

P. MARIANELLI, A. SBRANA (*)

RISULTATI DI MISURE DI STANDARD DI MINERALI E DI VETRI NATURALI IN MICROANALISI A DISPERSIONE DI ENERGIA

Riassunto - In questo lavoro sono riportati i risultati della messa a punto del sistema microanalitico SEM-EDS, Philips Edax XL30-DX4i, del Laboratorio di microscopia elettronica e microanalisi del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa. I fattori di correzione delle intensità degli elementi puri sono stati ottenuti per minerali e vetri silicatici per il programma di calcolo DX4i che non prevede l'impiego diretto di standard. Analisi ripetute di minerali silicatici e vetri naturali omogenei e certificati hanno consentito di valutare la stabilità del sistema analitico, l'accuratezza e la precisione delle analisi ottenibili. Il confronto dei risultati di questo laboratorio con le analisi degli stessi standard di riferimento effettuate da altri laboratori in microsonda elettronica evidenzia che i dati in SEM-EDS sono affidabili e che questo metodo può essere utilizzato per la determinazione di elementi maggiori con risultati comparabili a quelli ottenuti in microsonda elettronica.

Parole chiave - Microanalisi, spettroscopia a dispersione di energia (EDS)

Abstract - *EDS analysis on standard samples of minerals and glasses.* In this paper is reported the setting up of a EDS microanalytical system present at the laboratory of electron microscopy and microanalysis at the Dipartimento di Scienze della Terra of Pisa University. Pure element intensity factors for the standardless software DX4i, implemented on a Philips Edax XL30, has been derived for silicate minerals and glasses. Repeated analyses of standard samples of silicate minerals and natural glasses are performed in order to evaluate the stability of the analytical system, the accuracy and the precision of the analyses. The comparison between our EDS results and analyses on the same reference samples performed by other electron microprobe laboratories evidences that SEM-EDS data are reliable. This method allows the determination of major elements in minerals and glasses with precision and accuracy comparable with WDS analytical methods.

Key words - Microanalysis, energy dispersive spectroscopy (EDS)

INTRODUZIONE

Nel presente lavoro vengono presentati i risultati di analisi in spettrometria EDS su standard di minerali e vetri per la determinazione quantitativa degli elementi senza l'uso di standard di riferimento. È stato impiegato il sistema analitico Philips-Edax costituito da un microscopio elettronico a scansione equipaggiato con uno spettrometro EDS. Il sistema impiega il programma

analitico quantitativo EDAX DX4i basato sulla correzione ZAF per gli effetti di matrice. Il metodo deriva dal FRAME C che rappresenta l'implementazione su personal computer (Myklebust *et al.*, 1979) del metodo ZAF (Heinrich *et al.*, 1981). La procedura di correzione impiegata nel sistema microanalitico EDAX non prevede l'impiego diretto di standard di riferimento ed obbliga alla normalizzazione delle analisi ad un valore prefissato. L'intensità misurata dei picchi degli elementi di interesse viene corretta utilizzando un fattore di intensità dell'elemento puro (Krusemann, 1995). Questi fattori di intensità dipendono dalla matrice e quindi dal tipo di materiale analizzato.

In questo lavoro sono stati determinati sperimentalmente i fattori di intensità per matrici silicatiche, minerali e vetri naturali.

I dati raccolti hanno permesso di valutare l'accuratezza e la riproducibilità delle analisi effettuate nel laboratorio SEM-EDS del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa e di confrontare la metodologia analitica EDS (spettroscopia a dispersione di energia) e WDS (spettroscopia a dispersione di lunghezza d'onda) attraverso analisi effettuate con le due diverse metodiche sugli stessi standard di riferimento.

