

L. LEONI (*), M. LEZZERINI (*), M. SAIITA (*)

CALCOLO COMPUTERIZZATO DELL'ANALISI MINERALOGICA QUANTITATIVA DI ROCCE E SEDIMENTI ARGILLOSI BASATO SULLA COMBINAZIONE DEI DATI CHIMICI E DIFFRATTOMETRICI

Riassunto - Viene proposto un programma di calcolo scritto in Microsoft *Visual Basic 6.0*, eseguibile sotto *Windows*, per la determinazione quantitativa dei principali minerali costituenti i sedimenti argillosi (quarzo, calcite, feldspati, caolinite, clorite e smectite). Il programma si basa sulla combinazione di dati mineralogici, qualitativi e semiquantitativi, e di dati chimici. Esso richiede: 1) identificazione mineralogica qualitativa e stima semiquantitativa dei principali componenti mineralogici attraverso i metodi classici della diffrattometria di polvere a raggi X sia nel campione globale (per i minerali non argillosi) sia in campioni orientati della frazione $< 4 \mu\text{m}$ (per i minerali argillosi); 2) analisi chimica dei componenti maggiori del campione globale; 3) determinazione di CO_2 e H_2O^+ (o determinazione di $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$ come perdita alla calcinazione); 4) conoscenza della composizione chimica delle fasi mineralogiche, fatta eccezione di quelle di illite, clorite e smectite che possono essere calcolate dal programma stesso. Il programma di calcolo proposto è stato provato su 10 miscele artificiali a composizione mineralogica e chimica note, costituite da quarzo \pm calcite \pm albite + caolinite + illite + clorite + smectite. Il programma, con una nota contenente le spiegazioni per l'uso, può essere scaricato direttamente dal sito <http://www.dst.unipi.it/min> del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa.

Parole chiave - Analisi mineralogica quantitativa, rocce e sedimenti argillosi, combinazione di dati diffrattometrici e chimici, bilancio chimico computerizzato.

Abstract - A computer program for quantitative mineralogical analysis of clayey sediments by combining XRF and XRD data. A Microsoft *Visual Basic 6.0* computer program for quantitative analysis of major mineral phases (quartz, calcite, feldspars, kaolinite, chlorite and smectite) in argillaceous sediments is proposed. The computer program, which can be processed by a normal PC under *Windows*, assesses the mineral phase concentrations by combining XRD initial data with bulk sample chemical composition. It requires: 1) qualitative identification and approximate semi-quantitative estimation of the mineral phases by classic X-ray powder diffraction methods either in bulk sample (for non-clay minerals) or in the oriented aggregates of the $< 4 \mu\text{m}$ fraction (for clay minerals); 2) chemical composition of the bulk sample for the major components; 3) CO_2 and H_2O^+ or $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^+$ (as loss on ignition) determination; 4) chemical composition of the major minerals, except for illite, chlorite and smectite whose composition, if unknown, can be taken into account by the program itself. The proposed program has been tested on 10 artificial mixtures of known mineralogical and chemical composition made up of quartz \pm calcite \pm albite + kaolinite + illite + chlorite + smectite. It may be downloaded together with an explanatory text, from the site: <http://www.dst.unipi.it/min> of the Department of Earth Science, University of Pisa.

Key words - Quantitative mineralogical analysis, clays and clayey sediments, combined X-ray diffraction and chemical data, chemical mass balance software.

INTRODUZIONE

L'analisi mineralogica quantitativa di rocce e sedimenti a prevalente componente argillosa rappresenta un problema piuttosto complesso. Anche la diffrattometria di polvere a raggi X, che normalmente è una delle metodologie più affidabile per la determinazione quantitativa dei minerali non argillosi, spesso non è in grado di risolvere i numerosi problemi connessi con l'analisi quantitativa dei fillosilicati delle argille (in seguito indicati anche come minerali argillosi), spesso caratterizzati da composizioni chimiche e gradi di cristallinità molto variabili, con conseguenti variazioni significative nelle intensità dei picchi di diffrazione caratteristici. Per superare questi problemi sono state proposte tecniche che utilizzano, per un certo minerale, l'intero spettro di diffrazione (Smith *et al.*, 1987; Batchelder & Cressey, 1998). Queste tecniche, come pure la tecnica di raffinamento Rietveld (Bish & Howard, 1988; Taylor, 1991), hanno incontrato non poche difficoltà in quanto le strutture dei minerali argillosi sono spesso troppo complesse per essere raffinate e modulate per analisi quantitative di routine. Utilizzando la diffrattometria di polvere a raggi X, un'ulteriore problema nella determinazione quantitativa dei minerali argillosi è rappresentato dalla preparazione dei campioni, in quanto le intensità dei riflessi basali, che sono quelli più diagnostici e intensi, risentono in modo significativo degli effetti di iso-orientazione. L'impiego del riflesso (060), relativamente libero da interferenze e sufficientemente intenso, come mostrato da Środoń *et al.* (2001), può ridurre significativamente questi effetti ma il suo impiego non può prescindere, in molti casi, dall'utilizzazione di campioni orientati della frazione $< 2 \mu\text{m}$, indispensabili per una completa identificazione dei minerali argillosi. La necessità di impiegare questi preparati, sia essiccati all'aria che trattati con glicole etilenico, ha fatto sì che molti ricercatori adottassero sempre più frequentemente la procedura che prevede la determinazione dei rapporti quantitativi dei fillosilicati delle argille proprio su questo tipo di preparati (Biscaye, 1964, 1965; Moore & Reynolds, 1997) e la determinazione dei minerali non argillosi sul campione globale attraverso i metodi classici (Klug & Alexander, 1974). Questa procedura, che consente di estendere, in molti casi, l'analisi anche ai fillosilicati a strati misti (Moore & Reynolds, 1997), non risolve tuttavia i problemi connessi con le variazioni delle intensità dei riflessi basali causate dalla

