



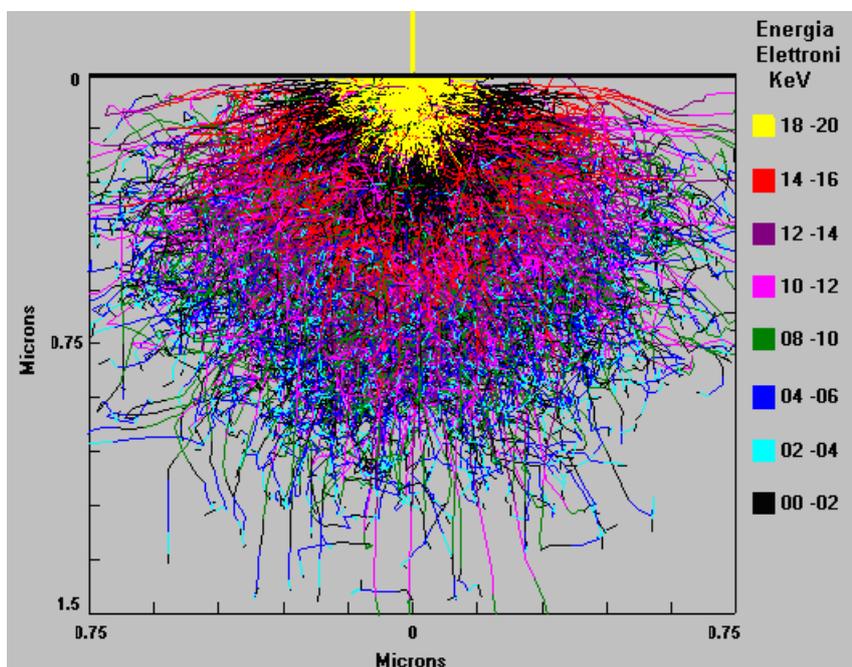
DIPARTIMENTO TERRA E AMBIENTE

Istituto di Geoscienze e Georisorse

Sede di Padova

LABORATORIO MICROSONDA ELETTRONICA

CALCOLO DELLA FORMULA DEI MINERALI



Rapporto Interno n° 29 - 2009

R. CARAMPIN

Calcolo della formula dei minerali

Le composizioni chimiche dei minerali, ottenute dalle diverse tecniche analitiche, sono per convenzione espresse in percentuale degli ossidi degli elementi (SiO_2 , Al_2O_3 ,...) sebbene l'ossigeno non sia misurato. Esprimere la composizione di un minerale in termini di percentuale in peso non è il modo più conveniente per valutare la qualità del dato analitico prodotto. Nella tabella seguente sono riportate per un Diopside $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$ e una Olivina $(\text{Fe,Mg})_2 \text{SiO}_4$ due coppie di analisi (epma).

Elemento	Diopside $\text{Ca Mg Si}_2 \text{O}_6$		Olivina $(\text{Fe,Mg})_2 \text{SiO}_4$	
	% peso	% peso	% peso	% peso
SiO₂	55.94	55.96	40.01	40.55
MgO	17.78	18.77	45.63	45.12
CaO	26.34	26.12		
FeO			14.35	14.23
Totale	100.06	100.85	99.99	99.90

Da una prima osservazione dei dati possiamo affermare di aver misurato dei minerali anidri in quanto i totali analitici non presentano lacune da ricondurre alla presenza di acqua e di non aver omesso la misura di alcun elemento significativo. Purtroppo, sebbene abbiamo evidenze di aver misurato i minerali in oggetto, non abbiamo alcuna certezza al riguardo della qualità del dato analitico. E' difficile poter valutare se i rapporti stechiometrici tra gli elementi sono accurati o addirittura pertinenti ai composti presi in esame. Solo risalendo alle proporzioni atomiche (calcolo anioni e cationi), eseguendo cioè il calcolo della formula del minerale, è possibile valutare più dettagliatamente la qualità del dato analitico ottenuto.

Elemento	Diopside 1		Diopside 2		Olivina 1		Olivina 2	
	Anioni sulla base di 6 ossigeni	Cationi a.u.f	Anioni sulla base di 6 ossigeni	Cationi a.u.f	Anioni sulla base di 4 ossigeni	Cationi a.u.f	Anioni sulla base di 4 ossigeni	Cationi a.u.f
SiO₂	4.029	2.015	4.000	2.000	2.000	1.000	2.024	1.012
MgO	0.955	0.955	1.000	1.000	1.700	1.700	1.679	1.679
CaO	1.016	1.016	1.000	1.000				
FeO					0.300	0.300	0.297	0.297
Totale	6.000	3.985	6.000	4.000	4.000	3.000	4.000	2.988

In questa altra tabella partendo dai precedenti dati analitici sono state determinate le proporzioni atomiche. E' stato eseguito un ricalcolo sulla base degli ossigeni nell'unità di formula di ciascun minerale per ricavare sia gli anioni, che i cationi (atomi per unità di formula).

