

M. SAITTA (*), M. MENICHINI (**), P. FULIGNATI (*)¹

ANALISI PER FLUORESCENZA-X DI CAMPIONI DI ROCCE CONTENENTI SOLFATI

Riassunto - In molte aree vulcaniche oltre ai prodotti dell'attività effusiva si rinvencono anche mineralizzazioni di vario tipo; fra queste particolarmente significative sono quelle legate alla emissione di fluidi fumarolici che conducono alla deposizione, fra gli altri, di zolfo nativo e solfati. I campioni di materiali raccolti in prossimità delle aree ad attività fumarolica spesso contengono quantità di composti dello zolfo non trascurabili o addirittura preponderanti. Per determinare il contenuto di zolfo (considerato come SO_3) in campioni contenenti zolfo prevalentemente come solfato/i, è stata ripresa una metodologia analitica per fluorescenza-X per la determinazione degli elementi maggiori nelle rocce, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice mediante la definizione di opportuni coefficienti K_{ij} , cui è stato aggiunto lo zolfo (come SO_3) come ulteriore elemento maggiore.

Parole chiave - Fluorescenza-X, solfati, effetti di matrice, coefficienti K_{ij} .

Abstract - *X-ray fluorescence analysis of rock samples containing sulphates*. In many volcanic areas various kind of ores may be found; particularly, rock samples collected near the areas characterized by fumarolic activity may contain sulphur and/or sulphur ores as major components. The aim of this report is to develop an X-ray fluorescence method to determine the sulphur contents (as SO_3) in samples containing sulphur prevalently as sulphates. To this purpose, an X-ray fluorescence methodology, previously worked out to determine major elements in mineral and rock samples and based on a full matrix effects correction by means the calculation of appropriate K_{ij} coefficients, has been utilized, to which the sulphur (as SO_3) has been added as further major element.

Key words - X-ray fluorescence, sulphates, matrix effects, K_{ij} coefficients.

INTRODUZIONE

Sull'isola di Vulcano sono presenti aree estese caratterizzate da alterazione idrotermale superficiale attiva e fossile. Attualmente le maggiori evidenze di attività idrotermale, tutte riconducibili alla circolazione attiva di fluidi fumarolici, corrispondono soprattutto all'area della caldera di «La Fossa» nella quale l'omonimo cratere attivo presenta le manifestazioni fumaroliche (campo fumarolico di alta temperatura ubicato nella porzione centro-nord del cratere) e idrotermali più importanti, seguito dalle zone circostanti il cono di lapilli del Faraglione e da Vul-

canello. Sulla base di dati mineralogici e geochemici il sistema idrotermale attivo a Vulcano viene considerato di tipo «high sulfidation» (Fulignati *et al.*, 1998), in accordo con la definizione proposta da Hedenquist (1987) per classificare una tipologia di giacimenti epitermali che presentano caratteristiche mineralogiche, geochemiche e di distribuzione delle facies di alterazione idrotermale del tutto simili a quelle rinvenute a Vulcano.

Il sistema idrotermale attivo di tipo «high sulfidation» che caratterizza il cono de «La Fossa» è strettamente collegato con la risalita di fluidi fumarolici ed in particolare dalla introduzione di gas acidi di origine prevalentemente magmatica come HCl, HF e SO_2 . Le facies di alterazione silicica «advanced argillic» ed «intermediate argillic» rinvenute a Vulcano riflettono infatti condizioni di pH molto bassi ed in generale una elevata attività dello ione solfato (Fulignati *et al.*, 1998).

Le facies di alterazione idrotermale identificate (la facies silicica ed advanced argillic) sono caratterizzate da contenuti molto elevati di zolfo. Le rocce originarie in queste facies risultano essere infatti spesso completamente sostituite da paragenesi ricche in solfati e nella facies silicica è presente anche zolfo nativo. Per quantificare correttamente il contenuto in zolfo di queste rocce si è reso necessario, di conseguenza, mettere a punto una metodologia per fluorescenza a raggi X che considerasse lo zolfo come elemento maggiore e non elemento in tracce. La messa a punto di tale metodologia assume particolare rilevanza, considerando che i sistemi idrotermali di tipo high-sulfidation attivi e fossili sono diffusi in varie parti del mondo (Hedenquist, 1955), e la loro caratterizzazione dal punto di vista mineralogico e geochemico negli ultimi anni sta rappresentando un importante argomento di ricerca per vari gruppi interessati al problema sia dal punto di vista vulcanologico che giacimentologico.