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, via S. Maria 53, 56126 Pisa, Italy.

diversa composizione chimica e dal diverso grado di cristallinità dei minerali fillosilicatici. Essa presenta, inoltre, l'inconveniente che i rapporti tra le concentrazioni di questi minerali, determinati sulla frazione < 2 μm (normalmente utilizzata per la preparazione dei campioni orientati), spesso non corrispondono a quelli del campione globale. Alcuni autori (Laviano, 1987), per ovviare a questo inconveniente, hanno proposto di effettuare determinazioni su preparati orientati di varie frazioni granulometriche e farne la media pesata. Questa procedura richiede molto tempo e male si adatta ad analisi di routine. L'uso della sola frazione < 4 μm può, tuttavia, in molti casi rappresentare un buon compromesso, evitando la preparazione di preparati orientati di più frazioni granulometriche (Leoni *et al.*, 1989). In questa frazione, infatti, le proporzioni dei fillosilicati si avvicinano abbastanza a quelle del campione globale e, al tempo stesso, essa consente la preparazione di preparati ben orientati. Nonostante i molteplici metodi utilizzati e gli effettivi miglioramenti ottenuti negli ultimi anni, è opinione generale che una combinazione appropriata dei dati diffrattometrici con i dati chimici possa rendere l'analisi mineralogica quantitativa più precisa ed accurata (Leoni *et al.*, 1989 e bibliografia citata). La validità e l'affidabilità di questa procedura è stata verificata con buoni risultati da Leoni *et al.* (1989) su miscele complesse contenenti fino a 7 fasi mineralogiche (quarzo, calcite, albite, caolinite, illite, clorite e smectite) in varie combinazioni e proporzioni. Il raffinamento delle concentrazioni diffrattometriche semi-quantitative mediante elaborazione dei dati chimici è stato eseguito da questi autori riadattando un programma di calcolo «MINUITS (D506)», in uso presso i fisici delle particelle. Il programma, scritto in FORTRAN IV, eseguiva la ricerca del minimo di una funzione (James & Roos, 1975) ed era in grado di trattare fino a 15 parametri. Con un calcolatore IBM 3090 il tempo macchina per l'affinamento delle concentrazioni di 7 componenti e della composizione chimica di 3 minerali argillosi (illite, clorite e smectite), non superava i 20 secondi. A parte questo programma (attualmente non più reperibile), programmi di calcolo dedicati all'analisi mineralogica quantitativa di rocce e sedimenti pelitici che combinano dati diffrattometrici e dati chimici sono molto scarsi. Alcuni di questi, o sono applicati a miscele molto semplici (due o tre componenti) oppure, quando applicati a miscele più complesse, quasi sempre presentano una descrizione molto sommaria sia dei programmi di calcolo che del loro uso. Facendo seguito alle richieste di molti ricercatori che operano nel campo delle argille (l'Associazione Italiana per lo Studio delle Argille - AISA, sezione italiana dell'Associazione Internazionale per lo Studio delle Argille - AIPEA, ha dedicato negli anni 2007 e 2008 ben due Scuole all'analisi mineralogica quantitativa dei sedimenti argillosi), abbiamo ritenuto utile scrivere e rendere disponibile un programma di calcolo che venisse incontro a queste richieste e, nel contempo, fosse eseguibile su di un normale personal computer. Il programma proposto è scritto in linguaggio Microsoft Visual Basic 6.0 ed è eseguibile sotto Windows. Esso, sebbene da un punto di vista operativo sia simile

al programma utilizzato da Leoni *et al.* (1989) richiede, con un normale PC, tempi-macchina significativamente più lunghi. Il programma è stato provato su 10 miscele artificiali preparate e analizzate da Leoni *et al.* (1989), contenenti da 5 a 7 minerali (quarzo \pm calcite, \pm albite + caolinite + illite + clorite + smectite diottaedrica), dei quali tre sono minerali argillosi (illite, clorite e smectite) a composizione variabile. Sebbene il programma proposto sia stato scritto e concepito per l'analisi mineralogica quantitativa dei sedimenti argillosi, esso può essere applicato a qualsiasi altro tipo di roccia o materiale cristallino.

