

ELIO MATTEUCCI *

L'ANALISI DEI MINERALI E DELLE ROCCE: FASTI, NEFASTI E PROBLEMI CONNESSI ALL'UTILIZZAZIONE DI METODI STRUMENTALI

RIASSUNTO. — Alcuni riferimenti storici, seguendo la linea di sviluppo dell'analisi dei minerali e delle rocce, evidenziano che miglioramenti decisivi si sono avuti nei risultati analitici grazie all'utilizzazione di metodi strumentali. Contributo di particolare importanza allo svilupparsi di questi ed all'apprezzamento della qualità dei valori determinati hanno dato: l'utilizzazione di rocce standard ed i confronti interlaboratorio ed intermetodologici. Si nota una progressiva diminuzione dell'ampiezza della dispersione dei risultati analitici relativi ad uno stesso campione, ma tuttavia questa non rassicura circa la stabilità dei miglioramenti conseguiti.

Nelle determinazioni degli elementi maggiori e minori, le dispersioni dei risultati sono incomparabilmente meno ampie che in quelle delle tracce. In ambedue, ma soprattutto nelle seconde, le divergenze dei valori analitici possono, in parte almeno, venir attribuite a « cause di errori al contorno ».

Tra queste viene in particolare analizzato l'errore di frazionamento e si sollecitano gli operatori a tenerne conto a priori, allo scopo di evitarlo, piuttosto che valutarlo a posteriori.

ABSTRACT. — Some historical refers, following the line of Mineral and Rock Analysis development, evince the decisive improvements in the analytical results thanks to the use of instrumental methods. A particularly important contribution to the development of those methods and to the estimation of the determined value quality was given by: the use of standard rocks the interlaboratory and intermethodological comparisons. A progressive reduction of the dispersion range of analytical results related to a same sample is noted, however it is not a reliable assurance of the stabilization of the attained improvements.

In the determinations of major and minor elements, result dispersions are considerably less wider than in determinations of traces. In both, but especially in the latters, analytical value discrepancies may, at least in part, be ascribed to « errors off analysis ».

Among these, the sampling and sub-sampling error is analyzed in particular and the operators are recommended to bear account of it in advance in order to prevent it, rather than assess it afterwards.

Poche righe per un lungo periodo di storia

Il ruolo dell'Analisi dei minerali e delle rocce nello sviluppo delle Scienze della Terra, in particolare quello dell'analisi chimica dei minerali, alla fine del XVIII secolo non era visto ancora chiaramente dai fondatori della Geologia. Le parole di HUTTON esprimono bene la loro sfiducia verso coloro che iniziavano a porre

* Istituto di Giacimenti minerali e Geologia applicata del Politecnico di Torino.

le basi della moderna Geologia chimica: « Vi sono anche uomini che ragionano in modo superficiale... essi giudicano dei grandi eventi del regno minerale dall'aver acceso un fuoco e dall'aver guardato nel fondo di un piccolo crogiuolo ».

Già però nei primi decenni del XIX secolo e sempre maggiormente dopo la metà, si affermava la convinzione che, alla conoscenza delle rocce ed a quella dei terreni agrari, dovessero contribuire largamente anche considerazioni di composizione mineralogica e di composizione chimica, l'una a reciproco sostegno e completamento dell'altra.

A questo proposito, merita un particolare ricordo l'opera di ALFONSO COSSA, autore delle note « Ricerche chimiche e microscopiche su rocce e minerali d'Italia » della cui pubblicazione, avvenuta nel 1881, sta per cadere il centenario.

È un'opera ammirevole sia per la quantità di dati originali che contiene sia perchè nella introduzione vi si affermano posizioni che, già in quei tempi, posero le basi e delinearono l'ampiezza dell'Analisi dei minerali. Basterà citare le affermazioni circa:

- la necessità della determinazione degli elementi minori;
- l'indispensabilità della separazione dell'ossido ferroso dall'ossido ferrico;
- l'interesse dell'utilizzazione di metodi strumentali;
- l'importanza della determinazione della composizione mineralogica per via ottica;
- l'utilità della separazione dei componenti mineralogici e del loro studio analitico.

Certo l'analisi chimica delle rocce ed in particolare quella delle rocce silicatiche presentava notevoli difficoltà di carattere metodologico. Senza dubbio gli errori possibili erano molti, ma l'utilizzazione di grandi aliquote di campione permetteva di chiudere il bilancio delle analisi vicino a 100 %, anche se non erano rari i bilanci vicino a 98 % e a 101 %.

Per ravvisare un salto decisivo nella qualità delle analisi chimiche bisogna giungere ai primi anni dell'attuale secolo. Grazie soprattutto agli studi di H. S. WASHINGTON e della sua Scuola ed all'impegno del Geological Survey statunitense, si ebbe un vero progresso metodologico che consentì di conseguire risultati sistematicamente meno imprecisi nell'analisi chimica di minerali e rocce silicatici.

Nel suo noto trattato WASHINGTON (1930) ha posto le basi di un metodo diventato classico. La parte sistematica ha perso oggi gran parte dell'interesse di cui ha goduto fino ad alcuni decenni or sono, poichè i metodi di determinazione ivi descritti sono stati progressivamente modificati nei dettagli ed in parte sostituiti da altri più sofisticati. Si può anche osservare che tali metodi sono sempre meno impiegati grazie al perfezionamento di metodi strumentali e di metodi rapidi. Ma il modo di WASHINGTON di concepire, per le rocce, il processo analitico nel suo complesso, non solo ha conservato tutto il suo valore, ma anzi per alcune sue parti va acquistando sempre maggior risalto teorico. Intendo riferirmi a quei problemi che vengono generalmente considerati di « contorno » all'analisi vera e propria, ma che in realtà ne costituiscono parte integrante: problemi preliminari, cioè quelli del prelevamento e della preparazione del campione; problema conseguente, cioè quello

del valore dei risultati analitici. Questi problemi sono di fondamentale importanza al fine di poter trarre, dai risultati analitici, valide conclusioni geochimiche. Alcuni di essi non sembrano tuttavia aver trovato ancor oggi generale accoglimento da parte degli operatori, almeno a giudicare dai richiami di alcuni Autori contemporanei e dalla mancanza di documentazione appropriata a corredo dei risultati analitici pubblicati.

WASHINGTON si rese conto del fatto che le principali gravi difficoltà dell'analisi delle rocce provengono dall'eterogeneità più o meno ampia connessa con la natura stessa del materiale e pose con chiarezza il problema: « È essenziale che due condizioni siano soddisfatte perchè un'analisi di roccia abbia valore: il campione deve essere rappresentativo della massa rocciosa e l'analisi stessa deve rappresentare fedelmente la composizione del campione scelto. Quanto più strettamente si adempie a queste condizioni, tanto più grande sarà il valore dell'analisi ».

Ritorrerò su questi problemi. Per il momento rilevo solo che le soluzioni prospettate sono ispirate a concetti di praticità, ma non sempre possono reggere ad un'analisi statistica.

Quanto agli errori analitici in sè, dovuti cioè al procedimento analitico, al metodo di determinazione ed all'abilità dell'analista, il criterio di accettabilità rimase quello di chiudere il bilancio delle analisi complete vicino al 100 %, ammettendosi, da parte di WASHINGTON, in accordo con HILLEBRAND, che il limite di errore debba essere tale che la somma dei valori analitici, corretta per l'ossigeno equivalente, sia compresa tra 99,75 % e 100,50 %. A questo criterio HILLEBRAND (1929) ne aggiunse tuttavia un altro: la concordanza tra i duplicati di una determinazione può essere assunta come prova della sua correttezza solo se i due risultati sono stati ottenuti con metodi diversi. Se l'importanza di questo secondo criterio fosse stata compresa ed il criterio fosse stato seguito se ne sarebbero ricavati validi insegnamenti.

Basandosi invece sul primo criterio e, nel migliore dei casi, duplicando con lo stesso metodo le determinazioni, geologi, petrografi, mineralisti, geochimici, coscienti dell'impegno del proprio lavoro, o fidenti nella serietà di quello dei loro analisti, poterono credere in piena buona fede che i loro risultati analitici godessero di una precisione e di una ripetibilità completamente soddisfacente.

Un momento critico ed il suo superamento

Ma il momento del confronto — « una terribile ora della verità », come scrive M. ROBAULT (1970) — venne quando furono pubblicati i risultati del noto studio analitico comparativo interlaboratorio sulle rocce G-1 e W-1, condotto secondo un progetto concepito da un gruppo di ricercatori coordinati da H. W. FAIRBAIRN (1951). La storia e lo scopo iniziale di questo progetto sono conosciuti.

