



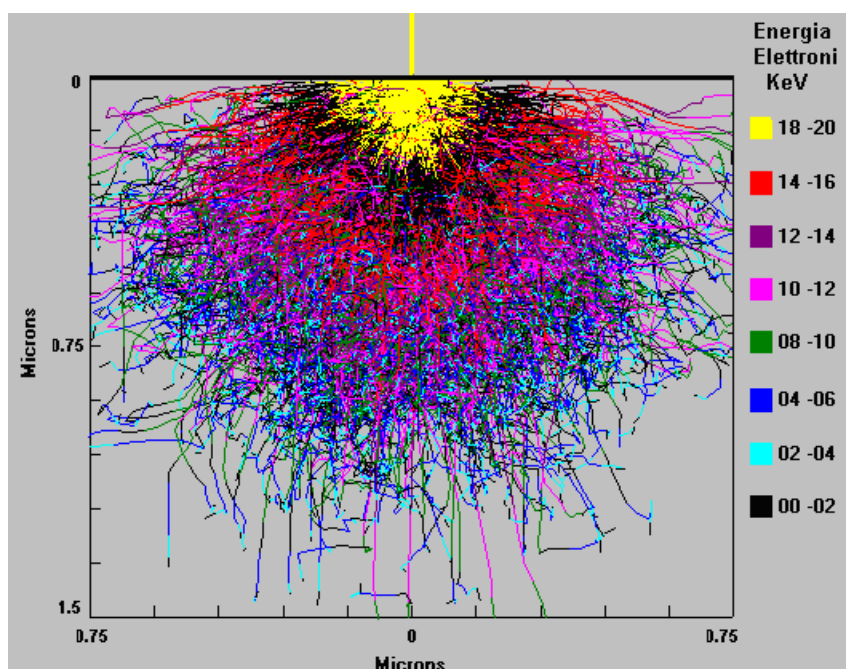
DIPARTIMENTO TERRA E AMBIENTE

Istituto di Geoscienze e Georisorse

Sede di Padova

LABORATORIO MICROSONDA ELETTRONICA

**ANALISI DEGLI ALCALI IN VETRI E FELDSPATI
ALCALINI**

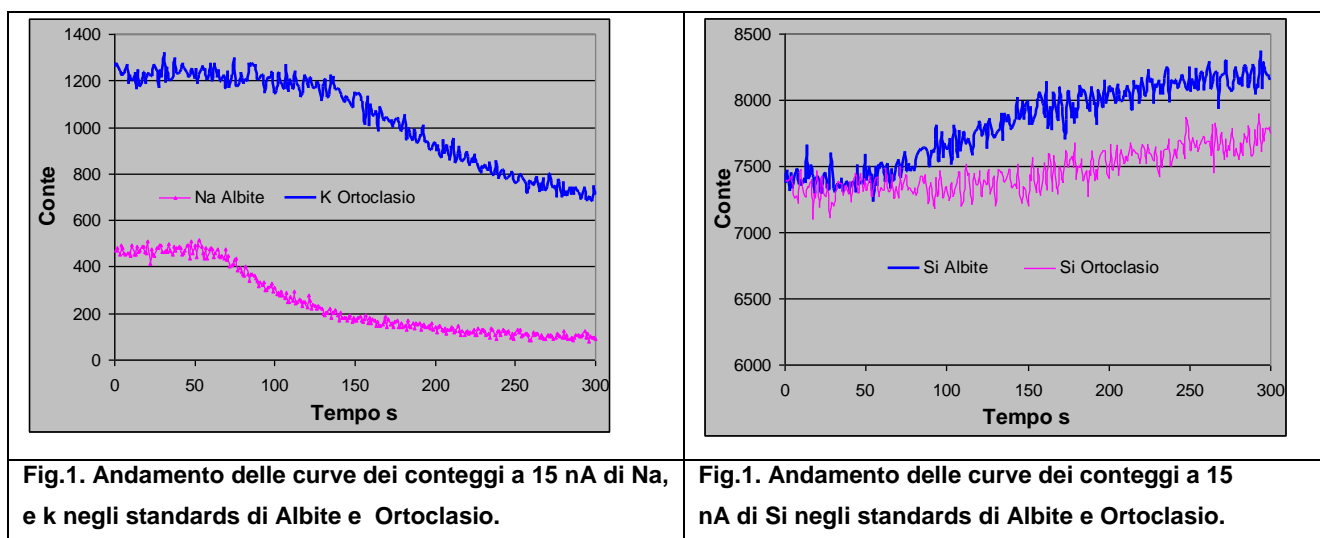


Rapporto Interno n° 30 - 2009

R. CARAMPIN & A.M. FIORETTI

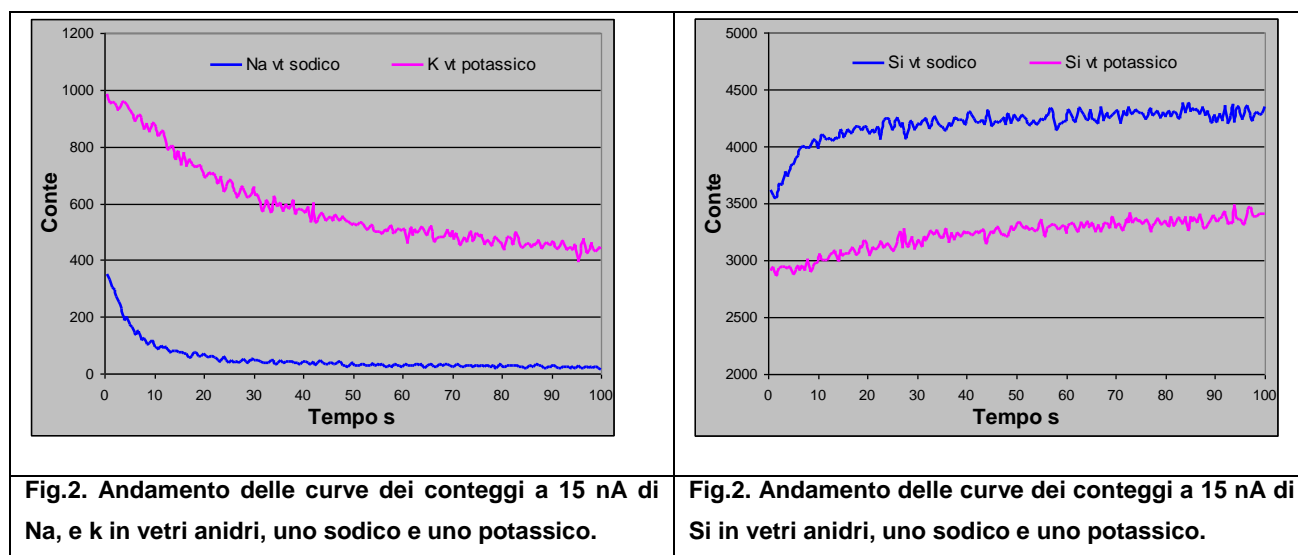
Introduzione

Si è fatta sempre più frequente nel laboratorio la richiesta di analisi di vetri naturali (vulcanici, melt inclusion) e sintetici (archeologici o industriali). Mentre nell'analisi delle fasi minerali, di cui il laboratorio vanta esperienza più che ventennale, il controllo della stechiometria costituisce un elemento indipendente che permette di valutare "in diretta" la qualità dei dati e di tener monitorate le eventuali derive strumentali, nelle analisi dei vetri non esiste un modo indipendente di valutare il dato analitico al momento della sua produzione. In molti casi l'utente non è in grado di sapere se i vetri che analizza sono idrati o anidri, cosicché diventa difficile chi mette a punto lo strumento capire se totali inferiori a 100% derivino da qualche tipo di "malfunzionamento" o siano congruenti con la composizione del campione. Una delle cause che potrebbero causare una totale degli ossidi inferiori al 100% (± 1) è la migrazione degli alcali.



L'analisi quantitativa degli alcali (ed in particolare del Na) con la microsonda elettronica richiede particolare attenzione. Il riscaldamento localizzato del campione (dovuto al flusso di energia apportato dal fascio di elettroni) provoca infatti la migrazione degli alcali al di fuori del volume sottoposto ad analisi e in cui vengono eccitati i raggi X (Vassamillet and Caldwell, 1969) con conseguente diminuzione della misura del contenuto in alcali effettivamente presenti (Fig. 1, 2 e tab.1). Questo effetto è

permanente e irreversibile, e bisogna tenerne conto quando si vogliono effettuare successive analisi (e.g. SIMS) su un punto già “bombardato” (Humphreys et al., 2006). Un effetto collaterale importante è l’aumento relativo nella misura degli altri elementi presenti nel volume eccitato ed analizzato. L’efficacia della migrazione degli alcali dipende dalla matrice in cui questo processo avviene: è significativa in alcuni silicati (e.g. feldspati alcalini), molto elevata nei vetri anidri e massima nei vetri idrati (Nielsen and Sigurdsson, 1981; Morgan and London, 1996; 2005). Questo effetto è maggiore per il Na e relativamente meno importante per il K.