CONDIZIONI ANALITICHE

La strumentazione impiegata per la raccolta dei dati è costituita da un microscopio elettronico a scansione Philips XL30 controllato da calcolatore. Il microscopio elettronico è integrato con un sistema microanalitico a dispersione di energia EDAX DX4i che impiega un rivelatore allo stato solido Si(Li) ad alta risoluzione in grado di analizzare elementi dal B all'U. Le condizioni strumentali impiegate sono state scelte in funzione del materiale che comunemente viene analizzato dagli utenti del laboratorio. Sono state utilizzate una tensione di accelerazione di 20 kV, una corrente di fascio di 10^{-10} A, un ingrandimento medio di 500X, un tempo di raccolta effettivo di 100 sec, un diametro del fascio di ~500 nm ed una velocità di conteggio media di 2100 colpi al secondo. Il volume di interazione degli elettroni con il solido analizzato ha una caratteristica forma a pera e dimensioni comprese tra 2 e 5 μm , nelle condizioni strumentali indicate e per i materiali normalmente analizzati (Gold-

* Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa.

stein *et al.*, 1981). I vetri naturali sono stati analizzati con una finestra di scansione di $100 \mu\text{m}^2$ per attenuare l'effetto di diffusione degli elementi leggeri, in particolare Na, causato dal fascio elettronico.

Per ottenere dati affidabili dalla analisi a raggi X i picchi caratteristici debbono essere perfettamente corrispondenti alla loro energia teorica. Per ottenere questo viene eseguita la calibrazione del sistema rivelatore-analizzatore multicanale. La calibrazione si basa sulla raccolta dello spettro a raggi X di un campione costituito da due elementi le cui linee caratteristiche presentano elevate intensità. Viene utilizzato un preparato avente superficie lucida di Al-Cu metallici che consente la calibrazione delle righe caratteristiche nell'intervallo di energie più comunemente usato a scopi analitici. Un fattore importante per ottenere risultati riproducibili e di buona qualità è la separazione dello spettro continuo (fondo) dalla radiazione caratteristica. Le esperienze effettuate indicano che i migliori risultati si ottengono effettuando la sottrazione manuale della radiazione continua.

La procedura di analisi impiegata per la determinazione dei fattori di intensità degli elementi puri è la seguente:

- a) raccolta dello spettro dei minerali standard;
- b) identificazione dei picchi caratteristici degli elementi presenti;
- c) sottrazione della radiazione continua;
- d) deconvoluzione dei picchi caratteristici;
- e) calcolo dei fattori di intensità degli elementi puri per i minerali standard;
- f) creazione di tavole di fattori per matrici specifiche dai fattori ottenuti per gruppi di minerali standard o per singoli minerali;
- g) verifica dei risultati ottenuti su standard internazionali usati come incogniti.

La procedura utilizzata per le normali analisi di laboratorio è la stessa sino alla deconvoluzione dei picchi (d) ed è completata dalla trasformazione dello spettro raccolto in concentrazione in elementi.

RISULTATI OTTENUTI

Sono stati utilizzati gruppi di minerali a composizione ed omogeneità certificata forniti dalle società «SPI supplies» di Toronto, Canada e «Taylor Corporation», USA, e vetri naturali standard e scapolite con valori di composizione raccomandati in letteratura.

La calibrazione del sistema rivelatore e dell'analizzatore multicanale è stata effettuata per ogni seduta analitica, la sottrazione del fondo è stata effettuata con il metodo manuale.

Riproducibilità e precisione delle analisi

Il termine «precisione» viene usato per indicare quanto i risultati sperimentali di più misure, eseguite sullo stesso preparato, si accordano tra di loro, ed è indicativa della bontà di un dato in casi in cui non si conosca il «valore vero» di una misura, secondo la

definizione di Bevington (1968). In pratica la precisione, normalmente espressa come deviazione dal valore medio (deviazione standard o σ) deriva dalla stabilità e dalla risoluzione dello strumento. Essa dipende anche dalle intensità misurate e quindi varia con la concentrazione dei singoli elementi.

I valori della deviazione standard (σ) espressi come valori assoluti e valori relativi ottenuti per i vari minerali sono riportati in Tabella 1.