Preparata una grossa quantità di polvere uniforme di un granito (G-1) ed una di diabase (W-1) ne furono inviate aliquote opportune « a tutti i tipi di laboratori — universitari, governativi, commerciali — in varie parti del mondo » e

TABELLA 1

Dati illustranti la gravità degli errori commessi in analisi di routine, riferiti ai primi risultati della ricerca cooperativa interlaboratorio sulle rocce standard G-1 e W-1 (SCHLECHT e STEVENS, 1951)

MEDIA DEI BILANCI MASSIMA DIVERGENZA DEI BILANCI DALLA MEDIA PERCENTUALE DI ANALISI CON BILANCIO FUORI TOLLERANZA		G - 1		W - 1		TOLLERANZE AMMESSE (1)					
		99,97 + 0,62; - 0,39		100,07 + 0,72; - 0,41		+ 0,50; - 0,25					
		23,5		16,7							
DEVIAZIONI MASSIME ($\Delta_{\max}$) PER COMPONENTE, RIFERITE ALLE ANALISI VALIDE (BILANCIO COMPRESO TRA 99,75 e 100,50) ED ALLA MEDIA DELLE RELATIVE DETERMINAZIONI											
COMPONENTE	G - 1					W - 1					TOLLERANZE ASSOLUTE AMMESSE (1)
	MEDIA	$\Delta_{\max}$ (ass.)	$\Delta_{\max}$ (T)	BILANCIO	n° (2)	MEDIA	$\Delta_{\max}$ (ass.)	$\Delta_{\max}$ (T)	BILANCIO	n° (2)	
SiO ₂	72,22	+0,52 -1,17	+0,72 -1,62	99,81 100,00	4 16	52,30	+0,36 -1,02	+0,68 -1,95	100,02 100,23	18 16	$\pm 0,10$ - $\pm 0,15$
Al ₂ O ₃	14,40	+1,56 -1,22	+10,84 -8,46	99,93 100,03	18 14	15,30	+3,44 -1,43	+22,71 -9,47	100,22 100,14	26 14	$\pm 0,05$ - $\pm 0,10$
Fe ₂ O ₃	0,91	+0,59 -0,63	+64,14 -69,36	100,01 100,00	15 32	1,70	+2,29 -1,42	+134,52 -83,58	100,06 100,23	11 16	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$
FeO	1,00	+0,39 -0,22	+38,04 -22,53	100,00 100,03	16 14	8,58	+0,80 -1,68	+9,30 -19,59	100,23 100,40	16 10	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$
MnO	0,03	+0,03 -0,01	+97,36 -34,21	99,79 100,23	33 20	0,18	+0,34 -0,08	+186,79 -45,88	100,04 99,90	15 8	
CaO	1,42	+0,48 -0,26	+33,66 -18,40	99,80 100,17	26 8	10,94	+0,48 -0,39	+4,40 -3,55	100,04 99,90	15 8	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$
MgO	0,37	+0,39 -0,35	+107,1 -94,5	100,39 99,81	11 4	6,57	+0,52 -1,89	+7,97 -28,88	100,02 100,22	18 26	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$
Na ₂ O	3,30	+0,65 -0,69	+19,62 -20,95	100,03 99,88	14 22	2,06	+0,42 -0,28	+20,48 -13,52	100,04 99,90	15 24	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$
K ₂ O	5,46	+1,41 -1,61	+25,87 -29,56	100,00 99,88	16 22	0,71	+0,59 -0,30	+83,92 -41,99	100,23 100,02	16 18	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$
TiO ₂	0,26	+0,23 -0,10	+88,40 -39,70	100,00 99,88	32 22	1,05	+0,36 -0,95	+33,92 -90,50	100,04 100,22	15 26	$\pm 0,03$ - $\pm 0,05$

(1) da WASHINGTON (1930)
(2) i numeri sono gli stessi usati nel rapporto originale per indicare l'analista

(1) Da WASHINGTON (1930). (2) I numeri sono gli stessi usati nel rapporto originale per indicare l'analisi.

furono « richieste analisi di routine di ogni campione, in duplicato se possibile ». Particolare interessante: nessuno fu avvisato che si trattava di analisi destinate ad uno speciale confronto.

I primi risultati (34 per la G-1 e 30 per la W-1) furono sconcertanti. I dati della tabella 1 sono eloquenti. Nè si ebbe conforto ricorrendo a considerazioni statistiche.

L'esperienza fu tuttavia positiva poichè se ne trassero molti insegnamenti sia relativi a singoli metodi di determinazione che di carattere generale. Tra questi ultimi fu fondamentale quello che indicava la linea di sviluppo futura, che riferiamo con le parole di D.M. SHAW (1964): « Per migliorare la situazione, abbiamo grande bisogno di mezzi di dosaggio rapidi, semplici e poco costosi al fine di poter ridurre gli errori a mezzo di dosaggi multipli ».

Tale idea d'altronde era già contenuta nello scopo iniziale del progetto di studio cooperativo e nel « Bollettino 980 » del Geological Survey statunitense, accanto ai risultati delle analisi condotte con metodi tradizionali, furono pubblicati sia quelli relativi a metodi spettrochimici che quelli dell'analisi modale.

Le conclusioni cui giunsero gli Autori dei due ultimi gruppi di analisi confermarono la validità della ricerca di metodi differenti da quelli classici.

W.H. DENNEN et al. (1951) riconoscono che « la precisione spettrochimica è superiore a quella chimica dove la concentrazione è bassa, ma è inferiore dove la concentrazione è alta ». Data però la maggior rapidità di esecuzione delle determinazioni spettrochimiche e se i molteplici risultati ottenuti vengono sottoposti a trattamento statistico, i valori medi conseguibili sono più attendibili di quelli forniti dall'analisi classica; ed i tempi impiegati sono inferiori.

Dal canto suo F. CHAYES (1951), confrontando le composizioni modali, ottenute a mezzo del contatore di punti, con le corrispondenti norme calcolate dalle composizioni chimiche, rileva che « allo scopo di stimare la composizione mineralogica... una sola analisi di sezione sottile contiene circa altrettante e circa altrettanto correlabili informazioni che una sola analisi chimica ».

L'analisi strumentale dei minerali e delle rocce ha preso dunque corpo per quanto riguarda gli elementi maggiori. D.M. SHAW (1964) scrive che « il Bollettino 980 del Geological Survey statunitense è l'articolo geochimico e petrografico più importante del secolo ». Si può anche affermare che esso segna una tappa fondamentale nello sviluppo dell'Analisi dei minerali e delle rocce.

Quest'ultima va intesa come Scienza applicativa al confine tra la Chimica analitica e le Scienze della Terra; dell'una e delle altre utilizza i metodi, per l'acquisizione delle composizioni chimica e mineralogica ai fini della Geochimica e delle Tecnologie minerarie.

Dopo il 1951 abbiamo assistito a notevoli sviluppi di diversi metodi chimico-fisici di analisi, nel senso della loro utilizzazione ai fini della determinazione dei componenti maggiori e minori dei minerali e delle rocce. Ulteriori progressi si sono avuti nei metodi spettrochimici ottici; si sono sviluppati i cosiddetti metodi rapidi, essenzialmente basati sulla spettrofotometria di assorbimento. Sempre più interessanti si sono rivelate le successive applicazioni dei metodi della spettrometria in raggi X, dell'assorbimento atomico e più recentemente di quelli dell'attivazione neutronica.

TABELLA 2
Valori stimati e risultati analitici (1) relativi ad alcune rocce standard

	G - 1 (2)					W - 1 (2)					G S P - 1 (3)							
	Val. stim. (4)	10	28	19	22.	11	Val. stim. (4)	7	12	23	15	31	Val. stim. (4)	3	4	23	12b	26
SiO ₂	72,64	<u>72,54</u>	72,36	72,46	72,40	71,68	52,64	<u>52,59</u>	52,35	52,42	51,38	52,20	67,38	<u>67,22</u>	<u>67,31</u>	<u>67,39</u>	67,05	<u>67,34</u>
Al ₂ O ₃	14,04	14,40	13,96	<u>14,08</u>	15,40	14,49	15,00	15,13	15,37	<u>15,04</u>	14,57	14,50	15,25	15,35	<u>15,26</u>	15,00	14,75	<u>15,21</u>
Fe ₂ O ₃	0,87	0,82	<u>0,85</u>	0,70	0,82	1,23	1,40	1,35	1,31	<u>1,43</u>	2,00	1,45	1,77	1,64	1,65	1,46	1,40	1,58
FeO	0,96	0,99	<u>0,96</u>	1,04	1,05	0,93	8,72	8,78	8,67	8,80	8,26	9,10	2,31	<u>2,34</u>	2,35	2,53	2,70	2,39
MgO	0,38	<u>0,38</u>	0,45	0,42	0,19	0,76	6,62	<u>6,64</u>	<u>6,59</u>	7,09	6,18	6,57	0,96	0,99	<u>0,97</u>	<u>0,98</u>	0,55	0,93
CaO	1,39	<u>1,40</u>	1,30	1,30	1,52	1,57	10,96	<u>10,98</u>	<u>10,95</u>	11,06	11,42	11,02	2,02	2,07	2,06	2,12	1,55	2,07
Na ₂ O	3,32	<u>3,30</u>	<u>3,30</u>	3,13	2,61	3,24	2,15	<u>2,15</u>	2,01	1,94	2,48	1,78	2,80	<u>2,79</u>	<u>2,82</u>	<u>2,78</u>	3,40	2,68
K ₂ O	5,48	<u>5,46</u>	<u>5,46</u>	5,74	3,85	5,84	0,64	0,71	<u>0,63</u>	<u>0,62</u>	0,82	0,57	5,53	<u>5,50</u>	<u>5,51</u>	<u>5,50</u>	6,45	5,58
H ₂ O ⁺	0,34	<u>0,36</u>	0,57	<u>0,36</u>	1,42	0,19	0,53	0,48	0,49	0,62	0,71	1,16	0,57	<u>0,59</u>	0,54	0,44	0,35	0,53
H ₂ O ⁻	0,06	0,01	<u>0,06</u>	<u>0,07</u>	0,02	0,04	0,16	0,18	<u>0,17</u>	0,18	0,18	0,10	0,12	0,10	0,10	0,03	0,10	0,06
TiO ₂	0,26	<u>0,24</u>	<u>0,25</u>	<u>0,28</u>	0,16	0,30	1,07	1,01	<u>1,08</u>	1,11	1,41	1,37	0,66	<u>0,66</u>	<u>0,66</u>	<u>0,64</u>	<u>0,67</u>	<u>0,64</u>
P ₂ O ₅	0,09	<u>0,10</u>	0,27	0,11	0,41	0,09	0,14	0,13	<u>0,13</u>	0,13	0,10	0,18	0,28	<u>0,28</u>	<u>0,28</u>	<u>0,29</u>	0,34	0,31
MnO	0,03	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	<u>0,025</u>	<u>0,03</u>	<u>0,03</u>	0,17	<u>0,16</u>	<u>0,17</u>	<u>0,18</u>	0,53	<u>0,16</u>	0,042	<u>0,05</u>	<u>0,04</u>	<u>0,04</u>	<u>0,05</u>	0,02
CO ₂	0,07	-	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-	0,15	0,10	0,11	0,12	0,33	0,09
TOTALI	99,93	100,03	99,82	99,71	99,88	100,39	100,26	100,30	92,92	100,62	100,04	100,16	99,84	100,08	100,04	99,74	99,87	100,04

(1) I numeri in testa alle colonne sono gli stessi usati nei rapporti originali per indicare l'analista. (2) Da SCHLEGEL e STEVENS (1951). (3) Da FLA-
NAGAN (1969). (4) Da FLANAGAN (1976 a).