	5 s	10 s	20 s	50 s	100 s
Na	50 %	70 %	86 %	90 %	96 %
K	6 %	14 %	30 %	47 %	60 %

Tab.1. Perdita in percentuale, a vari intervalli di tempo, delle radiazioni rilevate di Na e di K in un vetro sodico e in uno potassico analizzati a 15 kV e 15 nA.

Per ridurre il riscaldamento che è alla base della migrazione degli alcali sono stati suggeriti vari metodi: dal raffreddamento del campione a -90°C (Nielsen and Sigurdsson, 1981) a sistemi di conteggio intermittente, allo spostamento del campione rispetto al fascio durante la misura, all’aumento delle dimensioni del fascio (a corrente invariata). Nell’analisi di routine ciascuno dei metodi ha delle limitazioni o perché non abitualmente disponibile (cfr. raffreddamento) o perché strettamente dipendente dall’omogeneità e dimensioni del campione. Vale la pena di ribadire che la perizia dell’operatore nella scelta di zone lucide e prive di irregolarità topografiche e nella

definizione del fuoco sono sempre parametri essenziali per l'ottimizzazione dei risultati analitici .

In un recente lavoro sperimentale Morgan e London (2005) presentano i risultati di varie combinazioni di condizioni analitiche (kV, nA, tempi di conteggio, e dimensioni del fascio di elettroni) applicate all'analisi di minerali, vetri anidri e idrati.

La microsonda utilizzata nel lavoro di Morgan e London (2005) è una CAMECA SX50 dotata di 5 spettrometri WDS. Le intensità (X-K α) di Na (TAP), Al (TAP) e K (PET) sono state analizzate simultaneamente e per prime. Nel lavoro Morgan e London (2005) raccomandano di misurare Al prima di Si per alterare il meno possibile il rapporto Al/Na che è utilizzato da alcuni autori un parametro discriminante nella classificazione dei vetri.

Morgan e London identificano nella "densità di corrente" (quantità di corrente per unità di area, espresso in nA/ μm^2) il fattore più importante nel controllo della mobilità del Na. Per densità di corrente di 0.006 nA/ μm^2 la perdita di Na è < 1.7-2.7%, (valore relativo), per densità di corrente fino a 0.1 nA la perdita relativa è < 7-9% per valori superiori la perdita raggiunge valori superiori al 50%. Gli autori evidenziano che nei vetri idrati la perdita di Na (per condizioni analitiche inadeguate), è pressoché immediata verificandosi durante il primo secondo di irradiazione. La scelta di adeguate condizioni analitiche nella misura di Na in vetri idrati risulta dunque particolarmente critica. Nelle condizioni utilizzate da Morgan e London (2005) i tempi di misura sono stati modulati in modo da ottenere un numero di conteggi tale da fornire valori analoghi di incertezza analitica.

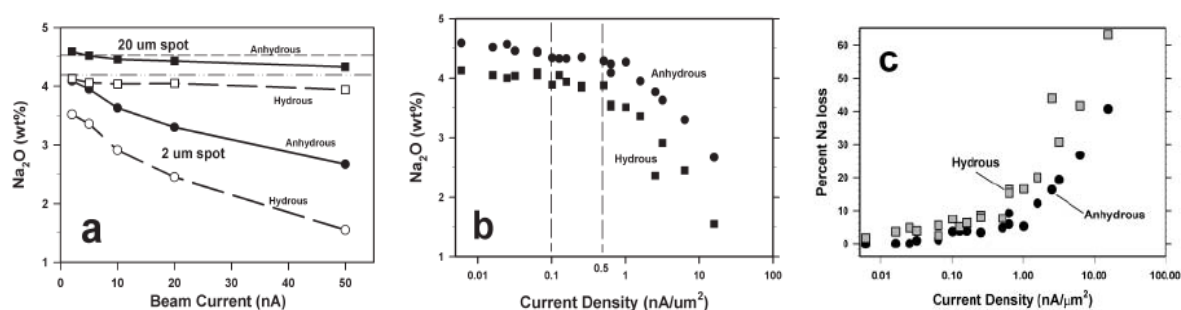


FIGURE 3. Effect of beam condition on Na in granitic glasses. (a) Na₂O vs. beam current using 2 and 20 μm spot sizes: dashed line = nominal value for anhydrous glass, dash-dot line = nominal value for hydrous glass. (b) Na₂O vs. aerial beam current density (log scale). (c) Percent Na loss vs. areal beam current density (log scale).

