

Rapporti tecnici

INGV

**Determinazione di alcuni elementi
in traccia in rocce silicatiche mediante
Fluorescenza ai raggi-X**

364



Direttore Responsabile

Silvia MATTONI

Editorial Board

Luigi CUCCI - Editor in Chief (INGV-RM1)

Raffaele AZZARO (INGV-CT)

Mario CASTELLANO (INGV-NA)

Viviana CASTELLI (INGV-BO)

Rosa Anna CORSARO (INGV-CT)

Mauro DI VITO (INGV-NA)

Marcello LIOTTA (INGV-PA)

Mario MATTIA (INGV-CT)

Milena MORETTI (INGV-CNT)

Nicola PAGLIUCA (INGV-RM1)

Umberto SCIACCA (INGV-RM2)

Alessandro SETTIMI (INGV-RM2)

Salvatore STRAMONDO (INGV-CNT)

Andrea TERTULLIANI (INGV-RM1)

Aldo WINKLER (INGV-RM2)

Segreteria di Redazione

Francesca Di Stefano - Referente

Rossella Celi

Tel. +39 06 51860068

redazionecen@ingv.it

in collaborazione con:

Barbara Angioni (RM1)

REGISTRAZIONE AL TRIBUNALE DI ROMA N.173 | 2014, 23 LUGLIO

© 2014 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Rappresentante legale: Carlo DOGLIONI

Sede: Via di Vigna Murata, 605 | Roma



Rapporti tecnici INGV

DETERMINAZIONE DI ALCUNI ELEMENTI IN TRACCIA IN ROCCE SILICATICHE MEDIANTE FLUORESCENZA AI RAGGI-X

Lucia Miraglia

INGV (Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, Sezione di Catania - Osservatorio Etneo)

364

Indice

Introduzione	7
1. La Fluorescenza ai raggi X applicata al monitoraggio	7
2. Procedure analitiche e Calibrazione	7
2.1. Preparazione del campione: il metodo della fusione	7
2.2. Calibrazione	7
3. Risultati	8
Bibliografia	11

Introduzione

In questo rapporto vengono riportati i risultati di laboratorio ottenuti per la determinazione di alcuni elementi in traccia (Ba, Ce, Cr, La, Nb, Nd, Ni, Rb, Sm, Sr, Th, V, Y, Yb, Zn, Zr), mediante l'analisi in fluorescenza ai raggi X, in campioni di standard e di rocce silicatiche. I campioni di standard internazionali, di standard interni e di rocce silicatiche sono stati preparati con la tecnica della fusione in perle. Gli errori inerenti la procedura analitica sono mediamente compresi tra il 5 e 10 %.

1. La Fluorescenza ai raggi X applicata al monitoraggio vulcanologico

La Fluorescenza a raggi X in dotazione all'Osservatorio Etneo dell'INGV - sezione di Catania è utilizzata principalmente per le analisi degli elementi maggiori dei prodotti dei vulcani attivi monitorati: Etna e Stromboli [Miraglia, 2013]. Per completare l'informazione sulla composizione dei prodotti campionati durante il monitoraggio necessita conoscere anche la concentrazione degli elementi in traccia, ovvero quegli elementi la cui concentrazione nella roccia è dell'ordine dei ppm. Negli ultimi anni si è ultimata la calibrazione di alcuni di questi elementi, per poter fornire la composizione di base della roccia totale, secondo la tempistica richiesta dall'attività di monitoraggio. Difatti, tale informazione consente di individuare le variazioni composizionali dei prodotti effusivi ed esplosivi delle eruzioni di Etna e Stromboli, al fine di interpretare le dinamiche del magma all'interno dei sistemi di alimentazione dei vulcani attivi siciliani e le relazioni esistenti tra processi magmatici e meccanismi eruttivi.