D'altronde l'apprezzamento delle rocce standard è divenuto di tale universale importanza che — come fa rilevare M. ROUBAULT (1970) — « nessuno di noi pensa di pubblicare dei risultati senza referenza ad indispensabili rocce standard ».

Ulteriori sforzi si dovevano però compiere — e sono stati compiuti da diverse organizzazioni — per dotare gli analisti di sempre più specifiche rocce e minerali standard che nell'insieme coprissero tutta la gamma di composizioni delle rocce e dei minerali. Deficenze in questo senso si notano in alcuni settori ed in particolare in quello dei minerali metallici e litoidi di interesse minerario. Indubbiamente meritorio di citazione, a questo proposito, è l'IGS (Institute of Geological Sciences) di Londra che ha curato la preparazione di 39 minerali standard. Purtroppo, almeno per il momento, tali standards sono insufficienti alle esigenze geochimiche, poichè le loro certificazioni riguardano solo i tenori di pochi elementi per ogni standard, elementi che sono stati scelti in vista del loro interesse per le analisi industriali.

I risultati delle analisi furono raggruppati in successivi rapporti in cui figura anche il metodo seguito per ogni determinazione. Vi sono raccolti sia analisi complete che risultati di singole determinazioni, nonchè le stime più aggiornate al momento della pubblicazione.

L'esame ed il confronto del contenuto dei singoli rapporti induce ad alcune osservazioni di carattere generale.

Una prima riguarda i bilanci delle analisi complete. Se si confrontano i valori delle singole determinazioni con le più recenti stime, come è fatto ad esempio in tabella 2, dove sono sottolineati i valori analitici la cui concordanza è buona, si osserva che, tra le analisi con elevato numero di valori concordanti, se ne riscontrano alcune (colonne 3, 4, 9, 10, 15 e 16) in cui il bilancio chiude, altre (colonne 5, 11 e 17) in cui non chiude entro i limiti indicati da WASHINGTON. Ma vi sono anche analisi il cui bilancio chiude vicinissimo al 100 % pur essendo prive od avendo pochi valori concordanti (colonne 6, 7, 12, 13, 18 e 19). Si noti che quanto osservato sopra ha carattere generale, perchè si è portati alle stesse constatazioni ripetendo i confronti per altre rocce standard.

Si può dunque trarre la conclusione che il vecchio criterio di giudicare valida un'analisi quando il suo bilancio chiude vicino — nei limiti indicati da WASHINGTON (1930) — al 100 %, per quanto teoricamente sia ineccepibile, nella pratica è di per sè insufficiente.

Ciò soprattutto se nell'applicarlo non si pone attenzione al problema della completezza delle analisi (WASHINGTON, 1930), come di solito avviene. Non sono rari i casi di tenori di BaO , SrO , ZrO_2 , NiO , Ce_2O_3 , La_2O_3 ed altri ossidi la cui concentrazione supera le 100 ppm e che quindi intervengono ad alterare il bilancio analitico. Ne discende l'opportunità di estendere le analisi di rocce a tutti gli elementi citati, includendoli nel numero degli elementi minori anzichè considerarli come tracce.

Una seconda osservazione riguarda il progresso della affidabilità delle determinazioni nel loro complesso. Lo spettro lungo il quale si disperdono i risultati ana-

litici dei singoli rapporti relativi a G-1 e W-1 va progressivamente restringendosi.

Ciò dovrebbe indicare un generale progresso dei metodi analitici. La dispersione dei valori contenuti nel rapporto del 1951, considerevolmente maggiore rispetto a quella dei successivi rapporti, si spiega agevolmente considerando che, mentre nel primo rapporto sono più numerose le determinazioni eseguite con metodi classici, nei successivi prevalgono quelle relative a metodi strumentali, ivi compresi i metodi rapidi.

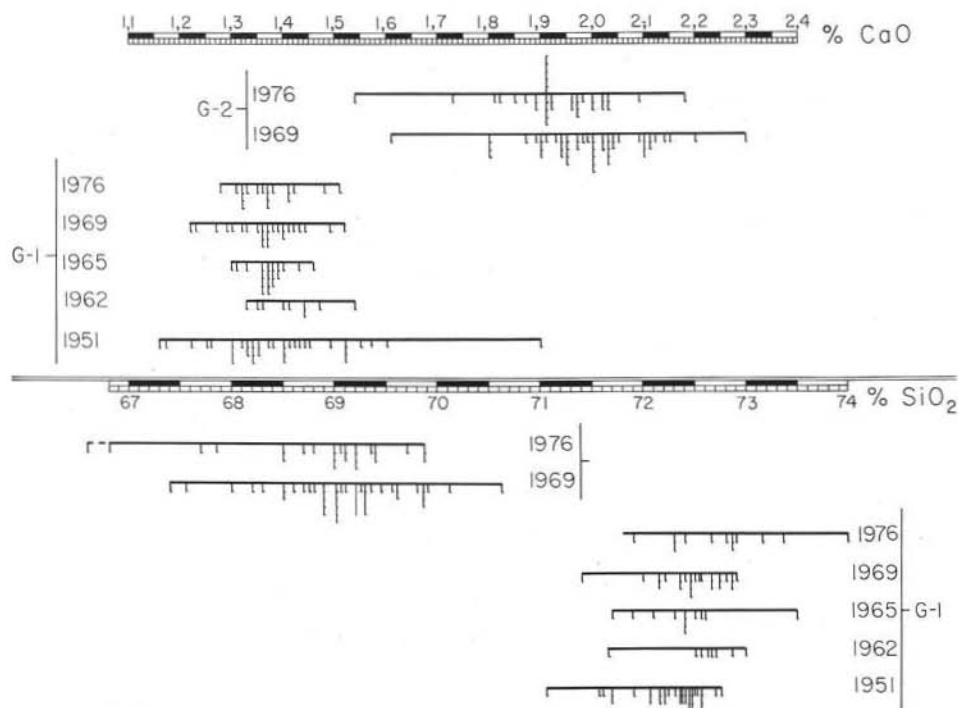


Fig. 1. — Spettri di dispersione dei risultati analitici relativi ad SiO_2 ed a CaO nelle rocce standard G-1 e G-2, distinti per anno di pubblicazione. Gli spettri di G-1 sono considerevolmente meno estesi di quelli di G-2 pubblicati nello stesso anno.

Ci si dovrebbe dunque attendere che rapporti contemporanei, relativi a rocce standard diverse, mostrino dispersioni equivalenti dei risultati analitici. Per esempio i valori contenuti in rapporti coetanei e relativi l'uno alla prima generazione di rocce standard distribuite dal Geological Survey statunitense (G-1 e W-1), l'altro alla seconda (G-2, GSP-1, AGV-1 ... BCR-1) ⁽¹⁾ dovrebbero corrispondere ad ampiezze paragonabili degli spettri.

Ciò invece non accade: si confrontino ad esempio gli spettri di singoli elementi

⁽¹⁾ La distribuzione della prima serie è iniziata attorno al 1950, mentre quella della seconda nel 1966.

relativi al quinto rapporto della G-1 ed al secondo della G-2, ambedue editi nel 1969. Per la prima si considerino tutti i valori e per la seconda solo quelli corrispondenti a determinazioni strumentali. Si constata (fig. 1) che il primo spettro è considerevolmente meno esteso del secondo pur essendo le due rocce standard sostanzialmente analoghe. Si noti che questa constatazione è generalizzabile.

I perfezionamenti talora sostanziali della strumentazione e della metodologia non sembrano dunque aver portato a decisivi miglioramenti dell'affidabilità dei risultati analitici. Piuttosto appare che la pubblicazione di un rapporto ha potuto in qualche maniera influenzare il modo di ottenere i risultati negli anni successivi.

Circa la maggior validità di un metodo strumentale rispetto agli altri per ora si può solo dire che i metodi rapidi e la spettrometria in raggi X sembrano i più capaci di fornire, per tutti gli elementi maggiori e minori, numerosi valori addensati attorno ai valori raccomandati, anche se ancora diversi risultati occupano posizioni periferiche dello spettro.

L'assorbimento atomico e la fotometria di fiamma sono validi per alcuni elementi e cioè rispettivamente per gli alcalino-terrosi e per gli alcalini, mentre per gli altri elementi le utilizzazioni che sono state fatte dell'assorbimento atomico riguardano ancora pochi laboratori o poche rocce standard per poter esprimere un giudizio generale. La stessa cosa vale in relazione a tutti gli elementi per tutti gli altri metodi strumentali non citati singolarmente.

La determinazione diretta della composizione mineralogica

Non possiamo dimenticare, a questo punto, l'interesse della Petrografia moderna per la determinazione diretta della composizione mineralogica di una roccia, in quanto la composizione chimica è solo un valido mezzo per giungere a tale conoscenza in mancanza di metodologie sicure per conseguirla direttamente.

È dunque tema importante dell'Analisi dei minerali e delle rocce quello delle determinazioni dirette della composizione mineralogica con metodi strumentali e più precisamente col metodo del contatore di punti e con quello diffrattometrico.

Purtroppo in nessuno dei due campi in questione esiste un confronto diretto tra risultati di laboratori diversi, confronto che pur sarebbe auspicabile. Tuttavia, per quanto riguarda l'analisi modale, un confronto indiretto può essere istituito grazie alle analisi modali eseguite da CHAYES (1951). Le deviazioni standard di queste misure sono veramente basse e certamente inferiori a quelle relative alle norme CIPW calcolate dai dati delle analisi chimiche eseguite nello stesso periodo e pubblicate nel 1951. Questa circostanza ha indotto FRIEDMAN (1960) a calcolare la composizione chimica del G-1 partendo dal risultato medio delle misure di CHAYES ed a confrontare i valori ottenuti con quelli della media aritmetica dei valori analitici contenuti nel rapporto di DENNEN et al. (1951). La concordanza tra i valori confrontati risultò buona. Se però si esamina la deviazione dei valori calcolati da FRIEDMAN da quelli stimati da FLANAGAN (1976 a) ci si rende conto che, tra i

valori ottenuti per via ottica e quelli delle analisi chimiche e strumentali successive al 1960 non vi è altrettanta concordanza.