Morgan e London (2005) osservano che il tasso di migrazione del Na sotto il fascio diminuisce all'aumentare del voltaggio di accelerazione usato. Questo effetto è spiegato con una maggiore profondità di penetrazione del fascio di elettroni (e dunque un

maggiore volume di campione interessato) per valori di accelerazione più elevati (20 kV). A parità di corrente, un maggiore volume interessato si tradurrebbe in un minore riscaldamento che comporterebbe una minore migrazione degli alcali.

Secondo Hemphreys et al. (2006) l'effetto dell'aumento del voltaggio di accelerazione è piccolo, secondo questi autori l'entità e la profondità di impoverimento di alcali aumenta con l'aumentare della corrente del fascio e del voltaggio di accelerazione.

Lo studio di Hemphreys et al. (2006) analizza anche l'influenza della composizione chimica del campione nella migrazione degli alcali. Gli autori osservano che la stabilità del vetro è legata alle sue proprietà strutturali e che queste sono in relazione con vari fattori, tra cui il contenuto in acqua e il grado di polimerizzazione. Se è chiaro il ruolo dell'acqua nell'aumentare la migrazione degli alcali, non altrettanto chiara è la relazione con l'ASI (Alumina Saturation Index, rapporto molare $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{CaO}+\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$) e con il rapporto $\text{CaO}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, entrambi espressione del grado di polimerizzazione del vetro.

È noto che vetri di composizione basaltica sono più resistenti al fascio di elettroni di vetri riolitici ed andesitici (Peter Michael, personal communication). Per vetri riolitici idrati Hemphreys et al. (2006) raccomandano condizioni di analisi di 15 kV, 2 nA, e dimensioni del fascio di 15 μm , e sottolineano che per vetri di composizione diversa è potrebbe essere necessario adottare condizioni analitiche diverse. Hemphreys et al. (2006) osservano quindi che il metodo della "stima dei volatili (H_2O ..) per differenza" è valido solo nel caso siano state individuate ed adottate condizioni analitiche adeguate al campione in esame. Essi sottolineano che, in alcuni casi, il fatto che il risultato del "calcolo dei volatili per differenza" coincida effettivamente con il contenuto di elementi volatili misurato in modo indipendente non deve essere preso come garanzia che l'analisi alla microsonda sia stata accurata. Lo stesso risultato si può ottenere con una sottostima degli alcali e una contemporanea sovrastima di SiO_2 .

ANALISI DEI TEFRA: Un ambito particolare dello studio dei vetri è rappresentato dalle analisi dei tefra vulcanici e all'utilizzo dei dati geochimica ottenuti tramite microsonda per ricostruire sequenze tefrostratigrafiche. Le dimensioni dei tefra utilizzati in questo contesto sono spesso inferiori ai 30 μm e questo pone problemi sia nella preparazione dei campioni (come è noto la lucidatura è un aspetto importante dell'analisi quantitativa in dispersione di lunghezza d'onda WDS) che nella loro analisi in microsonda elettronica. Il problema della rappresentatività dell'analisi in microsonda su tefra di queste dimensioni è stato affrontato da Hunt and Hill (2001). In questo lavoro Hunt e

Hill analizzano un'ossidiana di Lipari (preventivamente dimostrata essere di composizione omogenea) e mettono in evidenza le significative variazioni di composizione chimica ottenute in funzione delle diverse dimensioni del fascio utilizzato e delle diverse condizioni di analisi (raster, spot e defocalizzazione). Gli autori utilizzano 20 kV (e sostengono che variazioni di questo parametro non abbiano alcun effetto sui risultati analitici) e una corrente di 20nA. Gli autori osservano che la sola scelta delle dimensioni del fascio è determinante. Al variare del fascio varia in modo significativo la composizione chimica del vetro. La segnatura geochimica dei tefra ottenuta alla microsonda risulterebbe in molti casi del tutto inaffidabile. Nei lavori su tefra, gli autori sottolineano l'importanza di indicare sempre in modo preciso le condizioni analitiche utilizzate (inclusa la dimensione del fascio) e di analizzare e pubblicare la composizione di un vetro standard come riferimento interno. Gli autori non sembrano conoscere il lavoro di Morgan London (1996) in cui l'effetto delle dimensioni del fascio è già stato studiato. E' interessante notare che nel lavoro di Hunt e Hill (2001) l'unica condizione in cui l'analisi si dimostra accurata è analisi raster con lato di 15 μm . Questo corrisponde ad una superficie di 225 μm^2 e, (nelle condizioni di 20nA) ad una densità di corrente di 0.09 nA/ μm^2 . Il lavoro di Hunt e Hill (2005) conferma così in modo indipendente il valore di 0.1 nA/ μm^2 (Morgan e London, 2005) come limite da non superare quando si voglia contenere la perdita degli alcali ed ottenere analisi accurate. Nel caso di tefra molto piccoli questo valore è difficilmente raggiungibile, ed e' quindi necessario usare cautela nell'interpretazione dei dati, specie nei confronti interlaboratorio. Hunt e Gill (2001) raccomandano di usare fascio defocalizzato e di non variare le dimensioni del fascio nelle varie sedute analitiche.