La verifica dell'esistenza di eventuali fluttuazioni dei risultati analitici nel tempo è stata ottenuta analizzando gli stessi standard per un periodo di circa 10 mesi. La fluttuazione dei dati è mostrata in Figura 1 dove vengono riportate le concentrazioni di alcuni ossidi in minerali rappresentativi. Le oscillazioni di composizione nel tempo sono minime (SD in Tab. 1) e possono essere considerate trascurabili. I risultati ottenuti forniscono quindi un quadro di estrema stabilità della strumentazione analitica impiegata.

I dati raccolti sui minerali di riferimento mostrano che la precisione analitica ottenibile in EDS, utilizzando la procedura descritta (in assenza cioè di errori sistematici derivati sia da una cattiva taratura dello strumento che da un cattivo uso della strumentazione da parte dell'operatore), è buona. In generale, per concentrazioni superiori al 15% in peso la deviazione standard relativa non supera lo 0.5%, per concentrazioni dell'ordine del 5% in peso la deviazione giunge all'1%, per concentrazioni dell'1% in peso si hanno deviazioni del 5%, mentre per concentrazioni intorno allo 0.5%, che si avvicinano al limite di detezione strumentale, queste si mantengono al di sotto del 20%.

Per alcuni elementi viene proposta l'equazione che consente la determinazione della deviazione assoluta dal valore medio in funzione della concentrazione dell'elemento. L'equazione è stata calcolata attraverso una regressione lineare ottenuta correlando i dati sperimentali relativi alle diverse concentrazioni degli ossidi. Le equazioni ottenute per vari elementi sono riportate nella Tabella 2. In Figura 2 viene mostrata graficamente la relazione ottenuta per il componente Al_2O_3 .

Accuratezza

Il termine accuratezza indica quanto una misura è vicina al suo valore reale, nel nostro caso di quanto è vicina al valore certificato. L'accuratezza si esprime come errore assoluto o relativo (differenza tra il valore osservato ed il valore certificato). I risultati ottenuti sono sintetizzati nella Tabella 3. In letteratura viene riportata una accuratezza media per i sistemi a dispersione di energia dell'ordine del 5% per tutti gli elementi (Krusemann, 1995); i risultati ottenuti appaiono particolarmente incoraggianti per l'impiego di questo metodo, infatti la accuratezza calcolata rispetto al valore medio risulta dell'ordine dell'1%, analoga a quella ottenuta in WDS. Fanno eccezione elementi contenuti in basse concentrazioni quali ad esempio Ca e K nell'albite e Ni nell'olivina (Tab. 3) che debbono essere considerati al limite di detezione. Errori superiori all'1% sono stati ottenuti per il

Tab. 1 - Concentrazione degli elementi in minerali e vetri analizzati in BDS.

	n	Na ₂ O	SD	SD%	MgO	SD	SD%	Al ₂ O ₃	SD	SD%	SiO ₂	SD	SD%	S	SD	SD%	P ₂ O ₅	SD	SD%	Cl	SD	SD%	
Olivina	20				50.69	0.13	0.25				41.19	0.13	0.30										
Ortose	23	0.95	0.04	4.24				16.75	0.10	0.63	65.13	0.12	0.18										
Diopside	25	0.40	0.07	17.93	17.55	0.10	0.57	0.66	0.06	9.10	55.17	0.16	0.29										
Albite	29	11.35	0.08	0.71				20.10	0.12	0.62	68.16	0.18	0.26										
Scapolite	10	14.48	0.07	0.46				28.93	0.15	0.53	33.64	0.09	0.27	3.38	0.03	0.80			5.18	0.09		1.73	
Alvin	15	2.83	0.05	1.90	8.69	0.14	1.57	16.73	0.08	0.49	49.73	0.33	0.67	0.09	0.02	22.22			0.32	0.03		10.30	
KB12	10	7.14	0.08	1.14				7.78	0.06	0.75	70.99	0.10	0.14						0.55	0.05		8.94	
CFA47	16	5.38	0.08	1.54	0.46	0.08	18.21	18.71	0.09	0.51	61.49	0.20	0.33				41.41						
Apatite	12											0.20	0.49										
	n	K ₂ O	SD	SD%	CaO	SD	SD%	TiO ₂	SD	SD%	MnO	SD	SD%	NiO	SD	SD%	FeO	SD	SD%	F	SD	SD%	
Olivina	20																						
Ortose	23	15.36	0.09	0.58													7.72	0.08	1.09				
Diopside	25				25.30	0.11	0.44										1.82	0.07	3.67				
Albite	29	0.22	0.05		0.17	0.04											0.92	0.07	7.70				
Scapolite	10	0.58	0.03	5.03	13.68	0.14	1.05										0.15	0.05	33.33				
Alvin	15	0.09	0.03	33.07	11.94	0.26	2.16	1.24	0.09	7.17	0.15	0.05	31.06				8.51	0.20	2.38				
KB12	10	4.34	0.03	0.69	0.34	0.06	17.65	0.34	0.06	17.48	0.34	0.03	8.44				8.42	0.11	1.31				
CFA47	16	7.94	0.10	1.26	1.87	0.06	3.21	0.54	0.10	17.84	0.25	0.05	21.27				2.81	0.07	2.49				
Apatite	12				54.93	0.24	0.43													3.66	0.27		7.29