Ciò si rileva agevolmente dalla tabella 3, dove alle colonne 6 e 7 sono indicate le frequenze dei risultati di determinazioni chimiche la cui deviazione dai valori stimati nel 1976 (colonna 3) uguaglia o supera quella relativa ai valori calcolati da FRIEDMAN. Tale frequenza è più elevata tra i valori del 1951 (colonna 6) che tra quelli determinati posteriormente al 1960 (colonna 7).

TABELLA 3

Confronto tra valori stimati (FLANAGAN, 1976 a) e corrispondenti valori calcolati dalla «moda» (FRIEDMAN, 1960); frequenza percentuale dei valori chimico-analitici che presentano deviazioni maggiori o uguali di quelli calcolati dalla «moda»

COMPONENTE	VALORI CALCOLATI DALLA "MODA" (FRIEDMAN, 1960)	VALORI STIMATI (FLANAGAN, 1976a)	VALORI STIMATI RIPORTATI A 100%	DEVIAZIONE %	FREQUENZE % RELATIVE A DETERMINAZIONI DEGLI ANNI	
					1951	1960-1972
SiO ₂	71,7	72,64	73,32	2,21	2,94	0,00
Al ₂ O ₃	14,9	14,04	14,17	5,20	14,70	4,41
Fe ₂ O ₃	1,0	0,87	0,88	13,79	58,82	48,00
FeO	1,3	0,96	0,97	34,38	5,88	0,00
MgO	0,5	0,38	0,38	31,58	32,35	13,23
CaO	1,5	1,39	1,40	7,19	38,23	14,08
Na ₂ O	2,8	3,32	3,35	16,57	5,88	0,00
K ₂ O	6,4	5,48	5,53	15,88	8,82	2,73
TOTALE	100,1	99,08	100,00			

Allo stato attuale delle conoscenze ed in base alle più recenti determinazioni è solo possibile dire quindi che i due approcci — l'uno dell'analisi modale, l'altro dell'analisi chimica — alla composizione mineralogica non sono altrettanto buoni. Studi recenti (MANETTI e TURI, 1969; GUASPARRI e SABATINI, 1970) tendono, con impostazione statistica, a ridurre e ad omogeneizzare l'errore di determinazione. Con ciò si dovrebbero conseguire maggiori concordanze tra «moda» e «norma», ma per accettarlo occorrono confronti interlaboratorio ed intermetodologici. Rimane pur tuttavia una grave limitazione alla generalizzazione dell'analisi modale, limitazione che questa incontra nella dimensione dei grani dei minerali componenti la roccia.

Nel campo dell'analisi diffrattometrica un giudizio di carattere generale è ancor meno facile. Il metodo si presta bene in alcuni casi di particolari rocce e non sempre per tutti i minerali, ma deve essere studiato caso per caso in base alle caratteristiche composizionali della roccia e talora genetiche dei minerali componenti.

Tuttavia, laddove è stato applicato, e dove i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti, sullo stesso campione, per via ottica, le deviazioni dei due risultati

— il diffrattometrico ed il modale — dai valori normativi calcolati da analisi chimiche, sono generalmente paragonabili. Gli errori tipo ed i coefficienti di variazione, relativi al metodo diffrattometrico, invece sono per lo più minori di quelli dovuti al metodo del conteggio di punti (si veda ad esempio BARBERI et al., 1963 a e 1963 b).

Per concludere, premesso che allo stato attuale nessuno dei due metodi è di applicabilità generale, che in alcuni casi essi possono reciprocamente completarsi e che ambedue sono suscettibili di ulteriori sviluppi, il calcolo della « norma » dai dati di composizione chimica rimane l'unica via generalmente seguibile per l'approccio alla composizione mineralogica. La sua validità è condizionata dall'attendibilità della relativa analisi chimica ed è confortata, nei casi in cui ciò sia possibile, dalla buona concordanza con i risultati dell'analisi modale e dell'analisi diffrattometrica.

Gli sforzi per risolvere il problema della determinazione degli elementi maggiori e minori nei minerali e nelle rocce è dunque, negli ultimi trent'anni, veramente considerevole.

Il grado di soddisfazione per la soluzione conseguita è questione opinabile. ROUBAULT (1970) ritiene che nonostante il perdurare di errori, tenuto conto dell'inaccessibilità del tenore vero di un elemento in un campione, « siamo certi ormai che i ragionamenti petrografici... possono essere validamente basati sui risultati delle analisi effettuate ».

Personalmente credo che un ancor più sicuro approccio dei risultati analitici si possa ottenere ponendo attenta cura ad eliminare le cause di errore al « contorno ».

La determinazione degli elementi in traccia

Prima di affrontare l'argomento delle cause di errore al « contorno » è necessario esaminare lo stato della ricerca analitica strumentale degli elementi in traccia. A ciò induce, oltre all'impegno di rendere più completa possibile la trattazione, il crescente interesse che la conoscenza di questi è andata assumendo negli ultimi decenni, non solo per i fini della Geochimica — che, nella ricerca fondamentale, ne è il campo di utilizzazione più proprio — ma anche per quelli di alcuni suoi settori di applicazione, non certo ultimi quelli delle altre Scienze della Terra (FORNASERI, 1974) e per quelli di alcune Tecnologie minerarie, nonché per la Pedologia.

Una precisazione è di prammatica: in Analisi dei minerali, il termine elemento in traccia a stretto rigore è riferito a qualsiasi dei 92 elementi naturali quando questi si trovino, nel campione esaminato, a concentrazioni vicine alle 100 ppm od inferiori; in rocce oliviniche ad esempio sodio e potassio possono trovarsi a livello di tracce. Al di sotto di 1 ppm si parla di infratracce.

Il limite tra elementi minori ed elementi in traccia non è, nella pratica, sempre rispettato ed il termine in parola è, di frequente, impropriamente esteso a quegli elementi che non fanno parte della composizione normativa del relativo minerale o dei minerali costituenti la roccia, senza tener conto dei limiti di concentrazione

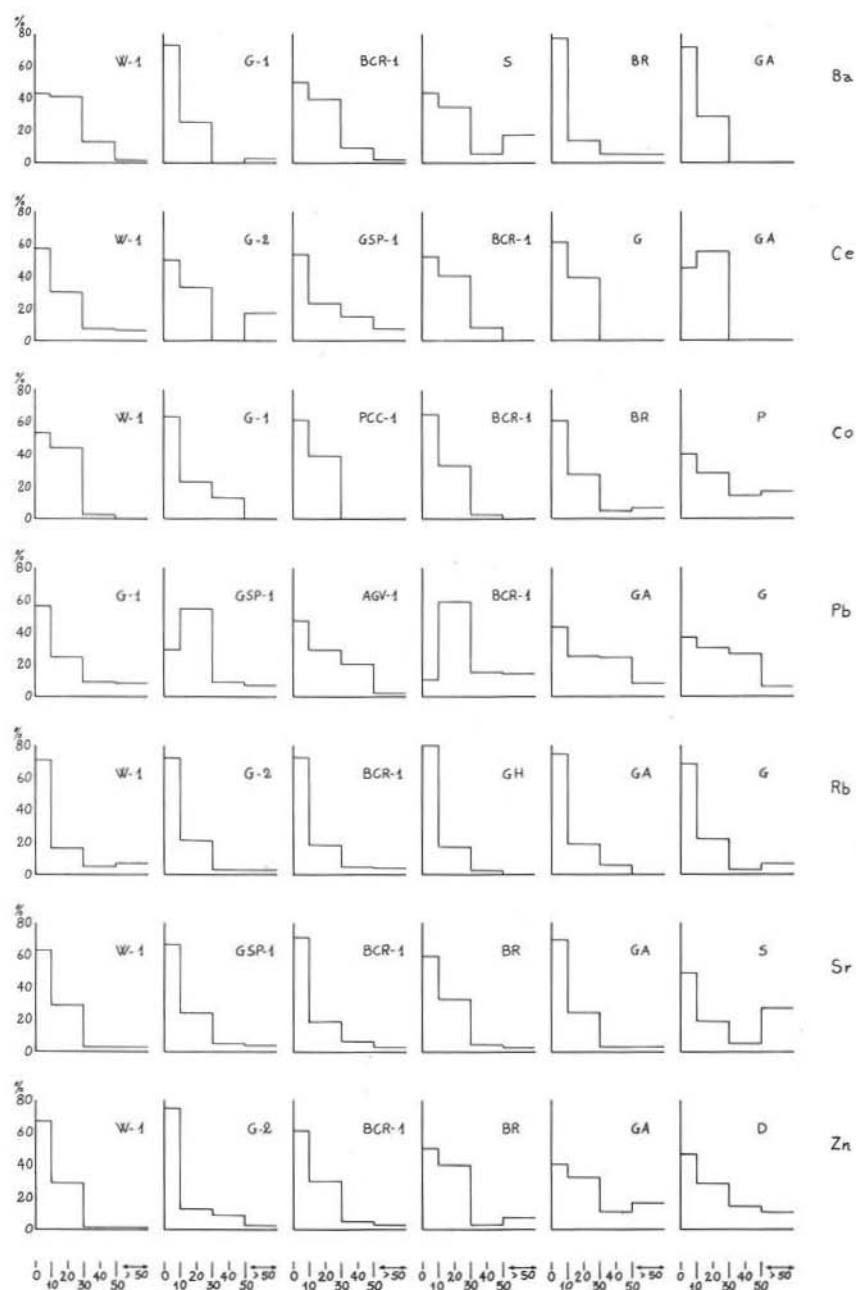


Fig. 2 a. — Distribuzioni delle deviazioni dei risultati analitici rispetto ai valori stimati (FLANAGAN, 1976 a), relative ad elementi in traccia in rocce standard. Per ognuno degli elementi rappresentati, ad eccezione del Pb, si nota che mediamente meno del 15 % delle determinazioni è affetto da deviazioni superiori al 30 % del valore stimato; ciò vale anche per il Pb, limitatamente alle rocce standard G-1 e GSP-1.