ILLUSTRAZIONE DEL METODO

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

$$C_j = \sum w_i * a_{j,i} \quad (1)$$

dove C_j rappresenta la concentrazione del componente chimico j nel campione globale, w_i la frazione in peso della fase mineralogica i e $a_{j,i}$ la concentrazione del componente chimico j nella fase i .

Le incognite in questo sistema di equazioni sono rappresentate da w_i e in molti casi anche da $a_{j,i}$. Tenuto conto che tra i componenti chimici maggiori di una roccia possono essere utilizzati, normalmente, soltanto (H_2O^+), CO_2 , Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO e Fe_2O_3 (esprimibile anche come FeO), se la composizione di tutti i minerali è nota, le incognite sono rappresentate soltanto da w_i e il sistema risulta nella maggior parte dei casi determinato (numero delle fasi mineralogiche principali delle quali si vuole affinare la composizione uguale al numero dei componenti chimici C_j) o, in alcuni casi, addirittura sovra-determinato (numero delle fasi mineralogiche minore dei componenti chimici). Viceversa, quando la composizione dei minerali (o parte di essi) non è nota, il sistema può risultare ampiamente sotto-determinato (caratterizzato cioè da un numero di incognite superiore al numero dei componenti chimici). In questi casi, alle incognite w_i si aggiungono, infatti, anche quelle relative alla composizione chimica delle varie fasi (termini $a_{j,i}$). Va sottolineato che il sistema può presentarsi anche indeterminato per alcuni componenti mineralogici, ad esempio quando nello stesso campione sono presenti minerali aventi la medesima composizione chimica, come calcite e aragonite o quarzo e cristobalite e/o tridimite. In generale, l'affinamento delle concentrazioni attraverso i dati chimici è tanto più efficiente quanto più le fasi presenti nei campioni in studio risultano differenziate da un punto di vista chimico per uno o più componenti chimici tra quelli utilizzati nel raffinamento. Il componente (H_2O^+) è stato messo tra parentesi in quanto, per alcuni minerali argillosi il contenuto reale di questo componente chimico, è un parametro spesso mal determinabile e, quindi, affetto da molte incertezze. Il ricalcolo delle analisi su base anidra è preferibile, anche perché l'analisi chimica dei

minerali argillosi, quando disponibile, di solito viene eseguita con tecniche microanalitiche e il contenuto di H₂O non è determinabile con queste tecniche.

Il processo di affinamento delle composizioni mineralogiche quantitative e/o semiquantitative attraverso i dati chimici del campione globale, può essere eseguito minimizzando la funzione:

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

cioè la sommatoria dei quadrati degli scarti, o in alternativa minimizzando la funzione

$$\Sigma |(C_{j \text{ calc}} - C_{j \text{ oss}})| = \Delta_{\text{min}} \quad (3)$$

cioè la sommatoria dei valori assoluti degli scarti. In entrambe queste relazioni, $C_{j \text{ calc}}$ rappresenta la concentrazione del componente chimico j calcolata dalla (1) mentre $C_{j \text{ oss}}$ la concentrazione del componente chimico j determinata per via chimica. Quando il numero complessivo delle variabili è superiore al numero dei termini noti (C_j) (come normalmente accade quando le composizioni di alcuni minerali a composizione variabile non sono note) il processo di minimizzazione può fornire molte soluzioni possibili. Per ridurre il loro numero è necessario porre dei vincoli al sistema di calcolo. Questi vincoli riguardano:

1. La composizione dei minerali (termini $a_{j,i}$ della relazione 1) che, nel caso in cui essa non sia nota, può variare entro limiti definiti. Nel caso dei sedimenti a prevalente composizione argillosa, ad eccezione della caolinite, tutti i principali fillosilicati (illite, clorite e smectite) hanno composizioni variabili. Tra i minerali non fillosilicatici, il quarzo, la calcite e la dolomite (per citare quelli più frequenti) hanno composizioni pressoché stechiometriche. In prima approssimazione anche la composizione chimica del K-feldspato e, in molti casi, quella del plagioclasio (se è un termine ricco in Na e la sua compo-

sizione può essere approssimata a quella dell'albite) possono essere considerate stechiometriche.