Scopo del lavoro

Sulla base dei dati di letteratura e allo scopo di definire le condizioni ottimali di analisi per le varie esigenze che si presentano nel nostro laboratorio è stato condotto uno studio comparativo su vetri a diversa composizione chimica e a diverso contenuto in alcali.

Descrizione dei campioni analizzati

Sono stati analizzati 5 vetri (Tab. 2) che appartengono alla collezione di standard del nostro laboratorio. ZIBO56 e FLOV51 provengono dalla stazione sperimentale del vetro di Murano (SSV), VEG è stato prodotto presso il Dipartimento di Geoscienze

dell'Università di Padova, VTR1 e VTR2 provengono dalla Oklahoma University e sono gli stessi utilizzati da Morgan e London. Il contenuto in Na_2O dei vetri varia da circa 4% (VTR2) a 20% (Veg), tutti i vetri sono anidri salvo VTR2.

Standards	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	H_2O
Zibo56	72.00	1.88	2.70	9.13	12.45	0.69	0.03	
Flov51	70.78	1.1	3.91	9.76	13.65	0.3	0.126	
Veg	70			9.00	20.00		1.00	
VTR1 ICP	77.89 (0.29)	12.73 (0.11)		0.03 (0.01)	4.50 (0.04)	4.86 (0.06)		
VTR1 EMPA	77.95 (0.33)	12.78 (0.15)		0.02 (0.02)	4.51 (0.10)	4.73 (0.11)		
VTR2 ICP	72.75	11.88		0.03	4.20	4.54		6.60
VTR2 EMPA	73.05 (0.31)	11.79 (0.13)		0.01 (0.33)	4.12 (0.11)	4.43 (0.11)		6.60

Tab. 2. Composizione degli standards di vetro impiegati nei test.

Condizioni analitiche e composizione degli standard.

Tutte le analisi sono state eseguite con un potenziale di eccitazione di 20 kV e una corrente di analisi di 2 nA, impiegando una microsonda Sx50 della Cameca integrata con il sistema hardware-software, per la gestione strumentale ed analitica, Xmas della ditta SAMx. E' evidente che con queste condizioni di eccitazione (nA) è praticamente impossibile misurare gli elementi minori (Ca, Mg, Mn, Fe) che hanno necessità di essere raccolti a seconda della concentrazione e delle necessità analitiche con una corrente di 15 - 20 nA. Per contenere gli effetti connessi al danneggiamento termico si è operato con il diametro del fascio e con i tempi di conteggio. Il primo problema che si è presentato, analizzando con correnti basse, consiste nel fatto che il segnale (radiazione) che arriva al rivelatore è di scarsa entità. Con una corrente di 15 nA su una Albite, dove il contenuto di Na_2O è di circa 11%, si registrano circa 500 conte al secondo a 2 nA le conte sono circa 105. Con questa entità di segnale riveste un peso molto importante una corretta quantificazione della radiazione di fondo. Per contenere la dispersione delle misure legate agli errori strumentali è necessario aumentare il segnale incrementando i tempi di conteggio, avendo cura di non intensificare ulteriormente gli effetti di migrazione degli alcali. Se si aumenta il diametro del fascio è

possibile aumentare con una discreta libertà i tempi, mentre con il fascio di dimensioni piccole riveste un peso importante anche la misura della radiazione di fondo. La microsonda (SX50) in dotazione nel nostro laboratorio ha 4 spettrometri, le acquisizioni sono state eseguite misurando simultaneamente come primi elementi Na, Si, K. Per le analisi dei vetri naturali, dove è importante determinare il parametro ASI, sono state eseguite determinazioni misurando Al prima del Si per controllare una eventuale sovrastima di Al indotta dalla migrazione degli alcali.

Il software di gestione analitica è stato modificato in modo da contenere entro un secondo il tempo morto di attesa da quando arriva il fascio sul campione a quando il rivelatore inizia a registrare gli impulsi delle radiazioni. In questo modo è possibile eseguire analisi in automatico senza dover spostare il campione su una zona integra quando inizia la misurazione dei conteggi.