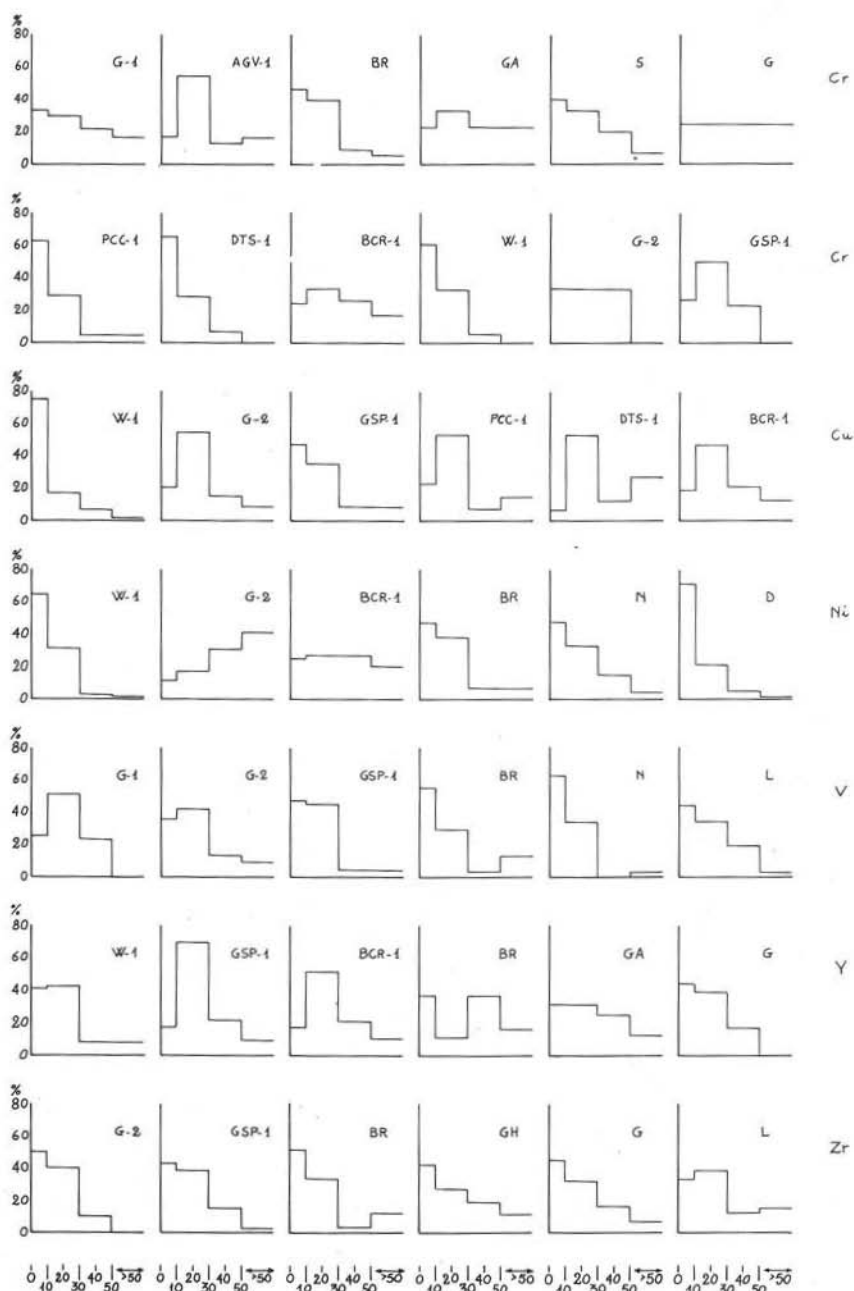


Fig. 2 b. — Distribuzioni delle deviazioni dei risultati analitici rispetto ai valori stimati (FLANAGAN, 1976 b), relative ad elementi in traccia in rocce standard. Deviazioni superiori al 30 % dei valori stimati interessano mediamente più del 25 % delle determinazioni di Cr, Cu, Ni, Y ed il 21 % di quelle dello Zr. Per il V, nelle rocce standard G-1, G-2, L, la percentuale di tali deviazioni è pure elevata.

sopra indicati. Tra i casi più patenti di questa estensione c'è quello del bario, che nelle rocce può superare le 1000 ppm, ma anche essere inferiore alle 10 ppm. Anche elementi geochimicamente rari possono trasgredire alla regola: lo zirconio è frequentemente presente nelle rocce eruttive a tenori di qualche centinaia di ppm; perfino il cerio ed il lantanio, tra le terre rare, nei minerali non propri e nelle rocce, hanno frequentemente tenori al di sopra dei limiti degli elementi in traccia.

Proprio per la considerazione delle caratteristiche di concentrazioni di cui sopra, non posso esimermi dall'osservare che nell'Analisi dei minerali e delle rocce non esiste altro campo che sia più squisitamente pertinente alla ricerca analitica strumentale quanto quello della determinazione degli elementi in traccia. L'intuizione di ciò fu già, tra gli altri, del COSSA (1881); ma solo dopo le applicazioni del metodo dello standard interno all'analisi spettrografica, fatte dal GERLACH (1925), fu possibile conseguire i progressi che permisero a V.M. GOLDSCHMIDT ed alla sua Scuola quelle ricerche sulle abbondanze degli elementi che sono a tutti note e che approdarono ai principi della distribuzione degli elementi nei minerali e nelle rocce.

Vorrei ancora far notare che, per quanto riguarda la determinazione degli elementi in traccia, i metodi classici della Chimica analitica vengono sempre più confinati alla parte che ha attinenza con i trattamenti chimici ed estrattivi predeterminativi. Oltre che in colorimetria (SANDELL, 1959) si hanno esempi di ciò in numerose altre tecniche analitiche strumentali. La necessità di arricchimenti e quella di eludere le conseguenze nocive degli effetti interelemento induce a separare gli elementi in traccia dalle matrici e tra di loro, facendo ricorso all'uso delle resine scambiatrici di ioni (GOVINDARAJU, 1973; STRELOW et al., 1974; MAZZUCOTELLI, 1976). Nelle spettrometrie (ottica, raggi X, di massa con sorgente a scintilla) la necessità di uniformizzare la distribuzione degli elementi in traccia viene frequentemente risolta con la preparazione di vetri a mezzo di fusione, previa aggiunta di flussi opportuni.

Di pari passo con lo sviluppo della Geochimica, grandi sforzi sono stati compiuti, soprattutto negli anni successivi al secondo conflitto mondiale, per migliorare le tecniche operative e per conseguire, quanto meno buone riproducibilità dei risultati. E si deve riconoscere che l'impegno è stato coronato da successo.

L'introduzione dell'uso delle rocce e dei minerali standard ha giovato, anche nel campo della determinazione degli elementi in traccia, a facilitare i controlli dei risultati ed a far prendere coscienza agli operatori della qualità del proprio risultato analitico.

Il problema tuttavia non è ancora risolto alla stregua di quello relativo agli elementi maggiori e minori. Vero è che il basso livello delle concentrazioni consente una maggiore ampiezza degli spettri dei risultati; bisogna pure riconoscere che la maggior parte dei valori, relativi ad uno stesso elemento, nella stessa roccia standard, è condensata in uno spettro relativamente poco esteso e che ciò si ripete in tutte le rocce standard e per la maggior parte degli elementi. Ma la prova di

quanto ancora imperfettamente sia risolto il problema della determinazione degli elementi in traccia è contenuta in tutti i rapporti relativi a tali ricerche effettuate su rocce standard e si ricava dall'esame quantitativo della distribuzione delle deviazioni relative, rispetto ai valori stimati (figg. 2a e 2b).

Ciò che più colpisce ad un primo esame dei dati contenuti nei rapporti sono le grandi discrepanze tra risultati estremi ottenuti sia con metodi diversi che con metodi riferentisi alla stessa strumentazione di base, in laboratori diversi. È abbastanza normale incontrare valori la cui discordanza è caratterizzata dal fattore 2 sia nello stesso, che tra diversi ambiti strumentali, ma non sono nemmeno rari fattori dell'ordine di 5 e più. Si veda ad esempio, in tabella 4, l'ampio quadro relativo a risultati determinati in anni recenti (1966-1978).

Di queste divergenze di risultati, ognuna rappresenta casi particolari rispetto all'insieme dei valori determinati per il relativo elemento. Un'analisi generale che permetta di tipicizzare le cause cui far risalire la responsabilità dei risultati divergenti non crediamo sia possibile, in quanto non conosciamo sufficienti dati che ne permettano un esame statistico. Necessario in proposito sarebbe che gli Autori pubblicassero i risultati delle singole determinazioni anziché solo le loro medie, come si constata ancor troppe volte; non solo, ma che nessuno si lasciasse tentare ad omettere, in quanto considerato « assurdo », nessun risultato nemmeno il più evidentemente anomalo.

Il problema del frazionamento

Un esame più dettagliato dei dati contenuti nei rapporti evidenzia che mediamente almeno l'85 % dei risultati presenta deviazioni dal valore stimato che non superano il 30 % e che sono molti gli elementi per i quali più del 95 % dei risultati sono contenuti entro deviazioni del 50 %. Ciò salvo giustificate eccezioni.

Anche a proposito di questa constatazione non è possibile avanzare ipotesi circa la natura dell'errore cui imputare gli scostamenti; tuttavia riteniamo di poter suggerire che, buone probabilità di miglioramento dei risultati si dovrebbero avere ponendo grande cura al problema del frazionamento del campione originario, che è una di quelle cause di errore « al contorno », cui già ripetutamente mi sono riferito.

Ai fini infatti della rappresentatività dell'aliquota utilizzata per l'analisi, rispetto al campione originario, il peso di tale aliquota è diversamente determinante nelle diverse rocce o minerali e per diversi elementi.