2. Gli intervalli ($\Delta w_j * 100$) entro i quali far variare le concentrazioni iniziali da affinare. I valori di questi intervalli, di solito, vengono fissati sulla base degli errori che caratterizzano le stime semi-quantitative iniziali dei minerali dei quali si vuole affinare le concentrazioni. In questa nota, sono stati adottati come errori probabili quelli stimati da Leoni *et al.* (1989) sulla base di analisi effettuate in diffrattometria a raggi X su circa 17 miscele artificiali ottenute mescolando tra loro i componenti mineralogici più comuni dei sedimenti pelitici (Tab. 1).
3. La sommatoria delle concentrazioni dei principali componenti mineralogici che, in assenza di sostanze amorfe, deve essere compresa tra 99 e 100%; qualsiasi soluzione che non rientri entro questi valori viene scartata.

Il programma di calcolo proposto, rispetto a quello utilizzato da Leoni *et al.* (1989), minimizza la relazione (3) anziché la (2) e introduce un ulteriore vincolo che tiene conto della sommatoria degli errori analitici dei componenti chimici j . Il programma, infatti, considera come soluzioni possibili della relazione (3) non soltanto quella corrispondente al minimo assoluto Δ_{min} , ma anche tutte quelle caratterizzate da valori che soddisfano la seguente condizione

$$\Delta_{\text{min}} \leq \Delta \leq \Delta_{\text{max}} \quad (4)$$

dove Δ_{max} dipende dalla somma dei valori assoluti degli errori ($\Sigma |\eta_j|$) nella determinazione dei componenti chimici j utilizzati nell'affinamento (con $|\eta_j|$ espresso in unità percentuali). Ad esempio, nel caso che la composizione chimica del campione globale venga eseguita in fluorescenza a raggi X su pastiglie di polvere utilizzando la metodologia proposta da Franzini *et al.* (1975), il valore di Δ_{max} risulta in media pari a 2,5%, considerando come componenti chimici maggiori Na₂O

Tab. 1 - Errori medi sulle concentrazioni mineralogiche determinate in diffrattometria a raggi X (Leoni *et al.*, 1989) su 17 miscele artificiali. I dati si riferiscono ad alcuni tra i più comuni minerali presenti nei sedimenti pelitici.

	Intervallo di concentrazione (% in peso)	Concentrazione media (% in peso)	Numero di campioni	Errore medio ($\pm \epsilon$) (unità %)
Quarzo	15-60	25	16	3,0
Calcite	5-20	12	4	3,0
	20-60	30	6	5,0
Albite	5-15	12	4	2,5
Caolinite	5-15	9	6	4,0
	15-30	22	4	7,0
Illite	10-20	14	7	4,0
	25-30	26	3	7,0
Clorite	5-10	6	3	3,0
	10-30	24	7	7,0
Smectite	5-10	11	3	4,0
	15-30	25	7	6,0

($|\eta| = 0,2$), MgO ($|\eta| = 0,3$), Al₂O₃ ($|\eta| = 0,5$), SiO₂ ($|\eta| = 0,5$), K₂O ($|\eta| = 0,2$), CaO ($|\eta| = 0,2$), Fe₂O₃ ($|\eta| = 0,3$) (esprimibile anche come FeO). Al termine del processo di raffinamento, tutte le concentrazioni dei vari minerali, calcolate entro l'intervallo di variazione prefissato $\Delta w_i * 100$ e che soddisfano la (4), vengono considerate soluzioni possibili ed elaborate dal programma che fornisce, per ogni minerale, il valore medio pesato della concentrazione (ottenuto tenendo conto della frequenza con la quale una certa concentrazione viene selezionata), la deviazione standard (s) e il coefficiente di asimmetria (Rb1), parametri questi ultimi che consentono di valutare, entro l'intervallo $\pm \Delta w_i * 100$ selezionato, rispettivamente il grado di dispersione e il grado di asimmetria della distribuzione, rispetto al valore medio pesato della concentrazione. Il grado di asimmetria può essere ridotto traslando manualmente e opportunamente la finestra $\pm \Delta w_i * 100$ entro cui vengono fatte variare le concentrazioni iniziali e ripetendo l'affinamento fino ad ottenere per tutti i minerali valori di Rb1 prossimi a 0. Tenuto conto del fatto che per una distribuzione gaussiana Rb1 = 0, valori di Rb1 che si discostano di poco da 0 (normalmente di $\pm 0,15$) indicano che il valore medio pesato può considerarsi sostanzialmente coincidente con il valore statisticamente più probabile.

PROCEDURE DI CALCOLO, APPLICABILITÀ DEL METODO E RISULTATI

Il programma di calcolo proposto può essere scaricato direttamente dal sito <http://www.dst.unipi.it/min> del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa. Al programma è allegata una nota contenente le spiegazioni per l'uso. Di seguito vengono riportati i risultati ottenuti sulle 10 miscele più complesse tra quelle preparate ed analizzate da Leoni *et al.* (1989) insieme alle condizioni iniziali con le quali è stato eseguito l'affinamento.