Gli standards utilizzati per la calibrazione sono riportati in Tab. 3. In questo lavoro, oltre a variare le condizioni analitiche si è voluto investigare l'effetto della scelta degli standard sui risultati ottenuti. In particolare si è voluto monitorare il comportamento di SiO₂ (tab. 5) mettendo a confronto i dati ottenuti sui diversi campioni di vetro al variare dello standard utilizzato per la calibrazione della silice (wollastonite, diopside, anortite).

Standard	Elemento	Standard	Elemento
Albite Amelia	Na, Al	Ortoclasio	K, Al
Al ₂ O ₃	Al	Woll	Si, Ca
Diopside	Si, Ca, Mg	Fe ₂ O ₃	Fe
Anortite	S, Ca, Al	Olivina	Mg, Fe

Tab. 3. Standards di riferimento impiegati per le misure.

Risultati

Nelle tabelle 4, 5 e figura 4 vengono riportate le elaborazioni statistiche di oltre 400 determinazioni, eseguite in diverse sedute analitiche con fascio defocalizzato di 20 microns e in modalità spot, a differenti tempi di conteggio per il picco e per il fondo. Le misure ottenute concordano pienamente con le composizioni di riferimento degli standards analizzati. I dati migliori intesi come piena corrispondenza con i valori degli standard si trovano con le analisi con fascio defocalizzato e tempi di 30 s.

In ogni caso non sono da trascurare, sebbene le misure siano molto più dispersive e si riscontri una perdita di Na che possiamo definire contenuta, le analisi eseguite in modalità spot con tempi di acquisizione di 10 s per picco e fondo. Questo dato è particolarmente confortante poiché ci assicura di poter analizzare campioni mal lucidati, pieni di inclusi e di piccole dimensioni.

Camp	Cond.Fascio	Na₂O	MgO	Al₂O₃	SiO₂	K₂O	CaO	FeO	Total
VTR1	20 μ T 30 sec	4.54 (0.16)	0.01 (0.01)	12.97 (0.18)	77.63 (0.38)	4.74 (0.13)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	99.93 (0.46)
	Spot T 10 sec	4.46 (0.28)	0.01 (0.01)	12.93 (0.31)	77.27 (0.74)	4.76 (0.19)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	99.46 (0.95)
	Spot T 30 sec	4.22 (0.18)	0.01 (0.01)	12.93 (0.16)	76.73 (0.56)	4.76 (0.09)	0.01 (0.01)	0.03 (0.01)	98.69 (0.63)
VTR2	20 μ T 30 sec	4.12 (0.15)	0.01 (0.01)	11.95 (0.25)	72.53 (0.44)	4.32 (0.09)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	92.96 (0.57)
	Spot T 10 sec	4.00 (0.28)	0.01 (0.01)	12.05 (0.25)	72.91 (0.67)	4.26 (0.15)	0.01 (0.01)	0.02 (0.02)	93.26 (0.72)
	Spot T 30 sec	3.67 (0.20)	0.01 (0.01)	12.04 (0.11)	73.34 (0.60)	4.36 (0.11)	0.01 (0.01)	0.02 (0.01)	93.44 (0.58)
VEG	20 μ T 30 sec	19.82 (0.33)			70.22 (0.65)		9.38 (0.13)	1.00 (0.04)	100.42 (0.70)
	Spot T 10 sec	19.44 (0.65)			72.44 (0.62)		9.28 (0.08)	0.99 (0.04)	102.15 (0.71)
	Spot T 30 sec	18.32 (0.55)			75.41 (1.45)		9.50 (0.09)	1.02 (0.03)	104.25 (1.20)
Flov51	20 μ T 30 sec	13.79 (0.27)	3.96 (0.07)	1.09 (0.07)	70.99 (0.44)	0.30 (0.03)	9.71 (0.06)	0.12 (0.03)	99.97 (0.53)
	Spot T 10 sec	13.59 (0.69)	4.00 (0.08)	1.09 (0.07)	70.65 (0.39)	0.28 (0.04)	9.72 (0.08)	0.12 (0.02)	99.45 (0.83)
Zibo56	20 μ T 30 sec	12.31 (0.36)	2.68 (0.06)	1.95 (0.06)	71.71 (0.44)	0.66 (0.05)	9.32 (0.09)	0.03 (0.02)	98.66 (0.44)
	Spot T 10 sec	12.10 (0.43)	2.65 (0.05)	2.00 (0.15)	71.50 (0.44)	0.66 (0.12)	9.30 (0.08)	0.03 (0.01)	98.24 (0.67)

Tab. 4. Quadro riepilogativo delle composizioni dei vetri determinate con fascio in modalità spot e defocalizzato di 20 micron, con T 30 si intende 30 secondi al picco e 15 al fondo, con T 10 si intende 10 secondi per picco e fondo.