Analisi in peso % normalizzate a 100. Tutto il Fe come FeO. Per ogni elemento sono riportati: la media delle concentrazioni in minerali e vetri ottenute in EDS presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa, la deviazione standard ($SD = 1\sigma$), e la deviazione relativa espressa come percentuale della deviazione standard rispetto al valore medio (SD%). n = numero di analisi mediate.

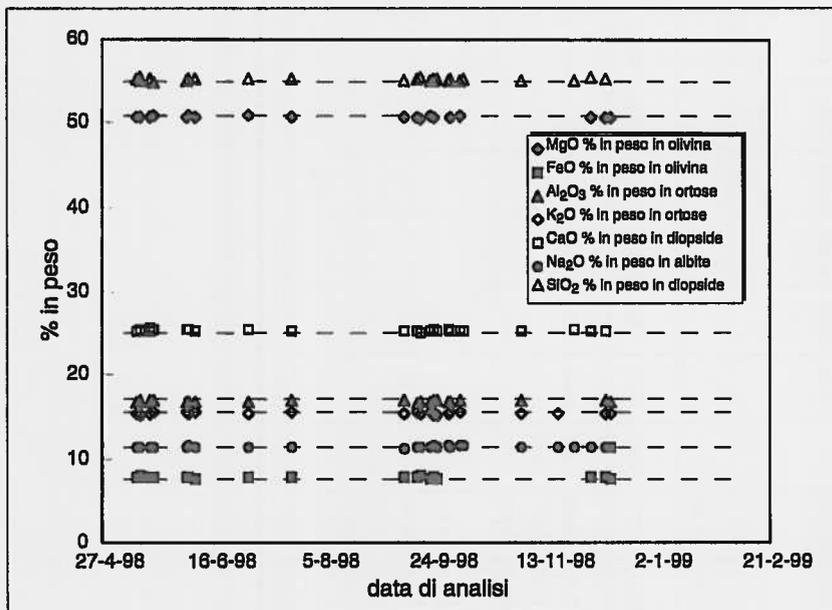


Fig. 1 - Nel diagramma sono riportate le concentrazioni di alcuni ossidi (% in peso) misurate in alcuni dei minerali standard in funzione della data di raccolta dello spettro. Le linee tratteggiate rappresentano le concentrazioni certificate dei vari ossidi.

Tab. 2 - Relazioni proposte per il calcolo della deviazione assoluta in funzione della concentrazione.