Il bilancio chimico computerizzato è stato effettuato seguendo due distinte procedure:

1. facendo variare soltanto le concentrazioni iniziali e mantenendo fisse le composizioni reali di tutti i minerali (termini $a_{i,j}$ della relazione 1);
2. facendo variare sia le concentrazioni mineralogiche iniziali sia le composizioni di illite, clorite e smectite prendendo come base la formula cristallografica ideale semplificata di questi minerali riportata in Tabella 2. Le composizioni chimiche calcolate su questa base sono riportate in due database distinti. Esse possono essere visualizzate prima di mandare in esecuzione il programma e selezionate, tutte o in parte, durante il processo di raffinamento. Il primo database (composizioni ridotte) riporta la composizione di 36 illiti, 16 cloriti, 10 smectiti diottaedriche e tre smectiti triottaedriche, il secondo database (composizioni estese) la composizione di 124 illiti, 42 cloriti, 16 smectiti diottaedriche e 6 smectiti triottaedriche. Tutte le composizioni sono state calcolate esprimendo il ferro totale come FeO e trascurando per le smectiti, il catione d'interstrato (indicato con M⁺ in Tab. 2).

L'affinamento è stato condotto nei due casi esprimendo il ferro totale come FeO e ricalcolando le composizioni (dei minerali e delle miscele) su base anidra, non considerando cioè, tra i componenti chimici (C_j), per i motivi già esposti, il contenuto di (H₂O⁺). Inoltre, il contenuto di CaO è stato assegnato interamente alla calcite e il contenuto di Na₂O interamente all'albite, trascurando cioè le piccole quantità di questi componenti chimici legate ai fillosilicati. I risultati ottenuti attraverso le due diverse procedure sono riportati nelle Tabelle 3 e 4.

Affinamento delle concentrazioni mineralogiche mantenendo fisse le composizioni reali di tutti i minerali (caso 1)

Come sopra esposto, questo caso si presenta quando è nota la composizione chimica di tutte le fasi. Richiede tempi di esecuzioni brevi (al massimo qualche decina di secondi). I dati riportati in Tabella 3 sono stati ottenuti introducendo nel sistema di calcolo i seguenti vincoli, che sono anche quelli consigliati nei casi in cui siano note le composizioni di tutti i minerali.

1. Variazione delle concentrazioni iniziali tra $w_i * 100 \pm \epsilon_i$, dove $w_i * 100$ è la concentrazione (espressa in unità percentuali) stimata della fase mineralogica i e ϵ_i l'errore medio (anch'esso espresso in unità percentuali) con il quale tale fase viene determinata. Nel caso specifico, come concentrazioni iniziali di riferimento ($w_i * 100$) sono state prese quelle reali dei minerali delle miscele (Leoni *et al.*, 1989), non essendo disponibili le concentrazioni sperimentali determinate da questi autori, e come errori delle stime diffrattometriche (ϵ_i), i valori riportati Tabella 1.
2. Variazione delle concentrazioni nell'intervallo definito da $w_i * 100 \pm \epsilon_i$, di 1 (o 0,5) unità percentuali.
3. Valore massimo della somma degli scarti $\Delta_{\max} = 3$ unità percentuali.
4. Sommatoria delle concentrazioni uguale a 100.

Affinamento delle concentrazioni condotto variando sia le concentrazioni mineralogiche iniziali sia le composizioni di illite, clorite e smectite (caso 2)

In considerazione del numero elevato di variabili da affinare, questo affinamento richiede, con un normale PC, tempi di elaborazione lunghi, che, a seconda dei vincoli utilizzati, possono superare anche un'ora. Per ridurre i tempi di elaborazione si consiglia quindi di effettuare l'affinamento in due fasi successive, procedura che è stata seguita anche per calcolare i dati riportati in Tabella 3. Nella prima fase, l'affinamento può essere condotto nelle stesse condizioni precedenti (caso 1), ad eccezione del passo utilizzato per variare le concentrazioni nell'intervallo $w_i * 100 \pm \epsilon_i$ che, in questo caso, deve essere almeno di due, meglio se di tre unità percentuali. Per rappresentare le variazioni della composizione chimica di illite, clorite e smectite diottaedrica (nelle miscele utilizzate è presente questo tipo di smectite) è consigliabile, inoltre, utilizzare il database delle composizioni ridotte, contenente un numero significativamente minore di composizioni (36 illiti, 14 cloriti e 6 smectiti diottaedriche) rispetto al database delle composizioni estese. Utilizzando un passo di variazione delle concentrazioni iniziali pari a tre unità

Tab. 2 - Formule cristallografiche ideali semplificate di illite, clorite e smectite utilizzate per rappresentare le composizioni dei minerali reali nel programma di calcolo.