2. Procedure analitiche e Calibrazione

La spettrometria ai raggi X di fluorescenza (XRF) è un metodo di confronto tra i campioni da esaminare e quelli standard, è quindi evidente che i migliori risultati si ottengono quando i secondi sono quanto più possibile simili ai primi, sia dal punto di vista della composizione che di altre caratteristiche chimico-fisiche [Miraglia, 2013]. Pertanto gli standard e i campioni da analizzare sono stati preparati nello stesso modo. Inoltre, gli standard sia interni sia internazionali sono stati scelti sulla base della concentrazione degli elementi da analizzare, cercando di coprire un ampio range composizionale (tabella 1) e, soprattutto, che comprendesse concentrazioni confrontabili con quelle dei campioni da noi studiati durante il monitoraggio.

A tale scopo, sono stati utilizzati come standard interni campioni di roccia dell'Etna e dello Stromboli, la cui composizione era nota, in quanto analizzati in laboratori esterni e con la tecnica analitica della spettrometria plasma-massa (ICP-Ms).

Sono stati utilizzati 15 standard internazionali e 10 standard interni, a composizione nota.

2.1. Preparazione del campione

Scelti i campioni, si è proceduto con la loro preparazione, seguendo il metodo della fusione in perle. La scelta del programma di fusione, delle quantità di campione e del fondente sono le stesse utilizzate per la determinazione degli elementi maggiori [Miraglia, 2012]. La difficoltà di utilizzare la stessa perla per l'analisi dei maggiori e delle tracce, nasce dal fatto che gli elementi in traccia, rispetto a quelli maggiori, sono meno concentrati e, quindi, se la quantità di campione all'interno della perla non fosse sufficiente si potrebbe rischiare di non riuscire a rilevarli durante l'analisi.

Dopo diversi test, si è riusciti ad ottenere un rapporto campione-fondente che consentisse l'analisi completa (maggiori e tracce) della roccia. Le perle sono state ottenute fondendo una miscela di campione e fondente (di-Litio Tetraborato) con un rapporto 1:6 su 12 g di peso totale, con aggiunta di 4 gocce di Ioduro d'Ammonio, come agente secco [Miraglia, 2012].

2.2. Calibrazione

La base della spettrometria quantitativa per fluorescenza ai raggi X consiste nell'individuare un certo elemento, in una miscela di elementi, misurare l'intensità di una delle sue righe caratteristiche ed impiegare questa intensità per valutare la concentrazione di tale elemento. Una fase importante ed essenziale è la scelta dei parametri di base quali angoli, background, cristalli, ecc. [Miraglia, 2013]. Solo dopo averli scelti si può procedere con l'analisi dei campioni di standard selezionati.

Analizzando un certo numero di standard di riferimento, è possibile costruire una curva di calibrazione nella quale viene messa in relazione l'intensità del picco con la sua concentrazione [Miraglia, 2013]. Per ogni singola retta saranno calcolati dei coefficienti che ci permettono di valutare la bontà della stessa. I suddetti coefficiente sono *accuracy* e il *correct factor*, il primo deve essere un numero molto piccolo, più piccolo è migliore sarà la calibrazione, il secondo deve essere quanto più prossimo al valore 1.

3. Risultati

Una volta ottenute le rette di calibrazione, si può procedere con le analisi quantitative dei campioni sconosciuti e, quindi, alla valutazione della bontà della calibrazione attraverso l'accuratezza dei risultati ottenuti. A tale scopo, inizialmente si è proceduto con l'analisi di campioni a composizione nota analizzati nei laboratori del Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) Centre National de la Recherche scientifique, Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CNRS-CRPG) mediante lo spettrometro di massa (ICP-Ms).

Per ogni misura è stato calcolato l'errore relativo (ovvero il rapporto tra la deviazione standard e la media delle misure effettuate) che consente velocemente di valutare la tollerabilità del dato confrontandolo direttamente con la grandezza misurata. L'errore relativo viene comunemente riportato in percentuale (errore relativo percentuale *E_{rep}*).

I dati ottenuti mediante le analisi XRF sono stati confrontati con i dati ottenuti con ICP-Ms e riportati nelle tabelle 1a, 1b e 2.