Per effettuare prove di riproducibilità nella preparazione dei campioni (vedere più avanti), sono stati raccolti tre campioni (Camp-1,2,3) dalle facies di alterazione advanced argillic e uno (Camp-4) dalla facies silicica.

I primi tre presentano una paragenesi di alterazione costituita prevalentemente da alunite con quantitativi minori di gesso. Nel quarto invece è presente silice amorfa e quantità molto scarse di alunite.

¹ (*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, Pisa.

(**) C.N.R. Centro per la Geologia Strutturale e Dinamica dell'Appennino, Via S. Maria 53, Pisa.

METODOLOGIA ANALITICA

La metodologia analitica presentata in questa nota e' la metodologia proposta da M. Franzini *et al.* (1975), estesa a campioni contenenti zolfo come elemento maggiore, nel caso in cui tale elemento sia presente prevalentemente sotto forma di solfato/i.

La metodologia prevede il calcolo della concentrazione C_i di un generico elemento i (calcolato come ossido) attraverso la relazione

$$C_i = I_i \cdot \sum_{j=1}^M K_{ij} \cdot C_j$$

dove i e C_i sono le concentrazioni degli elementi (dati come ossidi) costituenti il campione, M il numero degli elementi e K_{ij} i coefficienti che tengono conto degli effetti di matrice. I C_j vengono calcolati attraverso cicli di approssimazioni successive ognuno dei quali prevede un riporto a 100 delle concentrazioni. Per inserire lo zolfo nel calcolo sopra descritto, sono state calcolate due serie di coefficienti: i coefficienti K_{i,SO_3} (con $i = Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, S$) che correggono gli effetti di matrice da parte dello zolfo (dato come SO_3) nei confronti delle righe analitiche degli elementi maggiori (compreso lo zolfo) e i coefficienti $K_{S,j}$ (con $j = L.O.I., Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, K_2O, CaO, TiO_2, MnO, Fe_2O_3, SO_3$) che correggono gli effetti di matrice da parte degli elementi maggiori (dati come ossidi) nei confronti della riga analitica dello zolfo. Per gli altri elementi sono stati utilizzati i coefficienti messi a punto da M. Franzini *et al.* (1975).

PREPARAZIONE DEI CAMPIONI E CONDIZIONI STRUMENTALI

A causa della difficoltà di reperire un adeguato numero di standard adatti agli scopi prefissati sono stati preparati due gruppi di miscele artificiali. Il primo gruppo di campioni è stato realizzato utilizzando standard internazionali della serie N.I.M. più il SY-2 ai quali è stata aggiunta una quantità fissa di solfato sodico (due grammi di polvere più due grammi di solfato). Le sigle identificano i seguenti tipi di campioni: Ng-Na: granito NIM-G più solfato; Ns-Na: sienite NIM-S più solfato, Nl-Na: luyavrite NIM-L più solfato; Np-Na: pirossenite NIM-P più solfato, Nd-Na: dunite NIM-D più solfato; SY2-Na: sienite SY-2 più solfato.

Per il secondo gruppo di campioni sono state selezionate una riolite ed una scoria di composizione basaltica (i dati analitici di queste due rocce, ottenuti per fluorescenza-X, sono riportati in tabella 4). Con le polveri di queste rocce sono state preparate delle miscele artificiali mescolando una certa quantità di polvere con una uguale quantità di un solfato; queste miscele sono state preparate con cinque solfati. Per ciascun campione del secondo gruppo sono state preparate due pastiglie di polveri compresse dopo l'aggiunta di una quantità di alcool polivinilico pari

a circa lo 0,5% del peso della polvere. La preparazione in doppio ha lo scopo di valutare l'omogeneità delle miscele e quindi la riproducibilità del campione. Le sigle identificano i seguenti tipi di campioni: Ri-Na (Sc-Na): riolite (scoria) più solfato di sodio anidro; Ri-Mg (Sc-Mg): riolite (scoria) più solfato di magnesio 7-idrato; Ri-KAl (Sc-KAl): riolite (scoria) più solfato di potassio e alluminio 12-idrato, Ri-Ca (Sc-Ca): riolite (scoria) più solfato di calcio 2-idrato (gesso sintetico); Ri-Fe (Sc-Fe): riolite (scoria) più solfato di ferro. Le composizioni chimiche nominali di queste miscele sono riportate in tabella 4).