<p>Illite</p> $K_{1-x} (Al_{2-y-z} Mg_y Fe_z) [(Al_{1-x-y-z}) (Si_{3+x+y+z})] O_{10} (OH)_2$ <p>Fe espresso come Fe²⁺</p> <p>con $0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,6$</p> <p>variabili x, y e z</p>
<p>Clorite</p> $(Mg_{6-x-y} Fe_x Al_y) (Al_y Si_{4-y}) O_{10} (OH)_8$ <p>Fe espresso come Fe²⁺</p> <p>$0 \leq y \leq 2$; $0 \leq x \leq 6$</p> <p>variabili x e y</p>
<p>Smectite diottaedrica (serie beidellite/nontronite e montmorilloniti)</p> $(M^{+}_{0,33}) [Al_{2-x-y} Mg_x Fe_y] [Al_z (Si_{4-z})] O_{10} (OH)_2$ <p>Fe espresso come Fe²⁺</p> <p>$0 \leq z \leq 0,33$ sbilanciamento tetraedrico</p> <p>$0 \leq (x + y) \leq 0,33$ sbilanciamento ottaedrico (montmorilloniti)</p> <p>Fe espresso come Fe²⁺</p> <p>$M^+ = [z + (x + y)] = 0,33$ (carica totale d'interstrato)</p> <p>$0 \leq y \leq 0,33$</p> <p>variabili x e y</p>
<p>Smectite triottaedrica (saponiti)</p> $(M^{+}_{0,33}) (Mg_{3-y} Fe_y) [Al_{0,33} Si_{3,67}] O_{10} (OH)_2$ <p>$M^+ = 0,33$ (carica totale d'interstrato); Fe espresso come Fe²⁺</p> <p>$0 \leq y < 1,5$</p> <p>variabile y</p>

percentuali e il database delle composizioni ridotte, i tempi di elaborazione si riducono sensibilmente (circa 15 minuti). Ad esempio, facendo variare le concentrazioni dei minerali di 2 unità percentuali anziché di 3 unità, con il database delle composizioni ridotte, i tempi di elaborazione per le miscele utilizzate crescono sensibilmente (da 45 a 60 minuti), senza peraltro ottenere un significativo miglioramento del risultato finale. Alla fine di questa prima fase del processo di affinamento, il programma fornisce la concentrazione media pesata dei vari minerali (calcolata sulla base della frequenza con cui una certa concentrazione viene calcolata all'interno dell'intervallo $w_i \cdot 100 \pm \epsilon_i$) e la composizione chimica media pesata dei minerali a composizione variabile (calcolata sulla base della frequenza con cui una certa composizione viene selezionata). Nella seconda fase, l'affinamento viene completato nelle stesse condizioni e secondo le stesse modalità impiegate nel caso in cui sono note le composizioni chimiche di tutti i minerali, e cioè mantenendo fisse le composizioni chimiche medie pesate di illite, clorite e smectite ottenute dal precedente affinamento, e facendo variare le concentrazioni medie dei minerali, anch'esse ottenute dal precedente affinamento entro il solito intervallo $\pm \epsilon_i$.

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Come già anticipato, i risultati ottenuti dall'affinamento dei dati diffrattometrici con i dati chimici sulle 10

miscele sono illustrati nelle Tabelle 3 e 4. Nella Tabella 3 sono riportati i valori medi calcolati e la deviazione standard delle concentrazioni dei vari minerali calcolati dal programma di affinamento nel caso in cui tutte le composizioni chimiche dei minerali siano note (caso 1) e nel caso in cui le composizioni di illite, clorite e smectite diottaedrica non siano note (caso 2). Nella Tabella 4 sono riportati gli errori medi percentuali delle stime diffrattometriche, gli errori medi percentuali ottenuti dal raffinamento condotto utilizzando le composizioni reali dei minerali (caso 1) e gli errori medi ottenuti nel caso che le composizioni di illite, clorite e smectite non siano note (caso 2). Nel loro insieme, i dati riportati nelle Tabelle 3 e 4 sono confrontabili con quelli ottenuti da Leoni *et al.* (1989) e in molti casi migliori, soprattutto per quanto riguarda i minerali a composizione variabile (illite, clorite e smectite), anche se un confronto diretto e più puntuale con i risultati ottenuti da questi autori non è possibile. Infatti, nel lavoro originale di Leoni *et al.* (1989) le concentrazioni mineralogiche ottenute sulle singole miscele non sono riportate, mentre i valori medi degli scarti dei vari componenti mineralogici sono stati calcolati da questi autori su 17 miscele di cui 7 a mineralogia semplice (contenenti cioè solo due fasi mineralogiche a composizione nota ed una a composizione variabile). Per quanto concerne i dati riportati nelle Tabelle 3 e 4, va comunque sottolineato che essi sono stati ottenuti prendendo le concentrazioni reali delle miscele come riferimento per definire l'intervallo entro il quale far variare le concentrazioni iniziali.

Tab. 3 - Concentrazioni reali, concentrazioni ottenute inserendo nel programma di affinamento le composizioni reali di illite, clorite e smectite, e concentrazioni ottenute con le composizioni di illite, clorite e smectite calcolate attraverso il processo di affinamento.

