*. Int. Clay Conf. Denver, 1985; Report of the Workshop on Quantitative Mineral Analysis of Clays and Other Components.
- DEER W.A., HOWIE R.A., ZUSSMANN J. (1962) - *Rock-forming minerals*. Vol. 3. Longmans, London.
- FRANZINI M., LEONI L., SAITTA M. (1975) - *Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice*. Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol., 31, 365-378.
- HODGSON M., DUDENEY A.W. (1984) - *Estimation of clay proportions in mixtures by X-ray diffraction and computerized chemical mass balance*. Clays and Clay minerals, 32, 19-28.
- JAMES F., ROOS M. (1975) - *Minuit. A system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations*. CERN/DD internal report 75/20.
- JOHNSON L.J., CHU C.H., HUSSEY G.A. (1985) - *Quantitative clay mineral analysis using simultaneous linear equations*. Clays and Clay Minerals, 33, 107-117.
- KLUG H.P., ALEXANDER L.E. (1974) - *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley & Sons, New York / London.
- PEARSON M.J. (1978) - *Quantitative clay mineralogical analyses from the bulk chemistry of sedimentary rocks*. Clays and Clay Minerals, 26, 423-433.
- SLAUGHTER M. (1985) - *Quantitative determination of clays and other minerals in rocks*. Int. Clay Conf. Denver, 1985; Report of the Workshop on Quantitative Mineral Analysis of Clays and Other Components.
- WEAVER C.E., POLLARD L.D. (1973) - *The chemistry of clay minerals*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam / New York.