Prima di realizzare le miscele, ciascun solfato è stato macinato finemente; successivamente ciascuna miscela è stata omogeneizzata a secco per mezzo di un agitatore meccanico per quindici minuti ciascuna.

Le misure per lo zolfo sono state eseguite sotto le seguenti condizioni strumentali: Riga analitica: SK_α, Tubo a raggi-X: Rodio, kV × mA: 30 × 30, Cristallo analizzatore: P.E., Collimatore: Coarse, Rivelatore: Flow-counter, Discriminatore: inserito, Tempo di misura: 20s.

Per confrontare il grado di omogeneità delle miscele artificiali con quello di campioni incogniti prodotti con la macinazione in un mulino a palle, sono stati selezionati quattro campioni di rocce provenienti dall'isola di Vulcano e contenenti quantità variabili di solfati (prevalentemente alunite con quantitativi minori di gesso in Camp-1, Camp-2 e Camp-3 e alunite in scarsa quantità in Camp-4). Come per il secondo gruppo di miscele, dopo la macinatura nel mulino a palle, per ciascuno di questi campioni sono state preparate due pastiglie. In tutti i campioni preparati in doppio sono state misurate le intensità delle righe analitiche di silicio (che non è presente nei solfati) e zolfo (che è presente prevalentemente nei solfati). Per questi elementi è stata valutata la media relativa alle due pastiglie di ogni campione, lo scarto rispetto alla media e lo scarto percentuale. I valori così calcolati sono riportati in tabella 1). Dall'esame di questi dati sembra emergere che mentre per il silicio il grado di omogeneità dei campioni artificiali è sostanzialmente simile a quello dei campioni naturali (ad eccezione di Ri-Na che presenta uno scarto decisamente più alto), per lo zolfo il grado di omogeneità dei campioni naturali è leggermente superiore a quello dei campioni artificiali (omogeneizzati con un agitatore meccanico). Il motivo di questa discrepanza risiede probabilmente nel fatto che mentre il silicio è presente in vari tipi di minerali (silicati), lo zolfo si trova prevalentemente in un solo tipo di minerali (solfati) e quindi una eventuale disomogeneità delle polveri si riflette più sulla riga analitica dello zolfo che sulla riga del silicio. Un'altra causa potrebbe essere dovuta ad effetti granulometrici, cioè i solfati artificiali utilizzati nonostante la preventiva macinazione subita, potrebbero aver mantenuto una granulometria più grossolana dei solfati contenuti nei campioni naturali, in quanto, in questi ultimi, la presenza di altri componenti potrebbe aver favorito una frammentazione più fine.

DESCRIZIONE DELLE TABELLE

In tabella 1 sono riportati i dati relativi alle prove di omogeneità: la prima riga di ogni campione rappresenta la media delle intensità relative alle due pastiglie dei campioni in doppio, per silicio e zolfo. La seconda riga lo scarto rispetto alla media, la terza riga lo scarto percentuale. In tabella 2 sono riportati i coefficienti K_{ij} per il calcolo delle concentrazioni degli elementi presi in considerazione. I coefficienti riportati in caratteri normali sono quelli calcolati da M. Franzini *et al.* (1975), i coefficienti in grassetto sono quelli relativi allo zolfo (considerato come dodicesimo elemento maggiore). In tabella 3 sono riportati i valori delle intensità di fluorescenza-X degli elementi presi in considerazione. In tabella 4 sono riportati i dati analitici relativi ai campioni artificiali utilizzati. Le righe contrassegnate con l'apice «a» rappresentano i valori ottenuti sperimentalmente (per fluorescenza-X), quelle contrassegnate con l'apice «b» rappresentano i valori nominali. La tabella riporta anche i dati analitici, ottenuti anch'essi per fluorescenza-X, dei campioni puri di riolite e scoria basaltica utilizzati per il secondo gruppo di miscele. In tabella 5 sono riportate, per gli elementi più significativi, gli intervalli di composizione, il numero N di campioni per ciascun intervallo, le differenze medie percentuali (in valore assoluto) e% tra i valori determinati e quelli di riferimento.