Le misure eseguite in modalità spot evidenziano l'importanza dei tempi di conteggio. Con tempi di 30 secondi, sebbene le misure siano meno dispersive, si registra un incremento nella perdita del Na che è significativo per il vetro idrato. I dati riportati nel tab. 5. confermano che in presenza di acqua la migrazione del Na è difficile da contenere. Infatti nel VTR1 (idrato) la perdita relativa del Na è del 12 %, mentre nei

vetri anidri è del 6 % per VTR1 e 8 % per VEG nel sebbene in quest'ultimo il contenuto di Na_2O sia del 20 %.

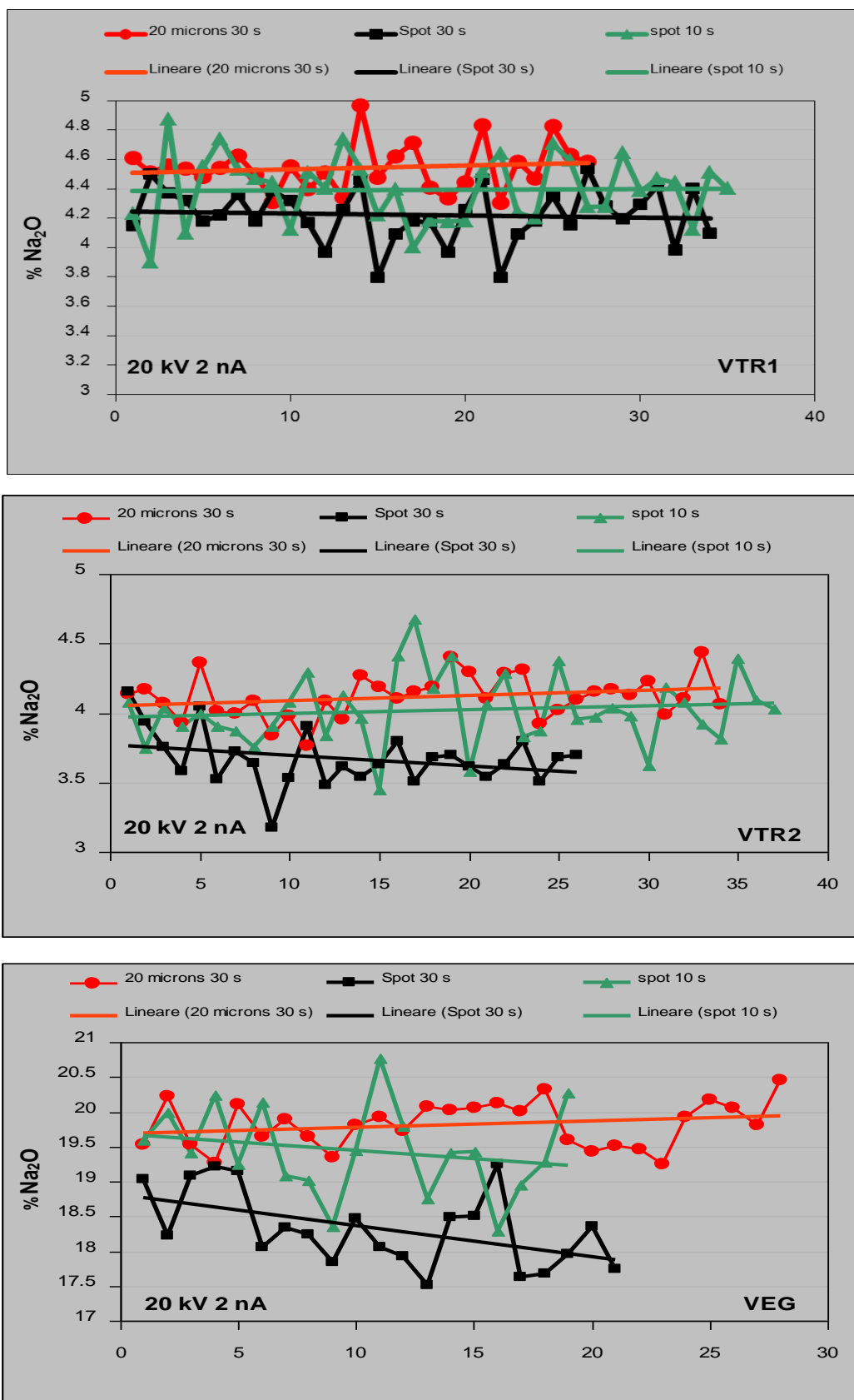


Figura 4. Misure del Na eseguite a 20 kV e 2 nA in differenti sessioni analitiche, con relativa retta di regressione lineare, alle diverse condizioni di tempo e dimensione del fascio.