Diopside 1: $(\text{Ca}_{1.016}, \text{Mg}_{0.955}) \text{Si}_{2.015} \text{O}_6$ Olivina 1: $(\text{Fe}_{0.300}, \text{Mg}_{1.700}) \text{Si}_{1.000} \text{O}_4$
 Diopside 2: $(\text{Ca}_{1.000}, \text{Mg}_{1.000}) \text{Si}_{2.000} \text{O}_6$ Olivina 2: $(\text{Fe}_{0.297}, \text{Mg}_{1.679}) \text{Si}_{1.012} \text{O}_4$

Se analizziamo le misure ottenute sul diopside, si osserva che l'analisi che ha una chiusura ottimale a 100.06 presenta sbagliate proporzioni tra tutti gli elementi misurati, mentre quella che chiude a 100.85 rispetta perfettamente i rapporti stechiometrici teorici. Si può osservare che la somma 100 non è di per se stessa un buon parametro per giudicare la bontà di un'analisi. La compensazione di errori di misura in eccesso e in difetto può portare a risultati apparentemente accettabili.

Procedimento di calcolo

Iniziando, dai dati espressi in percentuale in peso degli ossidi degli elementi, il calcolo della formula, sulla base del numero di ossigeni relativi all'unità di formula del minerale considerato, si sviluppa attraverso tre distinte fasi:

- a) Determinazione delle moli (frazioni molari) dei singoli ossidi per 100 g di minerale. La % in peso dell'ossido viene divisa per il corrispondente peso molecolare;

$$\text{moli ossido} = \% \text{ in peso Ossido} / \text{peso mol. Ossido}$$

- b) Determinazione delle moli (frazioni molari) di ossigeno per 100 g di minerale. Il numero di moli dell'ossido viene moltiplicato per il numero di ossigeni presenti nell'ossido.

$$\text{moli di O} = \text{moli ossido} * \text{numero di ossigeni nell'ossido}^{***}$$

(*** SiO_2 2 cationi e 3 Ossigeni)

Viene calcolata la sommatoria di tutte le moli (frazioni molari) di ossigeno pertinenti agli ossidi presenti.

[La somma delle moli di ossigeno (cioè le moli di ossigeni per 100 g di composto) qualora fosse moltiplicata per il peso atomico dell'ossigeno ci fornirebbe la % in peso dell'ossigeno di quel composto
 $\% \text{ O} = \sum \text{moli O} * \text{Peso mol. O}$]

- c) Determinazione delle frazioni molari dei singoli cationi. Il numero di moli dell'ossido viene moltiplicato per il numero di cationi presenti nell'ossido.

$$\text{moli di cationi} = \text{moli di ossido} * \text{numero di cationi nell'ossido}^{***}$$

- d) La determinazione degli anioni e dei cationi (atomi per unità di formula) si ottiene tramite una normalizzazione rispetto al numero di ossigeni del minerale: si calcola il fattore **K** di "normalizzazione" che è dato dal rapporto tra il numero di ossigeni nella formula unitaria del minerale e la somma delle moli di ossigeno.

$$\text{Anioni} = \text{moli O} * K$$

$$\text{Cationi} = \text{moli cationi} * K$$

Nel caso di presenza di F e Cl che si comportano come anioni bisogna togliere dalla somma dei vari ossidi che formano il composto il peso degli ossigeni equivalenti a F e Cl.

$$\text{O} \equiv \text{F,Cl} = \% \text{ F} * (\text{P. atomico O} / (2 * \text{P. atomico F})) + \% \text{ Cl} * (\text{P. atomico O} / (2 * \text{P. atomico Cl}))$$

Inoltre, per risalire agli a.u.f. è necessario togliere dalla sommatoria delle moli di ossigeno la metà delle moli relative a F e Cl

$$\sum \text{moli O} = \sum \text{moli O} - \text{moli (F + Cl)} / 2$$

Se il dato di partenza è la percentuale dell'elemento allora:

- a) $\text{moli EI} = \% \text{ EI} / \text{peso mol. EI}$
 b) $\text{moli di O} = \text{moli EI} * \text{ossigeni} / \text{cationi (dell'ossido equivalente)}$
 c) $\text{Anioni} = \text{moli di O} * K$
 d) $\text{Cationi} = \text{moli EI} * K$

Nella tabella sottostante è sviluppato il procedimento di calcolo per risalire agli anioni e agli atomi per unità di formula di una Apatite e di una Olivina. Le analisi, ottenute per via umida, sono riportate da Deer et all. 1966.