PRECISIONE E ACCURATEZZA

La precisione dei valori di concentrazione ottenuti è riconducibile sostanzialmente alla statistica di conteggio che, per le intensità raccolte, risulta essere sempre al disotto dello 0,5% per elementi presenti in concentrazioni superiori allo 0,5%, ed alla preparazione del campione.

L'accuratezza dipende dai coefficienti K_{ij} , essa, complessivamente, può essere valutata confrontando i valori ottenuti sperimentalmente con quelli nominali. La tabella 5, precedentemente citata, fornisce un quadro riassuntivo di questi confronti.

CONCLUSIONI

Le differenze riscontrate (perlomeno nei casi più evidenti) possono essere attribuite sostanzialmente a due cause: una non perfetta omogeneità delle miscele utilizzate come standard e/o una granulometria dei solfati utilizzati per le miscele comparabile con lo «spessore infinito» relativo alle righe caratteristiche degli elementi contenuti nei solfati stessi (per lo zolfo lo spessore infinito per questi composti è circa 30 μ). In questo caso infatti gli effetti di matrice relativi, per esempio, alla riga analitica dello zolfo avverrebbero prevalentemente all'interno del granulo in cui si genera la radiazione caratteristica, mentre invece gli effetti di matrice vengono corretti supponendo che la radiazione caratteristica attraversi uno spessore di polvere di composizione uguale a quella

Tab. 1 - Prima riga: media delle intensità per il silicio e per lo zolfo. Seconda riga: scarto rispetto alla media. Terza riga: scarto percentuale rispetto alla media.

Miscele artificiali:	Si	S
Ri-Na	28372 3412 12,0	12867 266 2,1
Ri-Mg	29298 130 0,4	12006 586 4,9
Ri-KAl	32921 2031 6,2	9995 2162 21,6
Ri-Ca	28803 106 0,4	18364 640 3,5
Ri-Fe	28498 596 2,1	13307 1312 9,8
Sc-Na	19363 58 0,3	13001 348 2,7
Sc-Mg	18715 667 3,6	11716 783 6,7
Sc-KAl	19976 230 1,1	9313 602 6,5
Sc-Ca	17955 196 1,1	18861 16 0,1
Sc-Fe	15827 73 3,0	12823 777 6,1
Campioni naturali:	Si	S
Camp-1	27931 189 0,7	12786 161 1,3
Camp-2	22817 1710 7,5	25642 670 2,6
Camp-3	28456 284 1,0	5454 108 2,0
Camp-4	55597 4032 7,2	1409 85 6,0

complessiva del campione. In definitiva anche questo secondo effetto si manifesta come una forma di disomogeneità.

In base ai risultati ottenuti, possiamo concludere che i coefficienti K_{ij} , calcolati per lo zolfo considerato come elemento maggiore, possono essere utilizzati per l'analisi di campioni contenenti solfati con un sufficiente livello di attendibilità.

Tab. 2 - Valori dei coefficienti K_{ij} . In caratteri normali: presi da M. Franzini *et al.*. In grassetto: calcolati in questa nota.