Misc.	Quarzo	Calcite	Albite	Kaolinite	Illite	Clorite	Smectite
1	20 21 ± 2,0* 21 ± 3,0†	5 5 5	5 5 5	15 13 ± 3,5* 15 ± 3,0†	33 34 ± 4,0* 30 ± 2,0†	11 13 ± 2,5* 14 ± 2,0†	12 13 ± 3,0* 10 ± 2,5†
2	22 24 ± 2,5* 25 ± 2,5†	9 10 10	10 9 9	9 8 ± 2,5* 7 ± 1,5†	14 16 ± 3,0* 14 ± 2,5†	5 5 ± 1,5* 8 ± 2,0†	31 28 ± 3,5* 27 ± 2,5†
3	16 17 ± 2,0* 16 ± 2,0†	15 5 15	- - -	19 17 ± 4,0* 16 ± 2,5†	20 21 ± 4,0* 19 ± 2,5†	9 9 ± 2,5* 12 ± 2,0†	21 22 ± 4,0* 23 ± 3,5†
4	28 30 ± 2,5* 27 ± 2,5†	26 26 26	- - -	6 5 ± 2,0* 6 ± 2,0†	10 11 ± 3,0* 10 ± 2,0†	24 22 ± 3,0* 23 ± 4,0†	6 6 ± 1,5* 7 ± 2,0†
5	22 24 ± 2,5* 20 ± 2,5†	- - -	- - -	20 18 ± 3,0* 19 ± 3,0†	17 17 ± 2,5* 20 ± 3,0†	21 20 ± 3,0* 24 ± 3,5†	20 21 ± 2,5* 17 ± 3,0†
6	17 19 ± 2,5* 15 ± 2,0†	- - -	- - -	29 27 ± 3,5* 26 ± 3,5†	13 13 ± 3,0* 16 ± 2,5†	25 24 ± 3,0* 28 ± 2,5†	21 17 ± 3,0* 15 ± 3,5†
7	19 21 ± 3,0* 17 ± 2,0†	- - -	- - -	13 12 ± 2,5* 10 ± 2,0†	22 22 ± 3,5* 25 ± 3,5†	10 10 ± 2,5* 14 ± 2,5†	36 37 ± 4,5* 33 ± 3,0†
8	24 26 ± 2,5* 22 ± 2,5†	- - -	- - -	13 11 ± 2,5* 11 ± 2,5†	18 18 ± 3,5* 20 ± 3,0†	17 16 ± 4,0* 20 ± 3,0†	28 30 ± 4,5* 26 ± 4,5†
9	18 20 ± 2,5* 16 ± 2,0†	- - -	- - -	28 25 ± 4,0* 26 ± 3,0†	10 11 ± 2,5* 13 ± 2,5†	29 29 ± 4,0* 32 ± 2,5†	15 16 ± 3,0* 12 ± 2,5†
10	26 29 ± 2,5* 23 ± 2,5†	- - -	- - -	9 9 ± 2,5* 8 ± 2,0†	25 24 ± 2,5* 27 ± 3,0†	12 12 ± 2,0* 15 ± 3,0†	28 26 ± 4,0* 26 ± 4,0†

Concentrazioni reali (in grassetto); * = concentrazioni medie e relativa deviazione standard ottenute inserendo nel programma di calcolo le composizioni reali di illite, clorite e smectite (tempi di elaborazione pochi secondi); † = concentrazioni medie e relative deviazioni standard ottenute variando le composizioni di illite, clorite e smectite (tempi di elaborazione circa 15 minuti); - = fasi non presenti nelle miscele. Per quarzo, calcite, albite e kaolinite è stata utilizzata la composizione stechiometrica; i contenuti percentuali di CaO e Na₂O sono stati espressi rispettivamente come calcite e albite. Le concentrazioni sono approssimate ad una unità percentuale e la deviazione standard a mezza unità percentuale.

Cioè l'intervallo di variazione delle concentrazioni è stato fissato utilizzando, per ogni minerale, una finestra centrata sul valore reale della concentrazione e non sul valore sperimentale che, ovviamente, può collocarsi in un punto qualsiasi dell'intervallo selezionato.

Gli errori medi riportati in tabella si riferiscono, quindi, a dati ottenuti operando in condizioni ottimali. Pertanto, nel caso in cui il raffinamento delle concentrazioni venga effettuato utilizzando come dati iniziali di ingresso le concentrazioni determinate sperimentalmente, gli errori medi delle concentrazioni affinate potrebbero essere maggiori di quelli riportati in Tabella 4.