Cloro Apatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F},\text{Cl})$								
a	b	c	d	e	f	g	h	i
26 Ossigeni			b / c	d * cationi	d * ossidi	N.O/Σf	g * e	g * f
Elementi	% peso	Peso Molecolare	Moli Ossido	Moli Cationi	Moli Ossigeno	Fattore k	Cationi a.u.f.	Anioni
FeO	0.21	71.8464	0.0029	0.0029	0.0029	10.3917	0.0304	0.0304
MnO	1.52	70.9374	0.0214	0.0214	0.0214	10.3917	0.2227	0.2227
MgO	0.54	40.3044	0.0134	0.0134	0.0134	10.3917	0.1392	0.1392
CaO	52.40	56.0794	0.9344	0.9344	0.9344	10.3917	9.7099	9.7099
P ₂ O ₅	40.98	141.945	0.2887	0.5774	1.4435	10.3917	6.0002	15.0006
F	1.15	18.9984	0.0605	0.0605	0.0605	10.3917	0.6290	0.6290
Cl	3.74	35.4530	0.1055	0.1055	0.1055	10.3917	1.0962	1.0962
H ₂ O	0.06	18.0152	0.0033	0.0067	0.0033	10.3917	0.0692	0.0346
Totale	100.60		1.4302	1.7222	2.5850	228.6170	17.8969	26.8626
O≡F	-1.328				-0.0830			-0.8626
<u>Totale</u>	<u>99.27</u>				2.5020		17.8969	26.00

Olivina $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$								
a	b	c	d	e	f	g	h	i
4 Ossigeni			b / c	d * cationi	d * ossidi	N.O/Σf	g * e	g * f
Elementi	% peso	Peso Molecolare	Moli Ossido	Moli Cationi	Moli Ossigeno	Fattore k	Cationi a.u.f.	Anioni
SiO ₂	40.21	60.0843	0.6692	0.6692	1.3385	1.4841	0.9932	1.9864
FeO	12.57	71.8464	0.1750	0.1750	0.1750	1.4841	0.2597	0.2597
MgO	47.49	40.3044	1.1783	1.1783	1.1783	1.4841	1.7487	1.7487
CaO	0.20	56.0794	0.0036	0.0036	0.0036	1.4841	0.0053	0.0053
Totale	100.47		2.0260	2.0260	2.6953	32.6499	3.0068	4.0000

Ripartizione Fe

Nelle analisi con la microsonda, sebbene sia possibile analizzare gli elementi leggeri (O, Li, B) impiegando cristalli analizzatori sintetici di ultima generazione ad elevata distanza interplanare, la determinazione dell'ossigeno presenta molteplici difficoltà (centratura picco, emissione di debole energia, interferenze) che compromettono la precisione delle misure. L'Ossigeno non viene mai misurato, bensì determinato stechiometricamente in funzione degli stati di ossidazione imposti agli elementi misurati. Il ferro viene comunemente espresso come ferro ferroso cioè con stato di ossidazione 2.

In moltissime specie mineralogiche (pirosseni, granati, spinelli...) il Fe però può essere presente sia come Fe²⁺, che come Fe³⁺. Di conseguenza viene utilizzato un criterio stechiometrico per la determinazione del Fe³⁺. Il metodo utilizzato è quello proposto da Droop (1987) che ha derivato una semplice equazione valida generalmente:

$$F = 2X(1-T/S)$$

dove: **F** è Fe³⁺, **X** e **T** sono rispettivamente gli ossigeni ed i cationi teorici del minerale, **S** sono i cationi determinati con il calcolo della formula.

Questo metodo può essere applicato per tutti minerali quando:

- è prevista la presenza di Fe³⁺ nella struttura del minerale;
- l'ossigeno è l'unico anione;
- i cationi determinati sono maggiori ai cationi teorici del minerale;
- tutto il ferro è espresso come FeO.

Il procedimento di calcolo per una corretta determinazione del Fe³⁺ deve essere sviluppato rispettando le seguenti condizioni:

- calcolo dei cationi **S** (vedi calcolo della formula) relativi all'input analitico;
- S** deve essere maggiore di **T**;
- stima del Fe³⁺ $F = 2X(1-T/S)$;
- se il Fe³⁺ è maggiore di Fe²⁺ allora $Fe^{3+} = Fe^{2+}$;
- ricalcolo $Fe^{2+} = Fe^{2+} - Fe^{3+}$;
- normalizzazione di tutti i cationi, moltiplicandoli per **T/S**.