Come è possibile notare i valori delle concentrazioni degli elementi analizzati con XRF associati agli *E_{re}*, ricadono nell'intervallo dell'incertezza analitica dei dati ottenuti con la tecnica ICP-Ms.

Campione	CSE260114			CSE231113D			VOR FEB-MAR 13			CSE150500A			071106			CSE270906								
	ppm	Ref	Ere	XRF	Ere	Ref	Ere	XRF	Ere	Ref	Ere	XRF	Ere	Ref	Ere	XRF	Ere	Ref	Ere	XRF	Ere			
Ba	585	29	583	29	599	30	600	30	647	32	680	34	562	28	572	29	677	34	668	33	621	31	640	32
Ce	101	5	100	5	105	5	103	5	106	5	107	5	97.6	5	95.8	5	117	6	112	6	108	5	105	5
Cr	41.2	4.1	50.2	5.0	33.5	3.4	44.0	4.4	18.5	1.9	19.3	1.9	44.6	4.5	53.6	5.4	22.9	2.3	22.5	2.3	24.9	2.5	26.9	2.7
La	52.0	2.6	50.6	2.5	53.7	2.7	50.7	2.5	55.7	2.8	54.6	2.7	49.8	2.5	48.0	2.4	61.6	3.1	57.2	2.9	56.0	2.8	54.1	2.7
Nb	39.7	2.0	38.4	1.9	40.7	2.0	38.3	1.9	45.0	2.3	44.4	2.2	35.6	1.8	36.7	1.8	46.1	2.3	46.8	2.3	41.1	2.1	42.9	2.1
Nd	44.9	2.2	43.4	2.2	46.1	2.3	44.2	2.2	45.6	2.3	46.1	2.3	44.1	2.2	40.4	2.0	50.2	2.5	48.5	2.4	47.5	2.4	45.4	2.3
Ni	32.9	8.2	37.8	3.8	31.0	7.7	31.9	3.2	19.8	5.0	24.9	2.5	33.4	8.3	47.0	4.7	23.1	5.8	33.4	3.3	20.5	5.1	22.9	2.3
Rb	46.5	2.3	45.2	2.3	48.0	2.4	46.7	2.3	45.3	2.3	48.9	2.4	46.5	2.3	47.8	2.4	46.6	2.3	51.2	2.6	44.7	2.2	49.8	2.5
Sm	8.92	0.45	8.82	0.44	8.95	0.45	9.06	0.45	8.69	0.43	9.37	0.47	8.69	0.43	8.25	0.41	9.40	0.47	9.83	0.49	9.11	0.46	9.20	0.46
Sr	1172	59	1161	58	1216	61	1172	59	1202	60	1204	60	1089	54	1142	57	1127	56	1228	61	1098	55	1225	61
Th	7.11	0.71	7.44	0.74	7.45	0.75	7.84	0.78	7.84	0.78	8.59	0.86	6.50	0.65	7.55	0.76	8.77	0.88	9.05	0.91	8.08	0.81	8.66	0.87
V	304	15	305	15	301	15	297	15	280	14	284	14	313	16	313	16	278	14	285	14	256	13	289	14
Y	26.3	1.3	26.4	1.3	26.7	1.3	25.8	1.3	25.6	1.3	26.2	1.3	25.6	1.3	25.7	1.3	26.6	1.3	27.9	1.4	24.9	1.2	26.8	1.3
Yb	2.10	0.10	2.19	0.11	2.16	0.11	2.13	0.11	2.05	0.10	2.15	0.11	2.12	0.11	2.17	0.11	2.26	0.11	2.29	0.11	2.15	0.11	2.24	0.11
Zn	110	11	110	5	116	12	109	5	122	12	110	5	104	10	105	5	110	11	111	6	102	10	108	5
Zr	199	16	199	10	204	16	200	10	214	17	214	11	189	15	188	9	213	17	223	11	193	15	209	10