	H ₂ O	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Na	0.0418	0.0434	0.0229	0.0273	0.0321	0.0242	0.0279	0.0300	0.0362	0.0414	0.0483	0.0383
Mg	0.3978	0.9406	0.2634	0.3063	0.3455	0.3993	0.4111	0.4480	0.7041	0.8125	0.8335	0.1175
Al	0.1601	0.3250	0.3400	0.1351	0.1473	0.1400	0.1498	0.1504	0.1898	0.2300	0.2811	0.1710
Si	0.4319	1.3266	1.3139	1.2128	0.4713	0.4055	0.5710	0.5619	0.7125	0.7378	0.7883	0.5637
P	0.0019	0.0042	0.0046	0.0049	0.0052	0.0016	0.0020	0.0023	0.0026	0.0038	0.0040	0.0026
K	0.0111	0.0300	0.0313	0.0411	0.0448	0.0410	0.0800	0.0320	0.0375	0.0295	0.0311	0.0533
Ca	0.0347	0.0809	0.0923	0.0915	0.1030	0.1117	0.3469	0.1080	0.1171	0.0951	0.1286	0.1224
Ti	0.0044	0.0106	0.0119	0.0132	0.0117	0.0161	0.0460	0.0451	0.0176	0.0115	0.0121	0.0175
Mn	0.0004	0.0009	0.0011	0.0012	0.0013	0.0014	0.0043	0.0045	0.0046	0.0011	0.0011	0.0017
Fe	0.0241	0.0627	0.0684	0.0730	0.0865	0.1523	0.2316	0.2847	0.2946	0.1557	0.1408	0.1043
S	0.2812	0.6375	0.7116	0.7716	0.8396	0.8788	0.3137	0.3432	0.4128	0.6117	0.6457	0.4544

Tab. 3 - Valori delle intensità di fluorescenza-X degli elementi presi in considerazione sui campioni artificiali (le misure sono rapportate ad uno standard esterno).

	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Ti	Mn	Fe	S
Ng-Na	1.8892	0.0633	0.3900	0.5645	0.0000	0.7830	0.3995	0.0294	0.1060	0.4357	0.3508
Ns-Na	1.6812	0.0712	0.5222	0.4591	0.1231	1.8997	0.3351	0.0114	0.0792	0.3721	0.3533
Nl-Na	2.1550	0.0722	0.4078	0.3282	0.0510	0.8525	0.5111	0.1474	2.3363	0.8070	0.3595
Np-Na	1.7177	0.2936	0.1641	0.2762	0.0030	0.2950	0.5350	0.0651	0.9070	0.9702	0.4045
Nd-Na	1.7152	0.4198	0.0799	0.1767	0.0000	0.2853	0.1299	0.0066	0.8191	1.3133	1.4155
SY2-Na	2.0904	0.0875	0.3750	0.4098	0.4474	0.7489	0.6935	0.0360	0.9705	0.6208	0.3648
Ri-Na	4.1295	0.0011	0.4496	0.6945	0.0175	0.6870	0.0417	0.0383	0.3188	0.1432	0.1677
	4.2876	0.0022	0.5906	0.8844	0.0175	0.7850	0.0464	0.0399	0.3402	0.1569	0.1609
Ri-Mg	0.7666	0.2262	0.5272	0.8189	0.0204	0.8104	0.0489	0.0416	0.3650	0.1692	0.1458
	0.7410	0.2541	0.5204	0.8116	0.0087	0.7991	0.0486	0.0397	0.3701	0.1695	0.1608
Ri-KAl	0.9522	0.0038	0.8236	0.9726	0.0175	1.3628	0.0502	0.0122	0.3713	0.1640	0.1000
	0.8137	0.0043	0.8353	0.8596	0.0058	1.1797	0.0456	0.0372	0.3454	0.1584	0.1552
Ri-Ca	0.6895	0.0029	0.5085	0.7985	0.0000	0.7681	0.9105	0.0334	0.3015	0.1351	0.2426
	0.7317	0.0029	0.5226	0.8044	0.0000	0.7633	0.8813	0.0331	0.2935	0.1343	0.2263
Ri-Fe	0.7057	0.0035	0.5199	0.8095	0.0058	0.7928	0.0493	0.0400	0.4238	0.9651	0.1532
	0.6521	0.0033	0.4918	0.7764	0.0146	0.7688	0.0491	0.0391	0.4220	0.9882	0.1867
Sc-Na	3.6698	0.1285	0.5644	0.5404	0.4019	0.3922	0.7462	0.3240	0.8608	0.7822	0.1705
	3.5520	0.1300	0.5585	0.5372	0.4135	0.3919	0.7557	0.3309	0.8567	0.7832	0.1616
Sc-Mg	0.4120	0.3178	0.5464	0.5393	0.4019	0.4181	0.7994	0.3476	0.9063	0.8366	0.1396
	0.3590	0.3558	0.4987	0.5022	0.3698	0.4047	0.7815	0.3419	0.9167	0.8350	0.1596
Sc-KAl	0.4297	0.1358	0.7625	0.5622	0.1252	0.9875	0.7832	0.3403	0.8781	0.8021	0.1112
	0.4209	0.1337	0.7600	0.5495	0.4048	1.0308	0.7679	0.3309	0.8527	0.7914	0.1266
Sc-Ca	0.3732	0.1139	0.5147	0.5050	0.3931	0.3847	1.6359	0.2786	0.7507	0.6847	0.2406
	0.3413	0.1100	0.4949	0.4942	0.3407	0.3856	1.6286	0.2752	0.7449	0.6848	0.2410
Sc-Fe	0.3148	0.1024	0.4504	0.4535	0.3553	0.3804	0.7437	0.3329	0.9069	1.4515	0.1538
	0.2878	0.0900	0.4133	0.4272	0.3436	0.3682	0.7230	0.3174	0.8971	1.4511	0.1736