SD = 0.0009 MgO + 0.0844	R ² = 0.998	CFA47, Olivina, Diopside
SD = 0.0035 Al ₂ O ₃ + 0.0445	R ² = 0.891	KE12, CFA47, Ortose, Diopside, Albite
SD = 0.0025 SiO ₂ + 0.0167	R ² = 0.949	Olivina, Scapolite, Diopside, Albite
SD = 0.0034 K ₂ O + 0.0375	R ² = 0.890	CFA47, Ortose, Albite
SD = 0.0041 CaO + 0.0481	R ² = 0.856	Scapolite, Diopside, Albite, Apatite
SD = 0.0032 FeO + 0.0607	R ² = 0.794	Olivina, Ortose, Albite

SD = deviazione standard. Sulla colonna a destra sono elencati gli standard di riferimento dalle cui analisi sono state ottenute le equazioni per regressione lineare delle concentrazioni (% in peso) degli ossidi e le rispettive deviazioni (1σ). Per le analisi degli standard vedi Tabella 1.

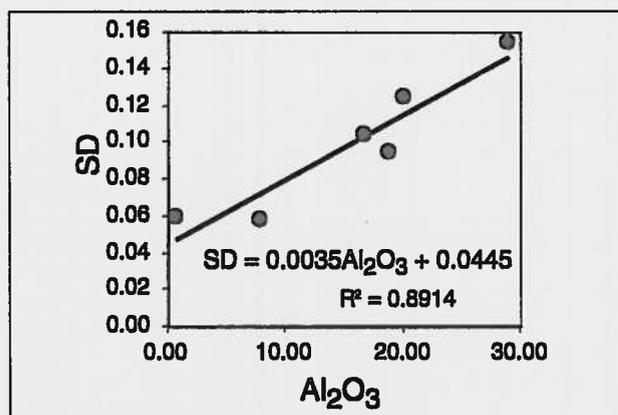


Fig. 2 - Nel diagramma sono riportate le concentrazioni di Al₂O₃ misurate in vari standard rispetto alle deviazioni (1σ). Ogni punto rappresenta il valore medio delle concentrazioni ottenute per analisi ripetute sullo stesso standard (dati da Tab. 1). L'equazione risulta dal calcolo della regressione lineare che meglio si adatta ai dati sperimentali. Per gli altri ossidi le equazioni ottenute sono riportate nella Tab. 2.

Fe presente negli standard di ortose e diopside e per l'Al. Questi errori, relativamente elevati, sono dovuti al fatto che per le analisi di routine viene impiegato un gruppo di fattori di correzione unico per tutti i minerali che può non rappresentare il «set» di valori più adatto per alcuni di essi. Tuttavia, i risultati possono essere ulteriormente migliorati ricavando sperimentalmente fattori di correzione opportuni per i singoli minerali o gruppi di minerali. In Tabella 3 sono riportati anche i risultati ottenuti per una cromite; nonostante i fattori di correzione utilizzati siano stati calibrati per matrici silicatiche si ottengono accuratissime accettabili anche per questo standard. Per concentrazioni basse l'accuratezza rimane buona anche se gli errori dovuti alla statistica di conteggio sono alti.

CONFRONTO TRA MICROANALISI EDS E WDS

In spettrometria EDS il limite di rivelabilità è dell'ordine dello 0.1% (Cavarretta, 1997). Nel sistema

Tab. 3 - Confronto tra analisi ottenute in EDS e composizioni certificate di minerali standard.