Dopo aver ricalcolato gli a.u.f. partendo dai dati di Fe²⁺ e Fe³⁺ si deve procedere al calcolo della % in peso di Fe₂O₃ e al ricalcolo della nuova % di FeO.

$$\text{nuova \% FeO} = \% \text{ FeO misurato} * Fe^{2+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$$

$$\text{nuova \% Fe}_2\text{O}_3 = 1.111344 * \% \text{ FeO misurato} * Fe^{3+} / (Fe^{2+} + Fe^{3+})$$

Nella tabella sottostante sono riportate le analisi eseguite con la microsonda su tre differenti minerali. Nelle colonna **a** oltre ai dati analitici è riportato il calcolo della formula del minerale, nelle colonne **b** è stato applicato il metodo di Droop per la stima di Fe³⁺ e Fe²⁺, gli a.u.f. sono stati normalizzati ai cationi teorici dei minerali e sono stati rideterminati i nuovi valori di % peso FeO e Fe₂O₃.

	Granato 12 (O)		Pirosseno 6 (O)		Spinello 4 (O)	
	a	b	a	b	a	b
SiO₂	35.94	35.94	56.21	56.21	0.00	0.00
TiO₂	0.12	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
Al₂O₃	0.28	0.28	10.56	10.56	61.99	61.99
Cr₂O₃	18.11	18.11	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe₂O₃	0.00	<u>12.43</u>	0.00	<u>3.25</u>	0.00	<u>4.10</u>
FeO	11.37	<u>0.18</u>	6.10	<u>3.17</u>	24.68	<u>20.99</u>
Mno	0.03	0.03	0.01	0.01	0.11	0.11
MgO	0.00	0.00	7.33	7.33	13.70	13.70
CaO	33.33	33.33	12.13	12.13	0.00	0.00
Na₂O	0.00	0.00	7.64	7.64	0.00	0.00
ZnO	0.19	0.19	0.00	0.00	0.00	0.00
Totale	99.37	100.62	99.98	100.35	100.48	100.89
Si	3.093	2.993	2.013	1.999	0.000	0.000
Ti	0.008	0.008	0.000	0.000	0.000	0.000
Al	0.028	0.027	0.446	0.443	1.919	1.919
Cr	1.232	1.192	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe³⁺	0.000	0.779	0.000	0.087	0.000	0.081
Fe²⁺	0.818	0.0129	0.183	0.09	0.548	0.461
Mn	0.002	0.002	0.000	0.000	0.002	0.002
Mg	0.000	0.000	0.391	0.389	0.536	0.536
Ca	3.074	2.974	0.465	0.462	0.000	0.000
Zn	0.012	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.531	0.527	0.000	0.000
	8.268	8.000	4.029	4.000	3.031	3.000

Ringraziamenti

Si ringrazia la prof. Susanna Carbonin per la lettura critica del rapporto e per i preziosi suggerimenti.

Bibliografia

- W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman. (1966) An Introduction to the rock forming minerals. Casa editrice Longmans
- G. T. R. Droop. (1987) A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. Mineralogical Magazine, 1987, vol. 51, pp 431- 435

Sono stati sviluppati opportuni file excel per il calcolo della formula dei minerali. Ogni file è organizzato per contenere, nel foglio iniziale, i dati necessari al calcolo (pesi atomici e molecolari, etc.), mentre negli altri fogli è sviluppato il procedimento di calcolo. I dati di input (% in ossido o in elemento) sono ordinati con numero atomico crescente (come il file di uscita dalla microsonda). Modificando il numero di anioni e di cationi è possibile ricalcolare la formula di qualsiasi minerale.

- **Silicati.xls,**
file per il ricalcolo delle principali fasi silicatiche come pirosseni, olivine, miche, plagioclasti con determinazione del Fe^{3+} con il metodo di "Droop". E' comunque possibile ricalcolare qualsiasi altro minerale cambiando gli anioni ed i cationi.
- **Papike.xls,**
file per il ricalcolo dei pirosseni con il calcolo del Fe^{3+} determinato con il metodo di "Papike".
- **Granati.xls,**
file di ricalcolo per i granati, basato su un metodo proposto da Andrew J. Locock Computer & Geosciences 34 (2008) 1769-1780). H è ripartito nel tetraedro con Si e Al, inoltre il programma determina con il metodo di "Droop" oltre al Fe^{3+} il Mn^{3+} .
- **Carbonati.xls,**
file per ricalcolo dei carbonati. Partendo dalle misure della microsonda la % di CO_2 è determinata, sia in base alla differenza a 100, che attribuendo agli elementi misurati (Ca, Mg, Mn, Fe) la quantità di CO_2 a loro competente per stechiometria.
- **For-elem.xls,**
file di ricalcolo dove il dato di input è la percentuale dell'elemento.
- **Spinelli.xls.**
- **Zeoliti.xls.**
- **Zirconio.xls** questo file ricalcola anche fasi silicatiche di terre rare.
- **Solfuri.xls.**