CONSIDERAZIONI FINALI

Il metodo di analisi mineralogica quantitativa basato sulla combinazione di dati chimici e diffrattometrici è sufficientemente affidabile e relativamente facile da usare, anche quando si disponga di strumenti di calcolo relativamente modesti. Esso fornisce dati quantitativi certamente più precisi ed accurati di quelli finora ottenibili per via esclusivamente diffrattometrica, confermando sostanzialmente quanto già evidenziato in precedenza da Leoni *et al.* (1989). L'applicazione di

questa procedura, ad eccezione di particolari casi, non è, tuttavia, quasi mai completamente automatica. Essa richiede, innanzitutto, una completa caratterizzazione qualitativa di tutti i minerali presenti nel campione e una buona conoscenza delle tecniche diffrattometriche a raggi X, in particolare di quelle impiegate nello studio delle argille. In rocce o sedimenti costituiti da un numero elevato di fasi, il risultato finale potrebbe essere fortemente influenzato dalla qualità delle stime diffrattometriche iniziali dei minerali principali (dalle quali dipendono gli intervalli, più o meno stretti, entro cui far variare le composizioni iniziali dei vari minerali) e dal numero di minerali argillosi a composizione variabile. Un inconveniente non eliminabile di un programma che utilizza la combinazione dei dati chimici con i dati quantitativi o semiquantitativi raccolti mediante la diffrattometria a raggi X è rappresentato dal fatto che, ovviamente, è impossibile affinare le concentrazioni di minerali che hanno composizioni chimiche identiche o molto simili. Inoltre, non possono essere affinate le concentrazioni dei minerali a strati misti, a meno che di questi non si conosca la composizione chimica. La variabilità composizionale di queste fasi è, infatti, in molti casi piuttosto difficile da rappresentare. Infine un altro inconveniente potrebbe essere rappresentato

Tab. 4 - Confronto fra gli errori medi sulle concentrazioni stimate in diffrazione di raggi X e gli errori medi sulle concentrazioni ottenute con il programma di affinamento proposto.

	n	Concentrazioni (% in peso)		Errori (unità percentuali)				
		Intervallo	Valore medio	a	b		c	
				ϵ	ϵ	$\Delta\epsilon$	ϵ	$\Delta\epsilon$
Quarzo	10	16-28	21	3	1,9	1-3	1,8	0-3
Calcite	4	4-26	14	4	0,3	0-1	0,3	0-1
Albite	2	5-10	8	2	0,5	0-1	0,5	0-1
Caolinite	10	6-29	16	4-7	1,6	0-3	1,7	0-3
Illite	10	10-33	18	4-7	0,7	0,2	2	0-3
Clorite	10	5-29	16	3-7	0,7	0-2	2,9	1-4
Smectite	10	6-36	21	4-7	1,6	0-4	2,8	1-6

n = numero di campioni; a = errori medi sulle concentrazioni ottenuti in diffrazione a raggi X da Leoni *et al.* (1989); b) ϵ e $\Delta\epsilon$ = errore medio ed errori minimo e massimo sulle concentrazioni ottenute dal raffinamento condotto con le composizioni reali di illite, clorite e smectite; c) ϵ e $\Delta\epsilon$ = errore medio ed errori minimo e massimo sulle concentrazioni ottenute dal raffinamento condotto facendo variare le composizioni di illite, clorite e smectite.

dalla presenza di sostanze amorfe. Infatti, la presenza di queste sostanze in quantità significative rende inapplicabile la procedura descritta, a meno che di tali sostanze non sia nota la quantità e la relativa composizione chimica.

BIBLIOGRAFIA

- Batchelder M., Cressey G., 1998. Rapid, accurate phase quantification of clay-bearing samples using a position-sensitive X-ray detector. *Clays and Clay Minerals* 46: 183-194.
- Biscaye P.E., 1964. Distinction between kaolinite and chlorite in recent sediments by X-ray diffraction. *Am. Mineral.* 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.
- Bish D.L., Howard S.A., 1988. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 21: 85-91.
- 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. It. Mineral. Petrol.* 31: 365-378.
- 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*.
- Klug H.P., Alexander L.E., 1974. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley & Sons, New York/London.
- Laviano R., 1987. Analisi mineralogica quantitativa di argille mediante diffrazione di raggi X. In: Procedure di analisi di materiali argillosi. *Collana di studi ambientali*, ENEA, pp. 215-234.
- Leoni L., Saitta M., Sartori F., 1989. Analisi mineralogica quantitativa di rocce e sedimenti pelitici mediante combinazione di dati diffrattometrici e dati chimici. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.* 43 (3): 743-756.
- Moore M.D., Reynolds R.C., 1997. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford & New York.
- Smith D.K., Johnson G.G., Sheible Jr. W., Wims A.M., Johnson J.L., Ullmann G., 1987. Quantitative X-ray powder diffraction method using the full diffraction pattern. *Powder Diffraction* 2: 73-77.
- Šrodoň J., Drits V.A., McCarty Douglas K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D., 2001. Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays and Clay Minerals* 49: 514-528.
- Taylor J.C., 1991. Computer programs for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction* 6: 2-9.

(ms. pres. il 31 dicembre 2008; ult. bozze il 10 aprile 2009)