Il caso del Cr nella roccia standard G-1 è significativo. INGAMIELLS e SWITZER (1973) hanno determinato che solo parte del contenuto in Cr della G-1 è diffusa più o meno uniformemente come elemento in traccia nei minerali componenti, mentre altra parte è concentrata sotto forma di granuli di cromite di circa 88 μm ⁽²⁾ e tutti di uguali dimensioni. Questi sono distribuiti in modo che un'aliquota di

(2) Tali cioè da passare al setaccio di 170 mesh.

TABELLA 4

Esempi di notevoli divergenze tra risultati analitici estremi, relativi a rocce standard distribuite dall'USGS (FLANAGAN, 1976 a), dal CRPG (GOVINDARAJU, DE LA ROCHE, 1977) e dal NIM (STEELE et al., 1978)

ELEMENTO	ROCCIA STANDARD	FONTE	FATTORI DI DIVERGENZA MASSIMI														
			NELL'AMBITO DI SINGOLI METODI(+)						TRA METODI DIVERSI								
			OS	AA	XRF	NAA	SSMS	FL. PH.	NAA XRF	OS AA	OS NAA	OS XRF	OS FL. PH.	AA NAA	AA SSMS	AA XRF	XRF ID
Ba	PCC-1	USGS	2,5		> 10				> 10		50	50		> 25		> 25	83
	DTS-1	USGS	2		> 10				> 10		33	33		> 25		> 25	42
	G	NIM	2,9	2	5	2			3,8	2,8	2	5,6		3		5,5	
	S	NIM	2,8		11				12	2	2,2	19				10	
	BR	CRPG	2,7									3,1					
	GH	CRPG	10	2	5,3							11				3,4	
Co	G-1	USGS		3,3						3,5				2,8			
	GSP-1	USGS	4,4	3,5	2,3				4	12	3	10		5		3	
	AGV-1	USGS	2,5	2					2	3,5	2,2	2,7		2,6			
	G	NIM	10	8,5	7,5	18			48	10	64	10		42		7,5	
	L	NIM	30	3,2	4,3				19	19	94	21				3,7	
	BR	CRPG	5,6							2,6							
	GA	CRPG	4		3					3		6		2,2	3		
Cr	G-2	USGS	5,2	3	3	3,7			2,5	3,7	6	4,3		5		3,6	
	GSP-1	USGS	3,2	5					2,3	9	2	3,7		5		10	
	AGV-1	USGS	7,5	3,2	2,2				3	5,6	6	4,7		3,7		2,7	
	BCR-1	USGS	5,2	4,7		2,3			3,4	5,6	5	3,6		5		3	
	S	NIM	3,3		30				38	4,3	2	40		4	2,2	28	
	BR	CRPG	2,8			2			2,3		2,7						
	GA	CRPG	18		7					4,7		19				5	
	GH	CRPG	20		20					9		40				4,5	
Cu	W-1	USGS							2,5								
	AGV-1	USGS	5							4,5	4,1	5,7				2	
	DTS-1	USGS	6,5	7	2,9				3,4	7,6	2,4	9,3		2,8		8,6	
	BCR-1	USGS	3,5		2,2					3,1	2,3	3,5				2	
	N	NIM	40		2,4					17		22				2,2	
	P	NIM	3,7	2,4	10					4,9		10				4,9	
	BR	CRPG	5	2						4,5		2,1					
	GA	CRPG	5,6	4	2,9					4,7		5,8				4,8	
	GH	CRPG	9	6,2	3,2					10		9,3				5,6	

continua

segue Tab. 4

ELEMENTO	BOCCIA STANDARD	FONTE	FATTORI DI DIVERGENZA MASSIMI													
			NELL'AMBITO DI SINGOLI METODI (+)						TRA METODI DIVERSI							
			OS	AA	XRF	NAA	SSMS	FL. PH.	NAA XRF	OS AA	OS NAA	OS XRF	OS FL. PH.	AA NAA	AA SSMS	AA XRF
Ni	G-1	USGS					9,0								11	
	G-2	USGS	5,9	10						8		4				5
	GSP-1	USGS	2,5	6	2					4,4		2,3				3,9
	AGV-1	USGS	3,2	4,2					2,6	5,7	3	2,8		2,3		4,8
	BCR-1	USGS	3,5	3	3,8	3			5,4	3,6	3,8	5		4		4,3
	G	NIM	4,4	3	19					5,5		15				7
	BR	CRPG	14							12		15				2,2
	GA	CRPG	6,7		2,2					2,4		3,7				
	GH	CRPG	10		11					6		23				3,8
Pb	W-1	USGS								2,7		2				3,2
	GSP-1	USGS	2													
	AGV-1	USGS	2,5									2,1				
	PCC-1	USGS	2,8	2,8						2,8						2,2
	DTS-1	USGS	3,4	3,4						3,6		3,9				4,1
	L	NIM	3,8	2	2					2,9		3				2,2
	P	NIM	10	5,7	8					53		27				16
	D	NIM	20	14	9					35		15				22
Rb	W-1	USGS	2	3,3						4,5		2,1		2,9		3,3
	G-1	USGS	2									2				
	GSP-1	USGS										2,7				2
	AGV-1	USGS	2,5					2,6				2,2	4,2			
	DTS-1	USGS		2,8	48				75					250		161 60
	BCR-1	USGS	2,5	2,4						2,8		2			2,1	
	PCC-1	USGS		10	18							28	6			130 22
Zr	GSP-1	USGS			3,1	2,5			2,7		2,5	2,9				
	AGV-1	USGS			2,8				2,4			2,5				
	BCR-1	USGS	2,5		3,3				4,8		3	4				3,2
	BR	CRPG			2,7							3				
	GH	CRPG	2,5		2,8							3				
	G	NIM	3,3		3				2,2		2,8	3,8				

(*) Metodi d'analisi: OS = spettrometria ottica; AA = assorbimento atomico; XRF = fluorescenza X; NAA = attivazione neutronica; SSMS = spettrografia di massa con sorgente a scintilla; FL.PH. = fotometria di fiamma.

circa 200 mg di G-1 ne contenga mediamente 1 granulo. Ora, poichè la distribuzione di una popolazione così rada segue la legge di Poisson, si calcola che, su infiniti frazionamenti di 200 mg, soltanto uno ogni tre conterrebbe 1 granulo di cromite e che uno ogni tre non ne conterrebbe alcuno.

Se il metodo strumentale utilizzato per la determinazione consuma aliquote

di minore peso, aumenta il rischio di frazionamenti privi di granuli di cromite. Di più: del campione iniziale, così come fornito dalla Geological Survey statunitense (cioè passante al setaccio di 80 mesh) non esistono singoli frazionamenti inferiori ai 200 mg che siano rappresentativi della G-1 per il cromo ⁽³⁾. Ne consegue che 10-15 determinazioni ripetute su nuove prese di campione, corrispondente ognuno ad un frazionamento, ad esempio, di 10 mg (come utile in spettroscopia ottica in arco a corrente continua) sono insufficienti a fornire un risultato valido.

INGAMELLS e SWITZER (1973) fanno notare che, nel campo degli elementi in traccia, la scelta del peso di frazionamento può essere tale che un certo numero

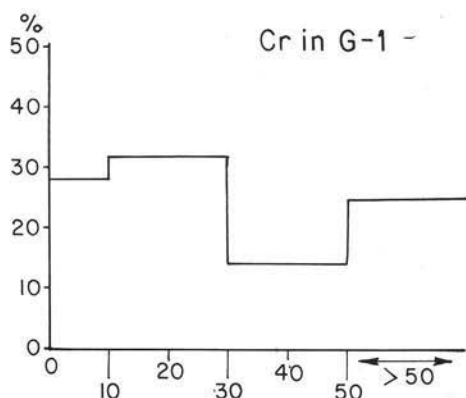


Fig. 3. — Distribuzione delle deviazioni, rispetto ai valori stimati (FLANAGAN, 1976 a), dei risultati spettrografici e spettrometrici relativi al Cr nella roccia standard G-1.

di spettrografia ottica e contenuti nei quattro ultimi rapporti (FLEISCHER e STEVENS, 1962; FLEISCHER, 1965 e 1969; FLANAGAN, 1976 a) sembrano confermare l'influenza dell'errore di frazionamento. Infatti, a differenza di quanto avviene per altri elementi, solo il 28,6 % di tali valori differisce dal valore stimato del 10 % o meno; per il 32,1 % la differenza varia tra il 10 ed il 30 %; per il 14,3 % tra il 30 ed il 50 %; per il 25 % infine gli scostamenti superano il 50 % (fig. 3).

Quando dunque il campione — sia esso di roccia o minerale standard, oppure di roccia o minerale studiato — contiene granuli « speciali », la scelta del peso di frazionamento è particolarmente delicata. Una scelta errata può, come si è visto,

di determinazioni analitiche, prive di errori di analisi in senso stretto, fornisca un insieme di risultati caratterizzato: o da una distribuzione approssimativamente simmetrica (gaussiana?) sia quando il numero medio di granuli « speciali » ⁽⁴⁾ nel frazionamento supera 5 o 6, sia quando i granuli « speciali » sono assenti da tutti i frazionamenti di uguale peso considerati; oppure una distribuzione asimmetrica, approssimativamente poissoniana, quando nel frazionamento il numero medio di granuli « speciali » è inferiore a 5 o 6.

Si noti che la distribuzione dei valori del tenore del Cr nella G-1, relativi alle determinazioni condotte a mezzo

⁽³⁾ Poichè tutti i granuli di cromite sono stati riconosciuti di uguali dimensioni, un frazionamento minore di 200 mg o non contiene granuli o ne contiene un numero intero. In ambedue i casi il suo tenore è diverso dal tenore medio del campione iniziale.

⁽⁴⁾ Col termine granuli « speciali », riferito ad uno o più particolari elementi, si intende indicare granuli di minerali accidentali con alto tenore di quegli elementi. Ne sono esempi il rutilo in un quarzo o lo zirconio in un granito, o i minerali del platino in pirrotine povere di questo elemento.

condurre a determinazioni di valori ripetibili sì, ma non rappresentativi del campione iniziale; al limite, i valori determinati possono corrispondere soltanto alla parte di elemento diffusa come traccia nei granuli non speciali.