Tabella 1a. Confronto tra **Ref** concentrazioni degli elementi in traccia analizzati con ICP-Ms e gli stessi analizzati mediante XRF. **Ref.** Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG); **Ere** errore relativo.

ppm	Campione CSE040907L			STR180307			STR150307D			STR050403E			STR050403F			STR050711C			
	Ref	Ere	XRF	Ref	Ere	XRF	Ref	Ere	XRF	Ref	Ere	XRF	Ref	Ere	XRF	Ref	Ere	XRF	
Ba	586	29	595	30	47	924	46	825	41	838	42	824	41	832	42	760	38	817	41
Ce	101	5	101	5	4.5	90.5	4.5	79.7	4.0	82.4	4.1	82.0	4.1	83.7	4.2	73.2	3.7	81.2	4.1
Cr	53.3	2.7	48.9	4.9	2.7	46.5	4.7	51.1	2.6	55.0	5.5	45.7	4.6	33.1	3.3	51.3	2.6	48.2	4.8
La	53.1	2.7	50.4	2.5	2.3	45.3	2.3	39.4	2.0	38.9	1.9	40.8	2.0	40.0	2.0	36.7	1.8	38.0	1.9
Nb	39.4	2.0	39.6	2.0	0.9	17.6	0.9	14.9	0.7	13.6	0.7	14.0	0.7	13.7	0.7	14.0	0.7	13.2	0.7
Nd	43.8	2.2	43.3	2.2	2.1	40.6	2.0	37.3	1.9	37.0	1.9	37.7	1.8	37.9	1.9	35.7	1.8	36.7	1.8
Ni	30.9	7.7	29.0	2.9	11.2	42.6	4.3	45.9	11.5	51.5	5.1	49.4	4.9	40.0	4.0	44.4	11.1	44.1	4.4
Rb	43.0	2.2	46.6	2.3	3.4	66.2	3.3	55.1	2.8	54.4	2.7	56.1	2.8	54.1	2.7	51.1	2.6	51.8	2.6
Sm	8.55	0.43	8.85	0.44	0.41	8.33	0.42	7.49	0.37	7.61	0.38	7.73	0.39	7.86	0.39	7.20	0.36	7.61	0.38
Sr	1087	54	1181	59	36	728	36	685	34	725	36	740	37	733	37	679	34	705	35
Th	7.13	0.71	7.84	0.78	0.7	13.8	1.4	11.8	0.6	11.1	1.1	11.3	1.1	11.2	1.1	10.8	0.5	10.6	1.1
V	294	15	301	15	13	256	13	261	13	256	13	271	14	259	13	258	13	265	13
Y	24.8	1.2	26.1	1.3	1.3	25.7	1.3	23.7	1.2	23.6	1.2	24.6	1.2	23.8	1.2	23.4	1.2	23.8	1.2
Yb	2.05	0.10	2.19	0.11	0.12	2.21	0.11	2.13	0.11	2.09	0.10	2.11	0.11	2.08	0.10	2.04	0.10	2.09	0.10
Zn	103	10	106	5	7.9	75.9	3.8	73.0	7.3	76.8	3.8	77.9	3.9	79.1	4.0	76.8	7.7	78.2	3.9
Zr	191	15	198	10	13	151	8	138	11	137	7	143	7	137	7	130	10	133	7

Tabella 1b. Confronto tra **Ref** concentrazioni degli elementi in traccia analizzati con ICP-Ms e gli stessi analizzati mediante XRF. **Ref.** Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM) - Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG); **Ere** errore relativo.

Nella tabella 2 sono stati riassunti i valori di *Erep* per gli intervalli composizionali di tutti gli elementi analizzati. In generale, gli *Erep* ottenuti dalle analisi effettuate nei due laboratori sono confrontabili per la maggior parte degli elementi. Nella stessa tabella sono stati evidenziati gli elementi per i quali gli *Erep* differiscono per i due laboratori.