Il foglio **Pesi-Ox-El** permette di convertire una percentuale di ossido in percentuale di elemento e viceversa in funzione dello stato di ossidazione definito. Inoltre, partendo dalla formula cristallografica di un minerale, è possibile risalire alla sua composizione in percentuale di elemento e ossido.

Fornule delle principali famiglie di minerali analizzati con EPMA

Minerale	Formula	N.O	N.C
Anfiboli	$W_{0-1} X_2 Y_5 Z_8 O_{22} (OH, F)_2$ <i>dove</i> W (K, Na) X (Ca, Na, Mg, Mn, Ca Fe ²⁺) Y (Al, Mn, Mg, Ti, Fe ³⁺) Z (Si, Al)	23	15,16
Carbonati	Ca CO ₃ Calcite MgCa (CO ₃) ₂ Dolomite Fe CO ₃ Siderite	3	2
Feldspati	Na Al Si ₃ O ₈ Albite Ca Al Si ₃ O ₈ Anortite K Al Si ₃ O ₈ Ortoclasio (Na, Ca) Al Si ₃ O ₈ Labradorite	8	5
Granati	$X_3 Y_2 (SiO_4)_3$ <i>dove</i> X (Ca, Mg, Fe ²⁺) Y (Al, Fe ³⁺ , Cr)	12	8
Miche	K ₂ Al ₄ Si ₆ Al ₂ O ₂₀ (OH, F) ₄ Muscovite K ₂ (Mg, Fe) ₆ Si ₆ Al ₂ (OH, F) ₄ Biotite K ₂ Mg ₆ Si ₆ Al ₂ (OH, F) ₄ Flogopite	22 22 22	14 16 16
Piroseni	Mg ₂ Si ₂ O ₆ Enstatite (Mg, Ca) ₂ Si ₂ O ₆ Dioside Fe ₂ Si ₂ O ₆ Ferrosilite (Mg, Fe, Ca) (Mg, Fe) Si ₂ O ₆ Pigeonite	6	4
Spinelli	Mg Al ₂ O ₄ Spinello Fe ²⁺ Al ₂ O ₄ Ercinite Fe ²⁺ Fe ³⁺ O ₄ Magnetite Mg Cr ₂ O ₄ Magnesiocromite Fe ²⁺ Cr ₂ O ₄ Cromite	4	3
Zeoliti	Na ₂ Ca ₂ Al ₆ Si ₉ O ₃₀ ·8(H ₂ O) mesolite Na ₂ [Al ₂ Si ₃₀ O ₁₀]·2(H ₂ O) Natrolite (Ca, Na) ₂₋₃ Al ₃ (Al, Si) ₂ Si ₁₃ O ₃₆ ·12H ₂ O Heulandite Na ₃ Ca ₃ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂]·n(H ₂ O) (n=28-32) Stilbite	30 - 38 10 - 12 72 - 98 72	
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, F, Cl)	13	9
Berillo	Be ₃ Al ₂ Si ₆ O ₁₈	36	22
Clorite	(Mg, Al, Fe) ₁₂ [(Si, Al) ₈ O ₂₀](OH) ₁₆	28	20
Epidoti	Ca ₂ (Fe ³⁺ Al) ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	25	16
Ilmenite	FeTiO ₃	3	2
Olivina	(Mg, Fe) ₂ SiO ₄	4	3
Sillimanite	Al ₂ SiO ₅	5	3
Staurolite	(Fe ²⁺ , Mg) ₂ (Al, Fe ³⁺) ₉ O ₆ [SiO ₄] ₄ (O, OH)	23	15
Talco	Mg ₆ [Si ₈ O ₂₀](OH) ₄	22	14
Titanite	CaTi[SiO ₄](O, OH, F)	5	3
Topazio	Al ₂ SiO ₄ (OF, F) ₂	24	20
Tormalina	Na(Mg, Fe, Mn, Li, Al) ₃ Al ₆ Si ₆ O ₁₈ (BO ₃) ₃ (OH, F) ₄	31	19
Zircone	ZrSiO ₄	4	2