Tuttavia si tenga presente che errori di frazionamento, sia pure di minore dimensione, possono condizionare l'errore analitico generale anche quando l'elemento in traccia sia presente nella roccia quale elemento minore di minerali accessori o la cui concentrazione volumetrica sia limitata a qualche unità per cento.

D'altra parte l'interesse di una scelta appropriata del peso di frazionamento non si rivolge soltanto ai campioni contenenti granuli «speciali», nè solo alle determinazioni degli elementi in traccia.

Prescindendo dalla considerazione che, in frazionamenti di qualche decina di milligrammi, anche minerali accessori delle rocce (p. es. rutilo, apatite) possono essere presenti con un numero di granuli che cade nel dominio poissoniano, quando ciò non accada, il calcolo dell'errore di frazionamento dimostra che persino frazionamenti dell'ordine di 400 mg, usualmente utilizzati nelle analisi rapide (SHAPIRO e BRANNOCK, 1956), possono fortemente contribuire all'errore analitico per gli elementi minori.

Per il granito G-1, KLEEMAN (1967) calcola che per aliquote di 1 g l'«errore massimo» di frazionamento che si può attendere, al livello di confidenza del 99 %, per il TiO_2 e per la P_2O_5 è rispettivamente 3,3 % e 6,6 %. Per frazionamenti di 400 mg, l'«errore massimo» diventa rispettivamente 5,2 % e 10,4 %.

Per quanto riguarda gli elementi maggiori e minori componenti di minerali maggiori, l'errore di frazionamento, che indubbiamente si commette all'atto del prelievo del campione originario di roccia standard, è certo di minor rilievo.

KLEEMAN (1967) ha calcolato gli errori di campionamento massimi attendibili per il G-1 al livello di confidenza del 99 % ed ha osservato che le relative deviazioni standard rappresentano meno del 10 % di quelle calcolate da DENNEN et al. (1951) dai risultati delle analisi di sette analisti dello stesso laboratorio.

VISTELIUS (1970, 1971) tuttavia, sulla base dei diagrammi di dispersione relativi alle coppie di risultati analitici corrispondenti per la G-1 e per la W-1, ritiene che la disuniformità del campione sia responsabile della dispersione. CHAYES (1970), servendosi dei coefficienti di correlazione, attribuisce invece l'ampia dispersione a differenze sistematiche tra gli analisti. Nel dibattito è intervenuto recentemente FLANAGAN (1976b) con argomenti relativi ad altre rocce standard.

Egli confronta il diagramma di dispersione delle coppie di risultati corrispondenti relativi alla SiO_2 per G-2 e GSP-1 con quello inerente alle rocce standard AGV-1 e BCR-1. Le prime due rocce standard derivano da rocce granulari e sono macinate in modo da passare attraverso al setaccio di 200 mesh per almeno il 96 %; le altre due provengono da rocce afanitiche e passano per il 99 % allo stesso setaccio. Dei due diagrammi però, è il primo che è poco disperso, mentre l'altro lo è molto.

Questi argomenti potrebbero essere anche decisivi a favore della tesi di CHAYES (1970), ma sono prove in negativo. La prova in positivo non si può avere, poichè

FLANAGAN (1976b) avanza forti e giustificati dubbi sulla correlabilità tra risultati analitici e dimensioni dei grani dei relativi campioni originari di G-1 e W-1.

In sintesi dunque: è incerta la misura dell'influenza dell'errore di frazionamento sull'errore globale nelle determinazioni degli elementi maggiori. Si riconosce che tale influenza è di limitata rilevanza nei confronti di alcuni degli elementi minori. Il problema della scelta del peso di frazionamento rimane delicato per la determinazione di quegli elementi minori che si trovano nel campione allo stato di minerali accessori, propri dell'elemento. Per questi, in determinate circostanze, può diventare critico. Critico ad ogni modo è sempre per gli elementi in traccia.

La scelta, dunque, del peso di frazionamento non può essere guidata solo da criteri relativi ai tempi d'attacco, od alla quantità assoluta consumata o irradiata, o comunque contingenti. Deve piuttosto essere basata su criteri statistici che tengano conto del modo in cui l'elemento indagato è distribuito nel minerale o nella roccia e della granulometria del campione.

Non possiamo entrare nel merito di questo calcolo in questa sede, ma basti qui ricordare che l'utilizzazione della formula di KLEEMAN (1967) o di quella di GY (1953), modificata da LAFFITTE (1954), permette nel modo più semplice di conoscere il peso di aliquota necessario ad introdurre un errore di frazionamento non superiore ad un valore prestabilito. Nel caso invece di presenza di granuli «speciali» il calcolo richiede la conoscenza della distribuzione di Poisson. Per condurre il calcolo è ad ogni modo necessario conoscere la granulometria della polvere considerata, la sua composizione mineralogica quantitativa, la concentrazione di ognuno degli elementi considerati in ognuno dei minerali componenti.

Forse più comodo è l'uso della costante di campionamento di INGAMIELLS e SWITZER (1973) $K_s = R^2/w$ ⁽⁵⁾ o del diagramma di campionamento (INGAMIELLS, 1974), ma il calcolo della prima ed il tracciamento del secondo per un elemento, in un determinato campione di data granulometria richiede un certo numero di determinazioni analitiche, prive di errori analitici in senso stretto, tutte eseguite su aliquote diverse, corrispondenti ad un uguale peso di frazionamento. E serve solo in riferimento a quella granulometria!

Per le rocce standard, utilizzando un'opportuna parte dei valori pubblicati, si potrebbe calcolare il valore del rapporto R^2/w . Tale rapporto, così calcolato, non si identifica con la costante di campionamento di INGAMIELLS e SWITZER, ma la contiene. Tende ad essa, se gli errori analitici in senso stretto sono piccoli. La difficoltà maggiore sta nel conoscere quali dei valori certificati corrispondono ad uno stesso peso di frazionamento e quali dei valori replicati sono stati ottenuti dalla stessa aliquota di campione e quali da aliquote diverse, ma di ugual peso. Di qui l'interesse a che i ricercatori, assieme ai singoli risultati analitici, pubblicino i dati sopracitati, corredandoli dell'indicazione relativa all'eventuale varia-

(5) R è la deviazione standard relativa e w il peso di campione utilizzato per le determinazioni che partecipano alla formazione di R .

zione di granulometria apportata. Ideale sarebbe poi che, almeno nell'ambito di singoli metodi, il peso di frazionamento e la granulometria fossero standardizzati.

L'errore di frazionamento relativo ad un certo elemento, in un dato campione, a parità di peso e di granulometria, dipende solo dal numero di granuli dell'aliquota considerata. È pertanto intuitivo che esso tende asintoticamente a zero con il decrescere delle dimensioni dei granuli.

La riduzione della dimensione dei granuli, che si ottiene per macinazione, è quindi la via per ottenere piccole aliquote che siano rappresentative del campione originario. Non vorrei essere frainteso in merito, poichè il problema che sto per affrontare riguarda la « produzione » di adatte aliquote del campione di roccia o minerale standard, partendo dalla confezione originaria, sia ai fini della determinazione del tenore della roccia o minerale standard stessi, in uno o più elementi, sia a quelli dell'utilizzazione dei tenori certificati come valori di standard esterno. Riguarda però in pari misura la « produzione » del campione originario della roccia o del minerale in studio. I criteri che presiedono all'assolvimento delle tre diverse esigenze sono gli stessi anche se applicati a materiali di partenza diversi, ma particolare delicatezza riveste la « produzione » dell'aliquota di roccia standard da utilizzarsi come standard esterno. KLEEMAN (1967) rileva che in questo caso l'errore di frazionamento deve essere trascurabile al livello di confidenza del 99 %. Per ottenere ciò si può aumentare il peso di aliquota o macinare la polvere più finemente.

È bene osservare che la prima alternativa non sempre dipende dall'analista quanto dalle caratteristiche della tecnica strumentale utilizzata per l'analisi e che, per quanto riguarda la seconda, la macinazione di per sè non elimina l'errore di frazionamento caratteristico del peso dell'aliquota prelevata.

GY (1953), LAFFITTE (1953) e VISMAN (1969) hanno tracciato le linee del processo di preparazione del campione. Tale processo si propone di raggiungere un compromesso tra tempi di macinazione ed errore di frazionamento.

In sintesi si tratta di una serie di operazioni di frazionamento intercalate da operazioni di riduzione delle dimensioni dei granuli. Le singole operazioni di frazionamento hanno lo scopo di diminuire progressivamente la quantità di materiale da sottoporre alla successiva macinazione. Esse debbono avvenire per inquadramenti successivi ad evitare, o quanto meno a limitare le negative conseguenze di eventuali disuniformità del prodotto della precedente macinazione.

Si tenga conto però che per progettare adeguatamente il processo occorre conoscere almeno i tenori e la distribuzione degli elementi nel materiale di partenza, nonchè la sua composizione mineralogica e la granulometria conseguente ad ogni macinazione. E non sfugga nemmeno che ogni frazionamento deve essere calcolato. Base del calcolo dovrà essere il contributo all'errore complessivo di campionamento che si ritiene sia tollerabile introdurre.

Problema del tutto analogo a quello ora trattato si deve risolvere allorchè si campiona in campagna. E lo si deve affrontare con procedimento analogo. Qui non lo illustriamo sia perchè esso, nella sua completezza investe problemi di geo-

statistica (FALINI, 1956; GUARASCIO, 1975) estranei a questa trattazione, sia perchè non sempre riguarda l'analista, almeno nella sua veste di analista.

Ma l'analista, al geochimico, al geologo, al minerario, al petrografo lo dovrà ricordare, descrivendone se del caso le particolari difficoltà, che a seconda del tipo di campione di volta in volta sono diverse. E non dovrà transigere perchè l'esatto risultato di una determinazione analitica eseguita su un campione prelevato in campagna senza riguardo alla soluzione del problema in parola, potrebbe non avere alcuna relazione con la massa dalla quale il campione deriva.

Il valore del risultato analitico

La filosofia del controllo della validità delle analisi, per quanto riguarda sia gli elementi maggiori o minori che gli elementi in traccia, è oggi essenzialmente basata sulla conoscenza dei valori raccomandati o stimati per una numerosa serie di rocce e minerali standard. Essa parte dal presupposto che la conoscenza sia dei risultati ottenuti in un certo laboratorio, con un certo metodo, da un certo analista nell'analisi di una roccia standard, sia dei dati statistici atti ad accertare la loro riproducibilità, giovi a qualificare globalmente il laboratorio, il metodo e l'analista per tutte le analisi di campioni analoghi a quella roccia standard. Ciò in quanto si può ritenere ben improbabile che analisi di rocce di composizione strettamente analoga eseguite con quel metodo, in quel laboratorio, dallo stesso analista, possano essere caratterizzate da approcci al valore reale differenti da quelli che caratterizzano i risultati dell'analisi della roccia campione, rispetto ai suoi valori raccomandati o stimati.

Ciò è valido a condizione che l'aliquota di roccia standard sottoposta ad analisi sia rappresentativa dell'intero campione a disposizione del laboratorio.

E si badi: un approccio dei risultati ai valori raccomandati insoddisfacente non è disonorevole per nessuno, purchè sia riferito fedelmente; esso avrà altrettanto senso quanto un approccio perfetto poichè l'uno e l'altro forniscono l'unica indicazione interessante: quella dei limiti di possibile variabilità dei risultati analitici relativi alla roccia studiata rispetto ai valori veri che, come ben noto non sono accessibili.

Per concludere

La Storia dell'Analisi dei minerali e delle rocce (appunto i suoi fasti e nefasti) ci indica che miglioramenti decisivi si sono avuti nei risultati analitici grazie all'utilizzazione di metodi strumentali.

Nell'ambito di questi ultimi, l'introduzione dell'uso dei minerali e delle rocce standard ha particolari meriti. Non ci si può, tuttavia, esimere dal ribadire che la loro produzione è stata finora difettosa nel settore dei minerali di interesse minerario. Nè si può rinunciare ad esprimere il desiderio che le certificazioni siano estese a tutti quei dati che necessitano per il calcolo, sia pure approssimato, del

frazionamento: costante di campionamento, granulometria, distribuzione dei tenori relativi a tutti gli elementi nei singoli minerali, composizione mineralogica della roccia originaria ed indicazioni delle dimensioni medie dei granuli dei minerali accessori e « speciali ».

Problemi irrisolti esistono indubbiamente ancora nelle singole metodologie strumentali e nelle singole strumentazioni, per renderne più generale l'applicabilità o per eliminare, in determinati casi, gravi errori sistematici.

Ma soprattutto vi sono problemi delicati, forse troppo trascurati, che debbono essere risolti volta per volta ai fini di limare all'origine gli errori. Questi problemi, la cui mancata risoluzione ho definito « causa di errori al contorno », prevalgono ai fini della qualità dei risultati analitici e particolare rilevanza assumono nell'analisi strumentale a causa delle quantità frequentemente molto limitate di materiale utilizzato nelle corrispondenti tecniche.

BIBLIOGRAFIA

- BARBERI F., INNOCENTI F., SCHIAFFINO L. (1963 a) - *L'analisi mineralogica a raggi X delle rocce magmatiche. I. La determinazione quantitativa dei feldispati e del quarzo*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Serie A, 70, 1-14.
- BARBERI F., INNOCENTI F., SCHIAFFINO L. (1963 b) - *L'analisi mineralogica a raggi X delle rocce magmatiche. II. La determinazione quantitativa di biotite e anfiboli*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Serie A, 70, 99-109.
- CHAYES F. (1951) - *Modal analyses of the granite and diabase test rocks*. U.S. Geol. Survey Bull., 980, 59-68.
- CHAYES F. (1970) - *Another last look at G-1 - W-1*. Intern. Assoc. Math. Geology Jour., 2, 207-209.
- COSSA A. (1881) - *Ricerche chimiche e microscopiche su rocce e minerali d'Italia*. Vincenzo Bona, Torino.
- DENNEN W. H., AHRENS L. H., FAIRBAIRN H. W. (1951) - *Spectrochemical analysis of major constituent elements in rocks and minerals*. U.S. Geol. Survey Bull., 980, 25-52.
- FAIRBAIRN H. W. (1951) - *Preparation and distribution of the samples*. U.S. Geol. Survey Bull., 980, 1-6.
- FALINI F. (1956) - *Il problema della campionatura dei giacimenti minerari. I. Impostazione del problema e concetti fondamentali*. L'Industria Mineraria, 7, 609-616.
- FLANAGAN F. J. (1969) - *U.S. Geological Survey standards. II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks*. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 81-120.
- FLANAGAN F. J. (1976 a) - « 1972 compilation of data on U.S.G.S. standards » in: *Descriptions and analyses of eight new U.S.G.S. rock standards*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 840, 131-183.
- FLANAGAN F. J. (1976 b) - « G-1 et W-1 requiescant in pace! » in: *Description and analyses of eight U.S.G.S. rocks standard*. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 840, 189-192.
- FLEISCHER M. (1965) - *Summary of new data on rock samples G-1 and W-1, 1962-1965*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1263-1284.
- FLEISCHER M. (1969) - *U.S. Geological survey standards. I. Additional data on rocks G-1 and W-1, 1965-1967*. Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 65-79.
- FLEISCHER M., STEVENS R. E. (1962) - *Summary of new data on rock samples G-1 and W-1*. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 525-543.
- FORNASERI M. (1974) - *Lezioni di Geochimica*. Libreria eredi Virgilio Veschi, Roma.
- FRIEDMAN G. M. (1960) - *Chemical analysis of rocks with the petrographic microscope*. Amer. Mineral., 45, 69-78.

- GERLACH W. (1925) - *Zur Frage der richtigen Ausführung und Deuten der «quantitativen Spektralanalyse»*. Z. anorg. Chem., 142, 383-398.
- GOVINDARAJU K. (1973) - *New scheme of silicate analysis (16 major, minor and trace elements) based mainly on ion exchange dissolution and emission spectrometric methods*. Analysis, 2, 367-376.
- GOVINDARAJU K., DE LA ROCHE H. (1977) - *Rapport (1966-1976) sur les éléments en traces dans trois roches standards géochimiques du CRPG: Basalte BR et Granites GA et GH*. Geostandards Newsletter, 1, 67-100.
- GUARASCIO M. (1975) - *Valutazione dei giacimenti minerari: l'approccio geostatistico*. L'Industria Mineraria, 25, 3-14.
- GUASPARRI G., SABATINI G. (1970) - *Studio metodologico per l'analisi modale al contatore di punti: risultati di ricerche su rocce magmatiche della Sardegna centro-settentrionale*. Rend. Soc. Ital. Miner. Petr., 26, 147-178.
- GY P. (1953) - *Erreur commise dans le prélèvement d'un échantillon sur un lot de mineral*. Congrès des laveries des mines métalliques françaises, Paris, septembre 1953, Section A-2.
- HILLEBRAND W. F., LUNDELL G. E. F. (1929) - *Applied inorganic analysis*. John Wiley and Sons, Inc., New York.
- INGAMELLS C. O. (1974) - *Control of geochemical error through sampling and subsampling diagrams*. Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 1225-1237.
- INGAMELLS C. O., SWITZER P. (1973) - *A proposed sampling constant for use in geochemical analysis*. Talanta, 20, 547-568.
- KLEEMAN A. W. (1967) - *Sampling error in the chemical analysis of rocks*. J. Geol. Soc. Austr., 14 (1), 43-48.
- LAFFITTE P. (1954) - *Étude de la précision des analyses des roches*. Bull. Soc. Geol. Fr., 47, 723-745.
- LISTER B. (1978) - *The preparation of twenty ore standards, IGS 20-39. Preliminary work and assessment of analytical data*. Geostandards newsletter, 2, 157-186.
- MANETTI P., TURI A. (1969) - *L'analisi modale col contatore di punti come metodo di campionamento*. Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., Serie A, 76, 361-402.
- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1976) - *Ion exchange separation and atomic-absorption of fifteen major, minor and trace elements in silicates*. Talanta, 23, 879-882.
- ROUBAULT M. (1970) - *«Allocution d'ouverture» in: Dosage des éléments à l'état de traces dans les roches et les autres substances minérales naturelles*. Centre national de la recherche scientifique, Paris, 19-22.
- SANDELL E. B. (1959) - *Colorimetric determination of traces of metals*. Interscience Publ., Inc., New York.
- SCHLECHT W. G., STEVENS R. E. (1951) - *Results of chemical analysis of samples of granite and diabase*. U.S. Geol. Survey Bull., 980, 7-24.
- SHAPIRO L., BRANNOCK W. W. (1956) - *Rapid Analysis of silicate rocks*. U.S. Geol. Survey Bull., 1036-C.
- SHAW D. M. (1964) - *Interprétation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines*. Masson et Cie, Paris.
- STEELE T. W., WILSON A., GOUDVIS R., ELLIS P. J., RADFORD A. J. (1978) - *Report n. 1945. Analyses of the Nimroc reference samples for minor and trace elements*. National Institute for Metallurgy, Randburg (S.A.).
- STRELOW F. W. E., LIEBENBERG C. J., VICTOR A. H. (1974) - *Accurate determination of ten major and minor elements in silicate rocks based on separation by cation exchange chromatography on a single column*. Anal. Chem., 46, 1409-1414.
- VISMAN J. (1969) - *A general sampling theory*. Mat. res. stand., 9, 9-13.
- VISTELIUS A. B. (1970) - *Statistical model of silicate analysis and results of investigation of G-1 and W-1 samples*. Internat. Assoc. Math. Geology Jour., 2, 1-14.
- VISTELIUS A. B. (1971) - *Some lessons of the G-1 - W-1 investigation*. Intern. Assoc. Math. Geology Jour., 3, 323-326.
- WASHINGTON H. S. (1930) - *The chemical analysis of rocks*. IV ed., John Wiley and Sons, Inc., New York.