	OLIVINA				ORTOSE				DIOPSIDE			
	analisi EDS	valore certificato	errore assoluto	errore relativo	analisi EDS	valore certificato	errore assoluto	errore relativo	analisi EDS	valore certificato	errore assoluto	errore relativo
F					0.95	0.94	-0.01	-1.43	0.40	0.38	-0.02	-4.32
Na ₂ O									17.55	17.92	0.37	2.05
MgO	50.69	50.86	0.17	0.34	16.75	17.09	0.34	2.00	0.66	0.43	-0.23	-53.49
Al ₂ O ₃					65.13	64.83	-0.30	-0.46	55.17	55.13	-0.04	-0.08
SiO ₂	41.19	41.22	0.03	0.06								
P ₂ O ₅					15.36	15.44	0.08	0.54				
K ₂ O									25.30	25.26	-0.04	-0.17
CaO												
TiO ₂									0.92	0.89	-0.03	-2.97
FeO	7.72	7.63	-0.09	-1.15	1.82	1.69	-0.13	-7.62				
NiO	0.40	0.29	-0.11	-38.66								
Cr ₂ O ₃												
	ALBITE				APATITE				CROMITE			
	analisi EDS	valore certificato	errore assoluto	errore relativo	analisi EDS	valore certificato	errore assoluto	errore relativo	analisi EDS	valore certificato	errore assoluto	errore relativo
F					3.66	3.73	0.07	1.83				
Na ₂ O	11.35	11.46	0.11	0.97					16.82	17.34	0.52	3.00
MgO									23.70	24.02	0.32	1.35
Al ₂ O ₃	20.10	19.77	-0.33	-1.65								
SiO ₂	68.16	68.15	-0.01	-0.01	41.41	41.39	-0.02	-0.06				
P ₂ O ₅												
K ₂ O	0.22	0.23	0.01	2.85	54.93	54.88	-0.05	-0.08				
CaO	0.17	0.38	0.21	54.63								
TiO ₂												
FeO									13.18	12.78	-0.40	-3.13
NiO												
Cr ₂ O ₃									46.31	45.86	-0.45	-0.97

Analisi normalizzate a 100. Tutto il Fe come FeO. Per ogni minerale sono riportati: una media delle analisi ottenute in EDS presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa, la composizione certificata dalla ditta fornitrice dei minerali standard, l'errore assoluto espresso come differenza tra il valore medio delle concentrazioni misurate ed il valore certificato, l'errore relativo espresso come percentuale della deviazione delle concentrazioni misurate rispetto ai valori di riferimento.

WDS il limite di rivelabilità è dieci volte migliore rispetto all'EDS per tutti gli elementi (Goldstein *et al.*, 1981).

In questo lavoro come confronto tra EDS e WDS vengono presentate analisi di vetri naturali (a composizione K-trachitica, tholeiitica e pantelleritica) e della scapolite di Zabargad usati come standard interni di riferimento in vari laboratori (Centre Analyse Camparis, Université Paris VI; California Institute of Technology; Department of Geological Sciences, Brown University; Centro di Studio per la Mineralogenesi e la Geochimica Applicata, CNR, Firenze).

I risultati sono presentati in Tabella 4. La tabella evidenzia che i risultati ottenuti in EDS sono largamente confrontabili con quelli ottenuti in microsonda elettronica. Mediamente gli scostamenti per concentrazioni superiori allo 0.5 %, con rare eccezioni, sono inferiori all'1%.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

La microanalisi rappresenta uno degli strumenti più potenti nello studio della chimica dei minerali e dei vetri. Il vantaggio di questo metodo analitico risiede nella capacità di ottenere analisi quantitative di microvolumi e nella capacità di ottenere grandi quantità di dati analitici. L'integrazione tra microscopio elettronico e spettrometro EDS ha inoltre consentito di unire un'elevata qualità delle immagini dei preparati alla possibilità di ottenere analisi quantitative contemporaneamente all'osservazione del campione. I risultati presentati in questo lavoro forniscono una evidenza, oltre a quelle già esistenti nella letteratura specialistica, delle potenzialità analitiche insite nei sistemi microanalitici EDS impiegati in microscopi elettronici. La strumentazione impiegata ed il metodo analitico utilizzato consentono di ottenere un'ele-

Tab. 4 - Confronto tra analisi di minerali e vetri analizzati in EDS e dati di letteratura.