Tab. 4 - Valori di concentrazione (a: valori di fluorescenza-X. b: valori nominali).

	P.C.	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	SO ₃
Riolite	0.80 ^{a)}	3.98	0.15	12.72	74.44	0.00	5.00	0.71	0.09	0.07	2.03	0.00
Scoria	1.13 ^{a)}	1.85	7.32	13.19	50.32	0.25	2.20	11.00	0.77	0.21	11.48	0.00
Ng-Na	12.12 ^{a)}	6.56	2.53	7.02	36.97	0.00	3.38	4.45	0.05	0.02	4.35	22.55
	12.12 ^{b)}	5.96	1.64	7.10	37.63	0.00	3.50	3.84	0.04	0.01	4.93	23.00
Ns-Na	11.85	5.81	2.87	9.36	31.03	0.05	8.68	4.22	0.02	0.01	4.03	22.07
	11.85	4.63	1.85	9.70	31.79	0.06	8.63	3.63	0.02	0.00	4.74	23.06
Nl-Na	13.00	8.15	3.26	8.32	24.51	0.02	3.76	6.07	0.26	0.42	8.92	23.31
	13.00	8.59	1.76	7.87	26.04	0.03	3.75	4.90	0.24	0.38	8.92	23.05
Np-Na	11.63	6.23	12.82	3.64	21.48	0.00	1.24	5.96	0.11	0.16	10.18	26.56
	11.63	4.56	14.13	3.18	25.20	0.01	1.08	4.70	0.10	0.11	10.21	23.15
Nd-Na	12.36	6.13	18.31	1.94	14.90	0.00	1.15	4.75	0.01	0.13	13.24	27.07
	12.36	4.49	23.23	1.25	19.33	0.00	1.02	3.41	0.01	0.11	12.34	23.07
Sy2-Na	12.16	7.44	3.68	7.15	28.46	0.17	3.19	7.83	0.06	0.17	6.78	22.90
	12.16	6.75	2.96	7.08	29.81	0.21	3.21	7.25	0.07	0.16	7.08	23.16
Ri-Na	0.60 ^{a)}	16.17	0.05	9.02	54.60	0.01	3.50	0.53	0.07	0.05	1.50	13.89
	0.60 ^{a)}	14.15	0.08	9.98	58.59	0.01	3.37	0.50	0.06	0.05	1.39	11.23
	0.60 ^{b)}	13.98	0.11	9.52	55.69	0.00	3.74	0.53	0.07	0.05	1.52	14.19
Ri-Mg	13.49	2.44	7.99	8.81	51.52	0.01	3.37	0.51	0.06	0.05	1.46	10.29
	13.49	2.32	8.83	8.56	50.31	0.00	3.27	0.50	0.06	0.05	1.44	11.16
	13.49	2.98	4.23	9.52	55.69	0.00	3.74	0.53	0.07	0.05	1.52	8.18
Ri-KAl	12.02	2.95	0.13	12.58	57.76	0.01	5.71	0.54	0.06	0.05	1.44	6.77
	12.02	2.60	0.15	13.17	52.76	0.00	6.39	0.51	0.06	0.05	1.44	10.85
	12.02	2.99	0.11	12.23	55.92	0.00	6.23	0.53	0.07	0.05	1.52	8.40
Ri-Ca	5.83	2.34	0.11	8.36	50.14	0.00	3.49	10.54	0.06	0.06	1.52	17.53
	5.83	2.51	0.11	8.67	50.95	0.00	3.50	10.29	0.06	0.05	1.53	16.50
	5.83	2.99	0.11	9.54	55.83	0.00	3.75	8.68	0.07	0.05	1.52	11.63
Ri-Fe	0.60	2.79	0.17	10.05	57.83	0.00	4.07	0.65	0.07	0.08	11.03	12.66
	0.60	2.59	0.16	9.53	55.59	0.01	3.95	0.65	0.07	0.08	11.32	15.46
	0.60	2.99	0.11	9.55	55.87	0.00	3.75	0.53	0.07	0.05	11.48	14.98
Sc-Na	0.85	12.57	5.30	10.81	40.22	0.17	1.60	7.98	0.55	0.15	8.40	11.40
	0.85	12.31	5.42	10.83	40.45	0.17	1.62	8.17	0.57	0.15	8.51	10.94
	0.85	12.30	5.49	10.12	37.74	0.19	1.65	8.25	0.58	0.16	8.61	14.09
Sc-Mg	13.58	1.28	11.95	9.76	36.07	0.16	1.54	7.84	0.54	0.15	8.31	8.82
	13.58	1.13	13.53	9.01	34.07	0.15	1.50	7.75	0.54	0.15	8.39	10.20
	13.58	1.39	9.57	10.13	37.80	0.19	1.65	8.26	0.58	0.16	8.62	8.08
Sc-KAl	12.19	1.39	5.37	13.47	38.31	0.17	3.94	8.53	0.59	0.15	8.65	7.24
	12.19	1.36	5.29	13.43	37.57	0.17	4.12	8.37	0.57	0.15	8.54	8.25
	12.29	1.39	5.50	12.81	37.80	0.19	4.12	8.26	0.58	0.16	8.62	8.40
Sc-Ca	6.06	1.25	1.72	9.19	34.15	0.16	1.57	17.86	0.55	0.15	8.65	15.69
	6.06	1.16	4.63	8.97	33.95	0.14	1.60	18.06	0.56	0.16	8.79	15.95
	6.06	1.39	5.50	10.13	37.80	0.19	1.65	16.37	0.58	0.16	8.62	11.57
Sc-Fe	0.85	1.31	5.50	10.01	37.09	0.18	1.87	9.96	0.68	0.20	20.06	12.29
	0.85	1.23	4.96	9.13	35.86	0.17	1.86	9.94	0.67	0.21	20.58	14.24
	0.85	1.39	5.49	10.13	37.77	0.19	1.65	8.26	0.58	0.16	18.58	14.98