	VTR1		VTR2		VEG	
	Errore %	Dev.st	Errore %.	Dev.st	Errore %.	Dev.st
20 μ T 30 sec	1	0.16	2	0.15	1	0.33
Spot T 10 sec	1	0.28	4.7	0.28	2.8	0.65
Spot T 30 sec	6	0.18	12.7	0.20	8.4	0.55

Tab. 5. Elaborazioni statistiche della misura del Na dei vetri (VTR1, VTR2 e VEG). Per calcolare l'errore relativo ($\epsilon\% = X/X_v \cdot 100$) abbiamo assunto come valore "vero" di riferimento la concentrazione ottenuta con ICP.

Dai test effettuati sui vetri di Morgan e London (VTR1 e VTR2) si è rilevato che la misura di Al non subisce particolari perdite se Al viene determinato come secondo elemento.

Nelle analisi di certe fasi mineralogiche o per determinate matrici compositive i programmi di correzione non sempre contribuiscono a fornire dati accurati. Il dato analitico, se il campione ignoto differisce come matrice e come struttura dallo standard di riferimento, risente, anche pesantemente, delle lacune nella determinazione dei parametri di assorbimento. La tabella 6 evidenzia l'importanza della scelta degli standards di riferimento per la misura del Si. Impiegando la wollastonite si ha una sovrastima, effetto riscontrato anche nell'analisi dei plagioclasti, del Si di oltre 1 %, mentre usando il diopside o una anortite i valori di Si concordano con le composizioni degli standards.

	Veg	Zibo56	Ceram
	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
Valori std	70.00	72.00	64.50
Wollastonite	71.87	73.4	65.70
Diopside	70.30	71.89	64.17
Anortite	70.70	72.26	64.75

Tab. 6. Misure del Si eseguite a 15 kV e 15 nA su campioni di vetro.

Conclusioni

Il lavoro ha confermato che i parametri che più influenzano la misura degli elementi leggeri sono la corrente d'analisi e la dimensione del fascio ed i tempi di conteggio.

E' stata accertata la congruità tra i dati ottenuti nel nostro laboratorio e i dati ottenuti da Morgan e London (2005) sugli stessi campioni e stesse condizioni analitiche.

Le condizioni analitiche messe a punto saranno particolarmente utili per eseguire analisi in automatico su punti precedentemente memorizzati. Gli effetti in analisi possono essere vanificati dall'elettronica strumentale che non permette di eseguire simultaneamente tutte le misure degli spettrometri e dal software analitico che deve contenere al minimo i tempi morti da quando il fascio inizia a colpire il campione e i contatori cominciano a registrare il segnale.

Un parametro in grado di influire sui risultati analitici è lo spessore dello strato di C con cui viene la sezione viene resa conduttiva. Per eliminare differenze di assorbimento degli elettroni incidenti e dei raggi X prodotti è importante che lo spessore di C sul campione ignoto sia uguale a quello sullo standard. Questo fattore è rilevante per bassi valori di potenziale di eccitazione (10kV) e per elementi con basso numero atomico (Sprinter, 1974). Differenze di spessore di metallizzazione tra campione ignoto e standard possono quindi avere un'influenza significativa nell'analisi del Na.

Nel caso di una preventiva analisi al SEM dei campioni è bene ricordare che, nonostante la densità di corrente utilizzata per acquisire le immagini sia bassa, lunghi tempi di acquisizione possono causare una perdita di alcali e alterare i risultati delle successive analisi quantitative in microsonda elettronica. La perizia dell'operatore nella scelta di zone lucide, prive di irregolarità topografiche e nella definizione del fuoco sono parametri essenziali per l'ottimizzazione dei risultati analitici .

Bibliografia

- Humphreys M. C. S., Kearns S. L., and Blundy J. D. (2006) SIMS investigation of electron-beam damage to hydrous, rhyolitic glasses; implications for melt inclusion analysis *American Mineralogist*, 91(4):667-679.
- Morgan G. B. and London D. (1996) Optimizing the electron microprobe analysis of hydrous alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 81(9-10):1176-1185.
- Morgan G. B. and London D. (2005) Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, 90(7):1131-1138.
- Nielsen C. H., Sigurdsson H. (1981) Quantitative methods for electron microprobe analysis of sodium in natural and synthetic glasses. *American Mineralogist*, (66): 547-552.
- Olmi F. (1997) La Microsonda Elettronica e particolari problemi di Microanalisi *Plinius* n. 18.