SCAPOLITE ZABARGAD							
	EDS	SD	Metrich (1985)				
	(10)						
Na ₂ O	14.48	0.07	14.77				
MgO	0.00	0.00	0.01				
Al ₂ O ₃	28.93	0.15	28.97				
SiO ₂	33.64	0.09	33.28				
P ₂ O ₅							
S	3.38	0.03	3.44				
Cl	5.18	0.09	5.20				
K ₂ O	0.58	0.03	0.56				
CaO	13.68	0.14	13.68				
TiO ₂	0.00	0.00	0.02				
MnO	0.00	0.00	0.00				
FeO _{tot}	0.15	0.05	0.07				
CFA 47							
	EDS	SD	Metrich e Clocchiatti (1989)	SD	Metrich (1985)	Vaggelli et al. (1999)	SD
	(16)						
Na ₂ O	5.38	0.08	5.40	0.12	5.48	5.34	0.21
MgO	0.46	0.08	0.42	0.02	0.43	0.42	0.02
Al ₂ O ₃	18.71	0.09	18.62	0.16	18.73	18.50	0.27
SiO ₂	61.49	0.20	61.94	0.33	62.16	62.14	0.51
P ₂ O ₅					0.00	0.00	
S	0.00	0.00	0.00		0.00	0.00	
Cl	0.55	0.05	0.49	0.01	0.00	0.52	0.03
K ₂ O	7.94	0.10	8.02	0.16	8.13	7.82	0.14
CaO	1.87	0.06	1.85	0.06	1.90	1.83	0.09
TiO ₂	0.54	0.10	0.42	0.05	0.44	0.42	0.04
MnO	0.25	0.05	0.18	0.18	0.00	0.20	0.06
FeO _{tot}	2.81	0.07	2.66	0.15	2.74	2.78	0.10
ALV 981 R 23							
	EDS	SD	Metrich e Clocchiatti (1989)	SD	Fine e Stolper (1986)	Vaggelli et al. (1999)	SD
	(15)						
Na ₂ O	2.83	0.05	2.90	0.04	3.07	2.84	0.11
MgO	8.69	0.14	8.72	0.11	8.57	8.72	0.19
Al ₂ O ₃	16.73	0.08	16.66	0.08	17.02	16.32	0.16
SiO ₂	49.73	0.33	49.75	0.19	50.01	49.98	0.40
P ₂ O ₅			0.07	0.05			
S	0.09	0.02	0.12	0.00	0.00	0.09	0.02
Cl							
K ₂ O	0.09	0.03	0.05	0.01	0.05	0.05	0.02
CaO	11.94	0.26	11.86	0.11	11.12	11.66	0.17
TiO ₂	1.24	0.09	1.28	0.05	1.26	1.24	0.05
MnO	0.15	0.05	0.14	0.06	0.15	0.19	0.06
FeO _{tot}	8.51	0.20	8.45	0.09	8.75	8.90	0.19
KE12							
	EDS	SD	Metrich e Rutherford (1992)	SD			
	(10)						
Na ₂ O	7.14	0.08	7.23	0.25			
MgO							
Al ₂ O ₃	7.78	0.06	7.82	0.03			
SiO ₂	70.99	0.10	70.83	0.22			
P ₂ O ₅							
S							
Cl	0.32	0.03	0.33	0.01			
K ₂ O	4.34	0.03	4.19	0.15			
CaO	0.34	0.06	0.35	0.01			
TiO ₂	0.34	0.06	0.28	0.02			
MnO	0.34	0.03	0.29	0.03			
FeO _{tot}	8.42	0.11	8.67	0.20			

Analisi in peso % normalizzate a 100. Per ogni standard sono riportati: la media delle analisi in EDS presso il Dipartimento di Scienze della Terra di Pisa (tra parentesi il numero di analisi mediate), la deviazione standard (SD = 1σ), e analisi in microsonda elettronica degli stessi standard di letteratura.

vata velocità di analisi con precisione ed accuratezza comparabili rispetto a quelle ottenute in microsonda elettronica relativamente agli elementi maggiori. I risultati ottenuti appaiono particolarmente interessanti perché i sistemi analitici SEM-EDS, a differenza dei sistemi WDS, hanno una diffusione più ampia nelle strutture di ricerca. I sistemi SEM-EDS possono essere utilizzati con risultati analoghi a quelli WDS per la determinazione degli elementi maggiori, sebbene questi ultimi consentano di raggiungere limiti di rilevabilità più alti (circa 40 ppm). Buoni risultati quantitativi sono stati ottenuti anche nella determinazione del contenuto in Cl nei vetri naturali, dello S nei vetri e nelle scapoliti, e del F nelle apatiti. La possibilità di estendere la determinazione microanalitica a questi elementi, attraverso il reperimento di standard specifici per ottenere gli opportuni fattori di correzione, aumenta notevolmente le potenzialità analitiche dei sistemi EDS.

I risultati ottenuti da questo studio denotano un notevole miglioramento dei risultati analitici rispetto al sistema SEM-EDS della generazione precedente che utilizzava il sistema microanalitico PV 9900 ed il software PVSUPQ i cui risultati sono riportati in Leoni *et al.* (1989). La determinazione sperimentale di fattori di correzione opportuni può consentire di affrontare con buoni risultati anche l'analisi di altri gruppi di minerali. I sistemi analitici SEM-EDS sono strumenti analitici estremamente versatili impiegati in settori molto differenziati di ricerca ed applicativi; questo lavoro dimostra inoltre che è possibile ottenere anche con questi strumenti analisi quantitative di buona qualità.

RINGRAZIAMENTI

Il lavoro è stato eseguito grazie ad una borsa di studio ed a fondi

di ricerca CNR-GNV. Si ringrazia il Prof. Leonardo Leoni per l'accurata revisione del manoscritto.

BIBLIOGRAFIA

- Cavarretta, G., 1997. Microanalisi WD-ED: confronto e integrazione. *Plinius*, 18: 225-236.
- Bevington, P.R., 1968. *Data reduction and error analysis for the physical sciences*. New York: 336.
- Fine, G. and Stolper, E., 1996. Dissolved carbon dioxide in basaltic glasses: concentrations and speciation. *Earth and Planetary Science Letters*, 76: 263-278.
- Goldstein, J.I., Newbury, D.E., Echlin, P., Joy, D.C., Fiori, C., and Lifshin, E., 1981. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. New York: 673.
- Heinrich, K.F.J., Newbury, D.E. and Myklebust, R.L., 1981. *Energy dispersive X-ray spectrometry*. Proc. Workshop on Energy dispersive X-ray spectrometry, Gaithersburg, 1979. NBS spec. publ. 604. U.S. Dept. of Commerce, Washington: 444.
- Krusemann, J.P., 1995. SEM-EDX microanalysis. Manual for the course. Philips Electron Optics, Eindhoven, Netherlands.
- Leoni, L., Sbrana A. e Tamponi, M., 1989. La microanalisi con il microscopio elettronico a scansione. Il sistema Edax PV 9900 ed il metodo SUPQ. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem., Serie A*, 96: 193-204.
- Metrich, N., 1985. Mécanismes d'évolution à l'origine des roches potassiques d'Italie centrale et méridionale. Exemples du Mt Somma Vesuve, des Champs Phlégréens et de l'île de Ventotène. Thèse Doctorat, Université d'Orsay. *Bull. PIRSPEV*, 110: 1-130.
- Metrich, N. and Clocchiatti, R., 1989. Melt inclusion investigation of the volatile behaviour in historic alkali basaltic magmas of Etna. *Bull. Volcanol.*, 51: 185-198.
- Metrich, N. and Rutherford, M., 1992. Experimental study of chlorine behavior in hydrous silicic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 607-616.
- Myklebust, R.L., Fiori, C.E. and Heinrich, K.F.J., 1979. FRAME C: A compact procedure for quantitative energy-dispersive X-ray analysis. NBS technical note 1106, U.S. Dept. of Commerce, Washington: 106.
- Vaggelli, G., Olmi, F. and Conticelli, S., 1999. Quantitative electron microprobe analysis of reference silicate mineral and glass samples. *Acta Vulcanologica*, in stampa.

(ms. pres. il 22 luglio 1997; ult. bozze l'11 settembre 1998)