Tab. 5 - Differenze medie % (in valore assoluto) tra i valori determinati e i valori di riferimento per gli otto elementi più significativi.

	Range (%)	N	e%
Na ₂ O	1 - 3	16	11
	3 - 15	10	14
MgO	1 - 6	14	32
	6-25	4	24
Al ₂ O ₃	1 - 3	2	34
	3 - 15	24	6
SiO ₂	20 - 60	26	6
K ₂ O	1 - 10	26	6
CaO	1 - 5	5	24
	5 - 20	13	10
Fe ₂ O ₃	1 - 5	10	6
	5 - 20	16	3
SO ₃	5 - 30	26	18

BIBLIOGRAFIA

Fulignati, P., Gioncada A., Sbrana, A., 1998. Geologic Model of the magmatic-hydrothermal system of Vulcano (Aeolian Islands, Italy). Mineral. Petrol., 62: 195-222.

Hedenquist, J.W., 1987. Mineralization associated with volcanic-related hydrothermal systems in the circum-Pacific basin. 4th Circum-Pacific Energy and Mineral Resources Conference, Singapore August 17-22, 1986. Transactions, pp. 513 -524.

Hedenquist, J.W., 1995. The ascent of magmatic fluid: discharge versus mineralization in: Magmas Fluids and Ore Deposits (J.F.H Thompson ed.). Mineralogical Association of Canada. Short Course Vol. 23: 263-289.

Franzini, M., Leoni, L., Saitta, M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. Soc.Italiana di Mineralogia e Petrografia - Rendiconti, 31, (2): 365-378.

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