In conclusione, le analisi XRF eseguite nei laboratori dell'INGV-OE risultano, negli intervalli di concentrazione considerati, accurate e con una precisione <5% per Ba, Ce, La, Nb, Nd, Rb, Sm, Sr, V, Y, Yb, Zn e Zr, e <10% per Cr, Ni e Th.

	Intervallo Composizional (ppm)	ICP-Ms (SARM-CRPG)	XRF (INGV-OE)
Ba	500-1000	<5%	<5%
Ce	70-120	<5%	<5%
Cr	10-60	5-10%	<10%
La	30-60	<5%	<5%
Nb	10-60	<5%	<5%
Nd	30-60	<5%	<5%
Ni	10-50	>25%	<10%
Rb	30-70	<5%	<5%
Sm	7-10	<5%	<5%
Sr	600-1300	<5%	<5%
Th	5-15	5-10%	<10%
V	200-350	<5%	<5%
Y	20-30	<5%	<5%
Yb	1-3	<5%	<5%
Zn	70-120	<10%	<5%
Zr	100-250	<8%	<5%

Tabella 2. Confronto tra gli *Erep* degli elementi calibrati negli intervalli composizionali di interesse, di alcuni campioni dell'Etna e dello Stromboli analizzati con ICP-Ms e con XRF. Gli elementi evidenziati mostrano i valori differenti di *Erep* per i due laboratori.

Bibliografia

- Miraglia L., (2012). *Preparazione di dischi fusi (perle) per analisi in fluorescenza ai raggi X*. Rapporti Tecnici INGV. vol. 235, p. 5-8. <http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/numeri-pubblicati-2012>
- Miraglia L., (2013). *Determinazione degli elementi maggiori in rocce silicatiche mediante fluorescenza ai raggi X su dischi fusi (perle)*. Rapporti Tecnici INGV vol. 261, p. 5-24. <http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/numeri-pubblicati-2013>

Quaderni di Geofisica

ISSN 1590-2595

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/quaderni-di-geofisica/>

I Quaderni di Geofisica coprono tutti i campi disciplinari sviluppati all'interno dell'INGV, dando particolare risalto alla pubblicazione di dati, misure, osservazioni e loro elaborazioni anche preliminari, che per tipologia e dettaglio necessitano di una rapida diffusione nella comunità scientifica nazionale ed internazionale. La pubblicazione on-line fornisce accesso immediato a tutti i possibili utenti. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Rapporti tecnici INGV

ISSN 2039-7941

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/rapporti-tecnici-ingv/>

I Rapporti Tecnici INGV pubblicano contributi, sia in italiano che in inglese, di tipo tecnologico e di rilevante interesse tecnico-scientifico per gli ambiti disciplinari propri dell'INGV. La collana Rapporti Tecnici INGV pubblica esclusivamente on-line per garantire agli autori rapidità di diffusione e agli utenti accesso immediato ai dati pubblicati. L'Editorial Board multidisciplinare garantisce i requisiti di qualità per la pubblicazione dei contributi.

Miscellanea INGV

ISSN 2039-6651

<http://istituto.ingv.it/l-ingv/produzione-scientifica/miscellanea-ingv/>

La collana Miscellanea INGV nasce con l'intento di favorire la pubblicazione di contributi scientifici riguardanti le attività svolte dall'INGV (sismologia, vulcanologia, geologia, geomagnetismo, geochimica, aeronomia e innovazione tecnologica). In particolare, la collana Miscellanea INGV raccoglie reports di progetti scientifici, proceedings di convegni, manuali, monografie di rilevante interesse, raccolte di articoli ecc..

Coordinamento editoriale e impaginazione

Centro Editoriale Nazionale | INGV

Progetto grafico e redazionale

Daniela Riposati | Laboratorio Grafica e Immagini | INGV

© 2017 INGV Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia

Via di Vigna Murata, 605

00143 Roma

Tel. +39 06518601 Fax +39 065041181

<http://www.ingv.it>



Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia