



DIPARTIMENTO TERRA E AMBIENTE

Istituto di Geoscienze e Georisorse

Sede di Padova

LABORATORIO MICROSONDA ELETTRONICA

Responsabile A.M. FIORETTI

Rapporto Interno n° 37 - 2013

R. CARAMPIN, P. NIMIS

ANALISI DEL Fe³⁺ SU GRANATI CON METODO FLANK

Rapporto Interno n° 37 - 2013

ANALISI DEL Fe³⁺ SU GRANATI CON METODO FLANK

Test analitici e procedura di calibrazione con la microsonda elettronica Cameca SX50, CNR-IGG Padova

04 ottobre 2013

Raul Carampin, Paolo Nimis

1. Metodo Flank: finalità e teoria di base

Il metodo Flank è una tecnica analitica che permette di misurare quantitativamente il rapporto Fe³⁺/Fe_{tot} in fasi minerali mediante analisi in microsonda elettronica, strumento analitico che nel suo utilizzo di routine permette solo la misura del Fe totale. Rispetto ad altre tecniche di comune utilizzo, es. la spettroscopia Mössbauer, il metodo Flank offre numerosi vantaggi, come ad esempio la necessità di una minima quantità di campione (granuli singoli), il carattere non distruttivo dell'analisi, e una risoluzione spaziale < 4-5 µm.

Il metodo Flank sfrutta le piccole variazioni della lunghezza d'onda (λ) delle linee L α e L β del Fe, con conseguente spostamento delle posizioni angolari dei relativi picchi, che vengono indotte da variazioni nello stato di valenza del metallo. La Figura 1 mostra gli spettri di un almandino (solo Fe²⁺) e di un'andradite (solo Fe³⁺), raccolti in un intervallo angolare comprendente i picchi

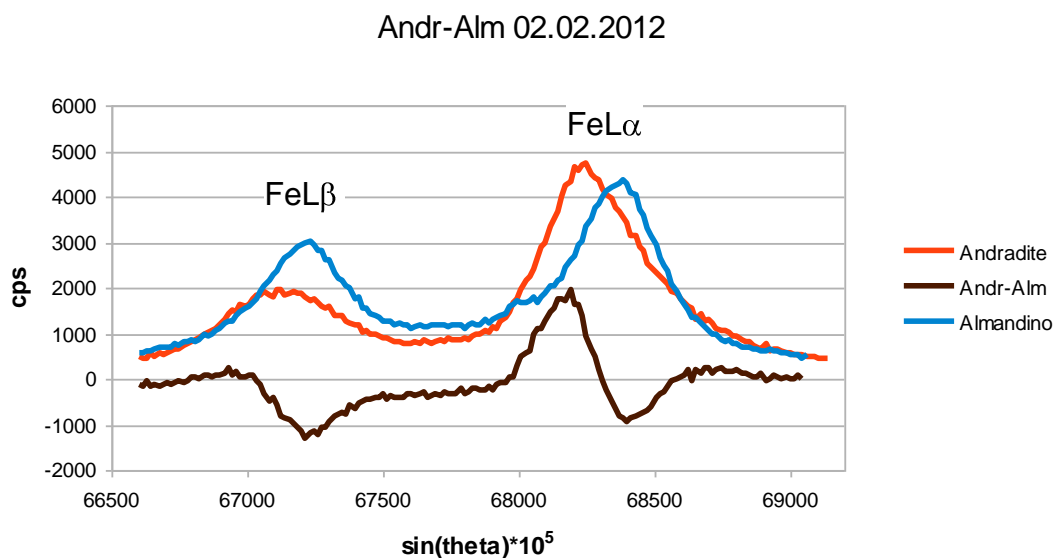


Fig. 1 - Spettri di almandino e andradite, raccolti a 15 kV e 110 nA per 30 secondi, step 15, e differenza tra i due spettri (Andr-Alm). Le massime differenze si registrano in corrispondenza dei valori 67255 e 68185. Questi rappresentano le posizioni "sensibili" utilizzate per le misurazioni nel metodo Flank.

FeL α e FeL β . È evidente lo spostamento indotto dallo stato di valenza del Fe. In granati di composizione intermedia, lo spostamento delle posizioni angolari sarà proporzionale al rapporto Fe³⁺/ Σ Fe. In termini assoluti, lo spostamento delle FeL α e FeL β è molto modesto, per cui la semplice valutazione delle loro posizioni angolari non è sufficientemente sensibile per un'analisi quantitativa dei rapporti Fe³⁺/ Σ Fe. Per massimizzare l'influenza dello stato di ossidazione del Fe sul risultato analitico, il metodo Flank prevede di misurare le L α e L β non alla posizione angolare del loro massimo, bensì alla posizione angolare in corrispondenza della quale è massima la *differenza* tra gli spettri del minerale a solo Fe²⁺ e di quello a solo Fe³⁺. Come si vede in Figura 1, lo spettro differenziale andradite–almandino mostra un massimo negativo posizionato sul *fianco* destro del picco FeL β e un massimo positivo posizionato sul *fianco* sinistro del picco FeL α . Da un punto di vista qualitativo, il *rapporto* tra i conteggi misurati in corrispondenza di queste due particolari posizioni angolari (convenzionalmente definito semplicemente *rapporto* L β /L α) sarà evidentemente basso per l'andradite e, più in generale, per un granato con solo Fe³⁺, ed elevato per l'almandino e, più in generale, per un granato con solo Fe²⁺.

La valutazione analitica del rapporto L β /L α così definito costituirà pertanto il passo essenziale per la misura del Fe³⁺/ Σ Fe sul campione ignoto. È da notare tuttavia che il rapporto L β /L α così misurato dipende anche significativamente dal contenuto di Fe totale. La calibrazione del metodo richiederà pertanto la valutazione delle variazioni di L β /L α in funzione del rapporto Fe³⁺/ Σ Fe e del contenuto di Fe totale, utilizzando una serie di granati standard di composizione opportuna. È da considerare che la morfologia dei picchi è influenzata sia dallo stato di ossidazione del Fe che dalla natura della fase analizzata, per cui l'analisi di fasi differenti richiederà calibrazioni distinte.

2. Definizione delle posizioni angolari L β e L α

Per la determinazione delle posizioni angolari di misura, gli spettri di almandino e andradite vengono raccolti a 15 kV e 110 nA, settando in modo differenziale il PHA del contatore dello spettrometro. La modalità differenziale è necessaria per minimizzare l'interferenza con la FeK α del 9° ordine (Fig. 2), che si ritrova a cavallo tra le posizioni angolari di FeL α e FeL β . I conteggi vengono effettuati nell'intervallo 66500–69000 in $\sin\theta \cdot 10^5$ (eventualmente riducibile per minimizzare i tempi), con uno step di 15 unità, ciascuno per 25 secondi.

Ripetute verifiche effettuate nel corso di svariati mesi nel nostro laboratorio hanno permesso di stabilire che le posizioni angolari così individuate (da qui in poi definite semplicemente L β e L α) si mantengono estremamente stabili nel tempo. Pertanto, questo passo preliminare nella procedura di calibrazione può essere considerato ormai non strettamente necessario¹. Potrà essere conveniente effettuare comunque una verifica periodica qualora le sessioni analitiche siano separate da tempi molto lunghi o siano stati effettuati interventi di manutenzione straordinaria allo spettrometro interessato.

¹ Allo stesso modo, la verifica della posizione angolare della FeK α di 9° ordine, proposta da Höfer & Brey (2007) come indicativa delle eventuali derive sulle posizioni angolari, è pure ritenuta non necessaria.

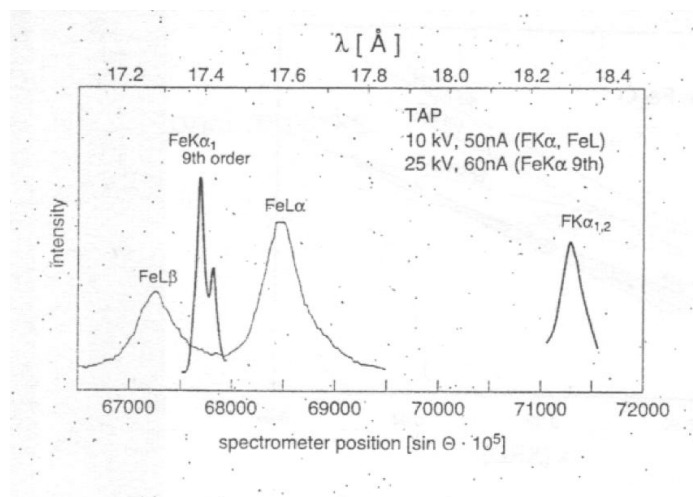


Fig. 2 – Posizioni in $\sin\theta$ delle linee FeL α , FeL β e FeK α del nono ordine. Spettri raccolti in modalit  integrale.

3. Fluttuazioni nel tempo dei conteggi di L β e L α e del rapporto L β /L α

Abbiamo analizzato l'andamento nel tempo dei conteggi relativi alle posizioni L α e L β (e del loro rapporto) misurati sullo stesso campione standard durante una singola sessione analitica giornaliera e in sessioni diverse (Fig. 3 e 4). Le conte di L α e L β risultano essere abbastanza stabili all'interno della stessa giornata, pur evidenziando una notevole dispersione ad inizio giornata (Fig. 3), probabilmente dovuta a variazioni di natura ambientale o strumentale (es. raggiungimento di uno stato termico stazionario) nelle prime ore di utilizzo macchina. Per minimizzare tali dispersioni, **si suggerisce di iniziare le sessioni di calibrazione e analisi solo nella tarda mattinata.**

Nonostante venga spesso riscontrata una leggera deriva nei conteggi di L α e L β , le variazioni del rapporto L β /L α all'interno di una singola sessione giornaliera rimangono contenute (Fig. 3 e 4) e, generalmente, paragonabili a quelle riportate da Höfer & Brey (2007) (Fig. 5). Tali variazioni sono da considerarsi quindi "normali" e intrinseche al metodo. Tuttavia   evidente che **il rapporto L β /L α pu  manifestare tra sessioni diverse variazioni sistematiche che vanno ben oltre la riproducibilit  della singola misura (Fig. 3 e 4).**   utile a questo proposito ricordare che Höfer & Brey (2007) hanno dimostrato che il rapporto L β /L α pu  essere soggetto a variazioni dovute a cause ambientali, per es. variazioni di temperatura dell'ordine di qualche grado (Fig. 5). Nei nostri test, le variazioni di L β /L α sembrano mostrare una possibile correlazione positiva con la temperatura monitorata all'interno del laboratorio e/o con l'entit  dei conteggi medi (Fig. 6). Nonostante i nostri test non consentano al momento di confermare con certezza l'influenza della temperatura sulla qualit  dei dati analitici, **  comunque consigliabile assicurare la costanza di tutte le condizioni analitiche, ivi inclusa la temperatura di laboratorio.**

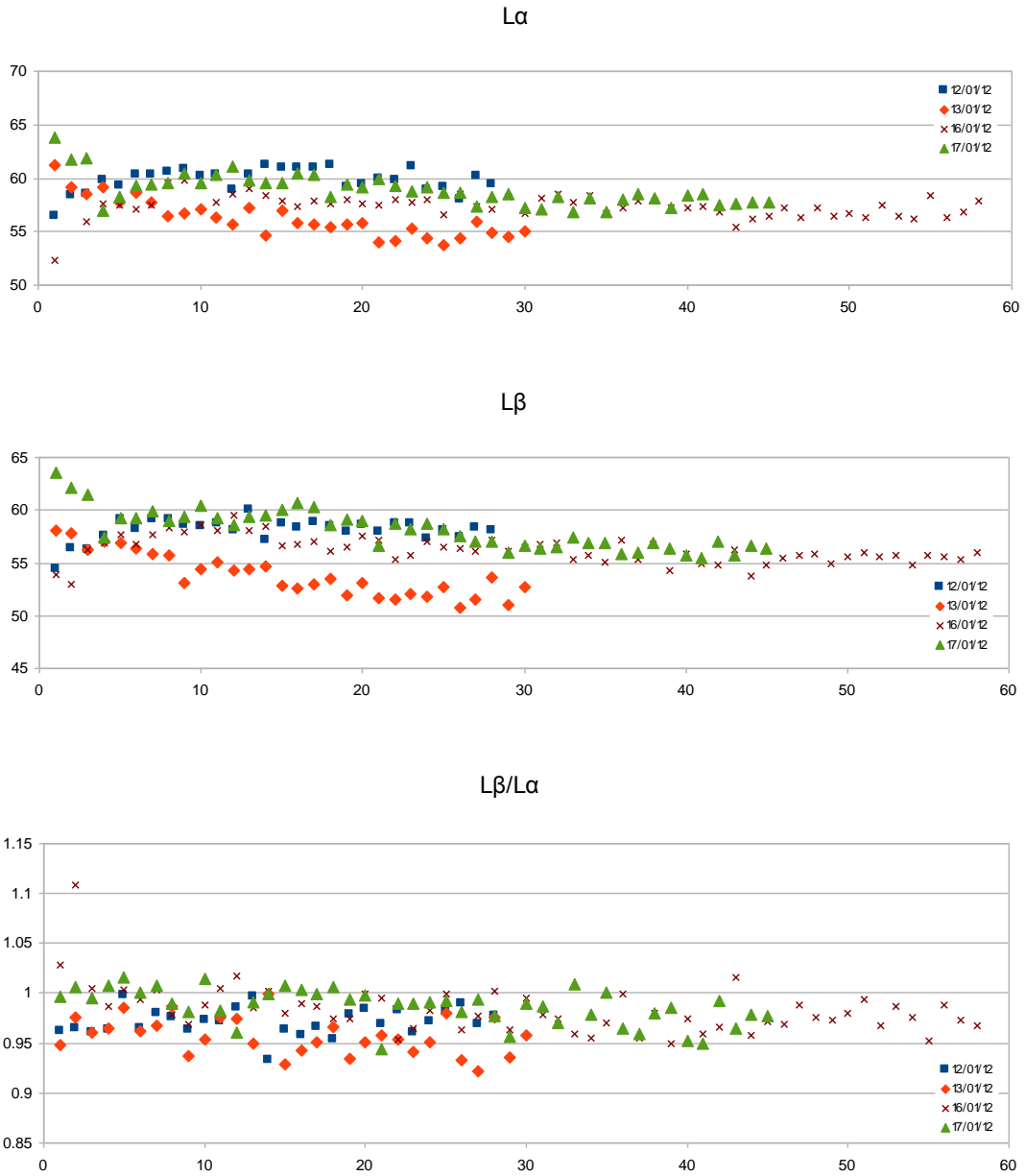


Fig. 3 - Variazione delle conte (cps) relative alle posizioni $L\alpha$ e $L\beta$ e del rapporto $L\beta/L\alpha$ su misure ripetute nel corso di diverse sessioni giornaliere sullo stesso granato standard (Damknolle). Si notino le forti oscillazioni nei conteggi nelle prime misure, effettuate nella prima parte della mattinata. Condizioni analitiche 15 kV, 80 nA, 180 s.

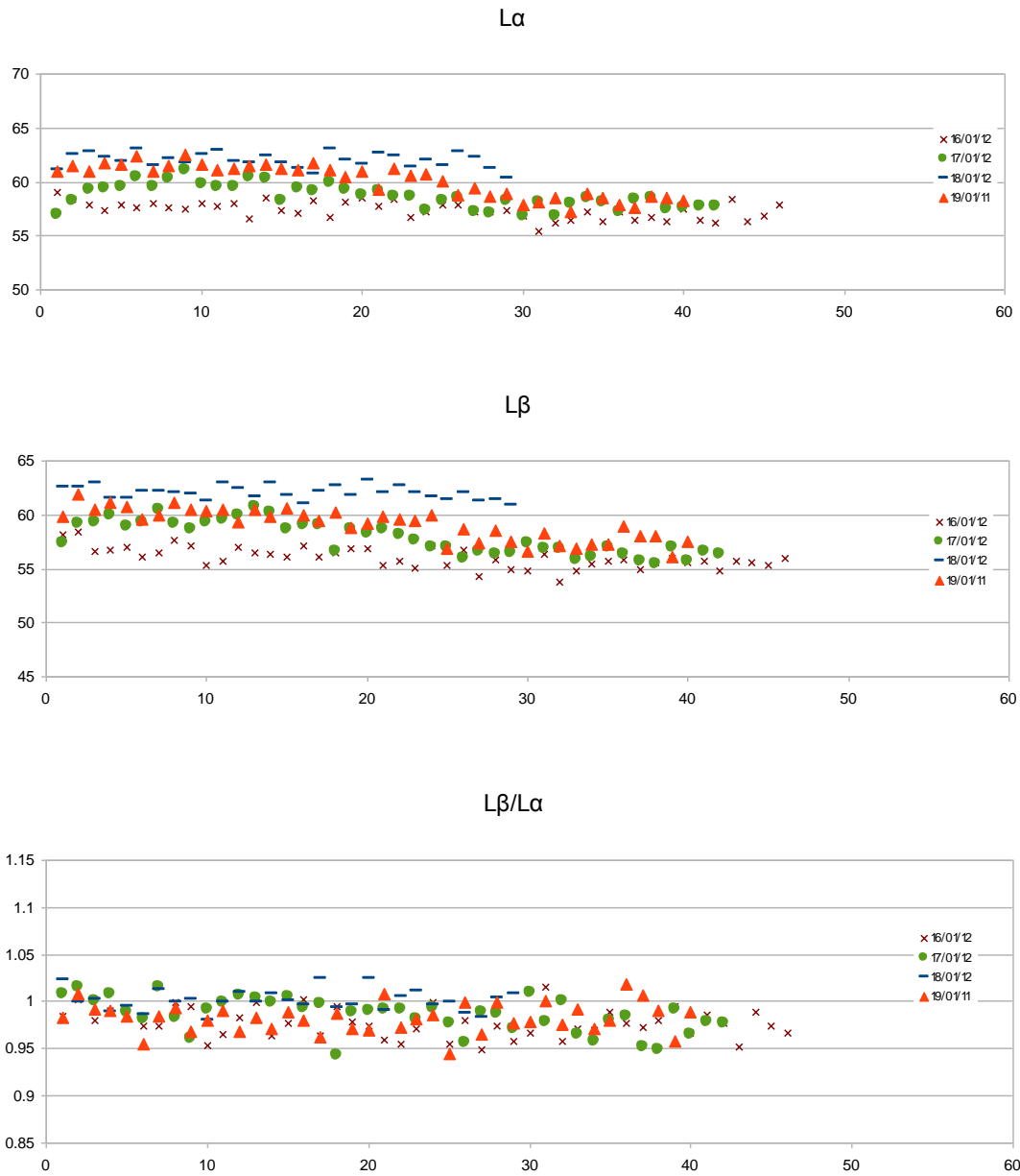


Fig. 4 - Variazione delle conte (cps) relative alle posizioni $L\alpha$ e $L\beta$ e del rapporto $L\beta/L\alpha$ su misure ripetute nel corso di diverse sessioni giornaliere sullo stesso granato standard (Damknohle). Sono state escluse le eventuali misurazioni effettuate nella prima parte della mattinata. Condizioni analitiche 15 kV, 80 nA, 180 s.

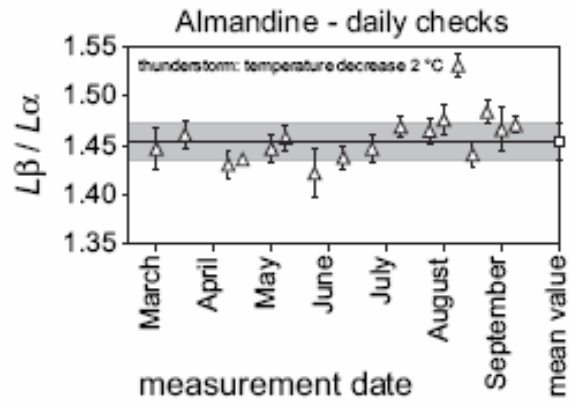


Fig. 5 - Variazione del rapporto $L\beta/L\alpha$ in funzione del tempo (da Höfer & Brey, 2007). Il valore che si discosta significativamente dall'andamento medio corrisponde ad una diminuzione di temperatura di 2°C causata da un evento meteorologico.

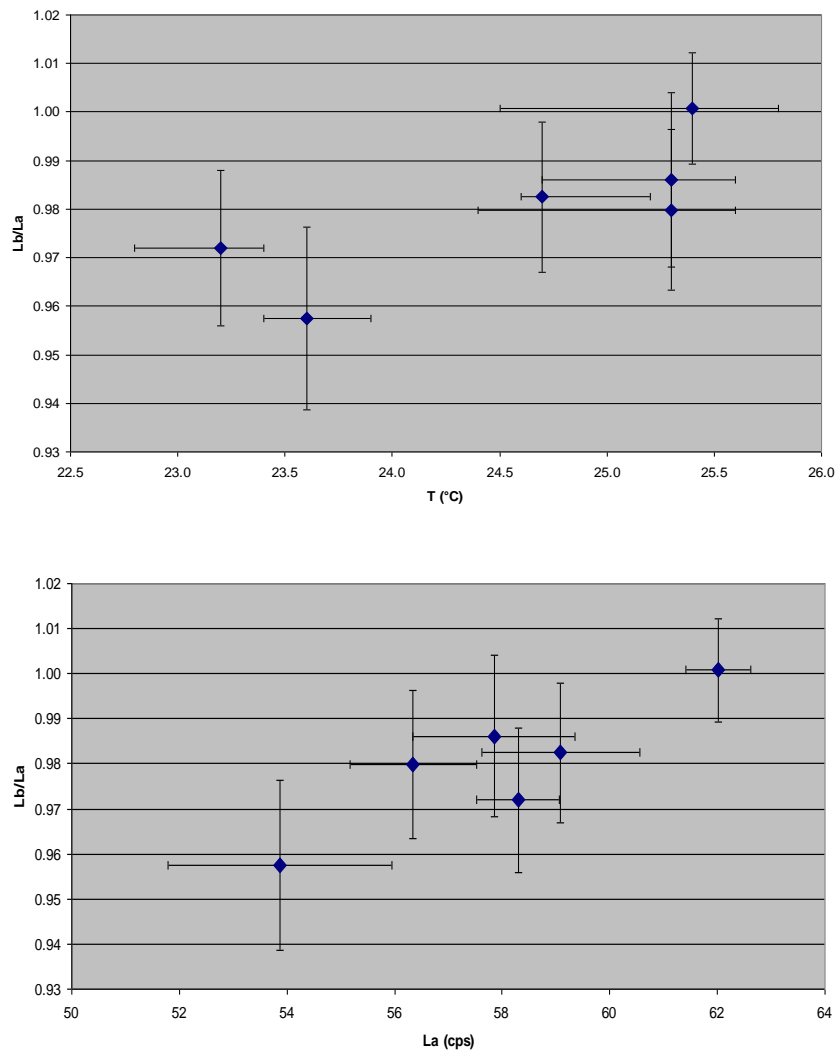


Fig. 6 - Variazione del rapporto $L\beta/L\alpha$ (media giornaliera) misurato sullo stesso granato standard (Damknolle) tra diverse sessioni, in funzione della temperatura media nel laboratorio e dei conteggi medi su $L\alpha$. Le barre di errore sulla temperatura indicano l'intervallo delle temperature registrate nel corso della sessione analitica.

4. Calibrazione del Metodo Flank su granati

Per ogni specie minerale è necessario realizzare una calibrazione ad hoc, utilizzando standard che coprano un intervallo sufficientemente ampio di composizioni in termini sia di Fe totale che di rapporti $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Per i granati, nei nostri test è stato utilizzato un set di standard con ΣFe variabile da 4.80 a 38.0 wt% (in elemento) e Fe^{3+} tra il 3% e il 13% del ferro totale (Tabella 1, 2).

Tabella 1 – Granati standard disponibili per le calibrazioni del Metodo Flank con la microsonda elettronica CAMECA SX50 (Padova). Sono riportati i valori di Fe totale (media di misure ripetute ottenute con la medesima microsonda elettronica in condizioni standard; v. testo) e i rapporti $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ nominali misurati mediante Mössbauer milliprobe.

Standard	ΣFe	σ	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$		$Fe^{3+}/\Sigma Fe$		$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	
	(wt%)		A	σ	B	calibr.	σ	
UA1	4.81	0.08	0.04	0.02	0.047	0.010	0.044	0.015
UA4	5.10	0.07	0.05	0.01	0.062	0.010	0.056	0.010
UA5	6.38	0.08	0.13	0.02	0.133	0.015	0.132	0.020
UA7	5.02	0.06	0.05	0.02	0.070	0.015	0.060	0.020
UA10	5.99	0.06	0.07	0.02	0.093	0.015	0.082	0.020
UA13	4.70	0.07	0.09	0.02	0.115	0.015	0.103	0.020
UA17	6.15	0.10	0.04	0.02	0.021	0.010	0.031	0.015
UA19	5.53	0.06	0.08	0.02	0.092	0.015	0.086	0.020
UA22	5.30	0.08	0.08	0.02	0.098	0.015	0.089	0.020
UA28	5.98	0.08	0.04	0.02	0.039	0.010	0.040	0.015
Ker	7.97	0.10					0.048	0.01
Mir2	10.47*	0.08					0.051	0.01
Mir13	10.96	0.10					0.05	0.01
Mir23	8.31	0.07					0.053	0.01
Damknolle	15.43	0.08					0.051	0.01
FRA-1	33.41	0.18					0.03	0.02
Ski21	38.03	0.26					0.12	0.02

Note:

Per la serie UA sono disponibili due analisi Mössbauer, effettuate su due set di granuli montati su due diversi porta-campioni; per alcuni di questi, la media dei due risultati (riportata nella colonna "calibr.") fornisce una statistica di calibrazione tendenzialmente migliore ed è quindi da ritenersi più accurata. La colonna "calibr." include pertanto i dati di riferimento da utilizzare per le calibrazioni. Il valore asteriscato per il contenuto di ΣFe è basato su un numero di analisi limitato ed è da ritenersi di valenza preliminare.

Dal punto di vista operativo, la misura delle $L\beta$ e $L\alpha$ sui campioni standard (e poi su quelli ignoti) richiede l'inserimento nel file per l'acquisizione delle analisi di due elementi fittizi, da misurare in corrispondenza dei valori angolari determinati preventivamente sulla base degli spettri di andradite e almandino (cfr. Fig. 1). Per comodità di riferimento, vengono inseriti rispettivamente il Br (per $L\beta$) e l'Ar (per $L\alpha$). Per minimizzare eventuali problemi di contaminazione delle analisi, è consigliata la misura programmata prima di $L\beta$ e poi di $L\alpha$ sullo stesso spettrometro (Höfer & Brey, 2007). Le condizioni da noi adottate di routine per le misure su tali elementi fittizi sono 15 kV e 120 nA, con tempi di

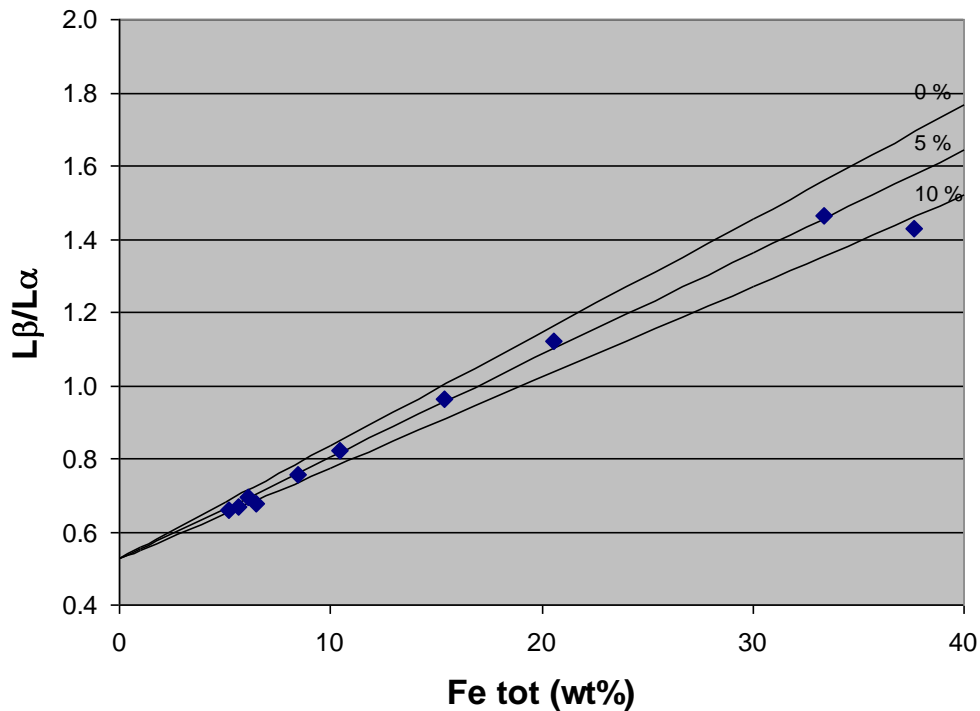


Fig. 7 - Variazione di $L\beta/L\alpha$ in funzione del Fe totale (wt%) e del rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$. Dati sperimentali su granati standard (simboli) e isoplete del rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ (0%, 5%, 10%) calcolate mediante calibrazione sugli stessi standard.

180 s. Chiaramente, un valore più elevato della corrente (es. 150 nA), che permette di aumentare il segnale, e tempi più lunghi (es. 240 s) consentono di migliorare la statistica di conteggio. Di ciò va tenuto conto soprattutto nel caso di calibrazioni finalizzate alla misura di granati a basso contenuto di Fe (ad esempio granati di mantello con $\Sigma Fe < 6$ wt%). Un ulteriore accorgimento consiste nell'apportare piccole variazioni alla tensione del bias, in modo tale da aumentare il segnale, e quindi la statistica, pur rimanendo all'interno dell'intervallo proporzionale ottimale.

Le relazioni tra $L\beta/L\alpha$, ΣFe e rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ sono del tipo illustrato in Figura 7. Le relazioni sono descrivibili da una funzione del tipo

$$Fe^{3+}/\Sigma Fe = a + b/\Sigma Fe + c \cdot (L\beta/L\alpha) / \Sigma Fe, \quad (1)$$

dove a , b , e c sono delle costanti da determinare mediante regressione lineare multipla sulla base degli standard di composizione nota. Per i nostri granati, con **contenuti di Fe totale < 38 wt%**, l'inserimento nella formula di un termine del tipo $d \cdot L\beta/L\alpha$ o di termini non lineari non ha mai prodotto miglioramenti significativi della statistica di calibrazione. Un foglio di calcolo Excel opportunamente preparato consente di ricavare i parametri della calibrazione in pochi semplici passaggi (Fig. 8).

Gli errori propagati sulla valutazione del rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ dipendono essenzialmente dall'errore sul rapporto $L\beta/L\alpha$, dal contenuto di Fe totale e dal valore assoluto del parametro c ottenuto dalla calibrazione dell'espressione (1).

Campioni standard													
Campioni	Misure Microsonda				Mössbauer				Flank		$\Delta Fe^{3+}/\Sigma Fe$		
	wt% Fe	σ	$L\beta/L\alpha$	σ	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	σ	Fe2+	σ	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	σ	Flank-Möss	SR	WSR
Damknolle	15.43	0.08	1.0050	0.0125	0.051	0.010	14.64	0.17	0.051	0.02	0.00	0.00000	0.00
Ua1	4.81	0.08	0.6777	0.0099	0.044	0.015	4.60	0.11	0.063	0.04	0.02	0.00039	1.72
UA4	5.10	0.07	0.6897	0.0069	0.056	0.010	4.81	0.08	0.049	0.03	-0.01	0.00005	0.49
UA5	6.38	0.08	0.7040	0.0073	0.132	0.020	5.54	0.15	0.134	0.02	0.00	0.00001	0.02
UA7	5.02	0.06	0.6860	0.0112	0.060	0.020	4.72	0.12	0.055	0.05	-0.01	0.00003	0.07
UA17	6.15	0.10	0.7250	0.0098	0.031	0.015	5.96	0.13	0.038	0.03	0.01	0.00006	0.28
UA19	5.53	0.06	0.6962	0.0091	0.086	0.020	5.05	0.12	0.075	0.04	-0.01	0.00011	0.28
UA13	4.70	0.07	0.6671	0.0082	0.103	0.020	4.22	0.11	0.097	0.04	-0.01	0.00003	0.08
MIR 23	8.31	0.07	0.7882	0.0073	0.053	0.020	7.87	0.18	0.049	0.02	0.00	0.00001	0.04

Dati Moss sugli UA sono medie delle due analisi disponibili

Parametri calibrazione			
$Fe^{3+}/\Sigma Fe = a + b/\Sigma Fe + c \cdot (L\beta/L\alpha)/\Sigma Fe + d \cdot (L\beta/L\alpha)$			
	σ	σ_{rel}	
a	0.71607	0.09	0.12
b	11.5963	1.47	0.13
c	-21.7448	2.78	-0.13
d	0	fisso	
int	0.533	m	0.0329

Risolutore	
ΣSR	0.0007
χ^2	2.97
χ^2_{red}	0.49

Accertarsi che nelle celle del risolutore gli intervalli includano tutti e solo gli std da usare per la calibrazione

Campioni da misurare						
Campioni	Misure Microsonda				Flank	
	wt% Fe	σ	$L\beta/L\alpha$	σ	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	σ
KGG-50	6.19	0.067	0.7199	0.0098	0.060	0.034
KGG-62	6.50	0.082	0.7184	0.0107	0.097	0.036
KGG-62a	5.62	0.104	0.7066	0.0108	0.046	0.042

Fig. 8 – Foglio di calcolo per la calibrazione del metodo Flank.

Tale valore tende ad essere più elevato per calibrazioni effettuate in sessioni durante le quali i rapporti $L\beta/L\alpha$ misurati risultano tendenzialmente bassi (cfr. Fig. 3 e 4). Una formula approssimata per la valutazione dell'errore statistico è la seguente:

$$\sigma(Fe^{3+}/\Sigma Fe) = |c| \cdot \sigma(L\beta/L\alpha) / \Sigma Fe, \quad (2)$$

dove $\sigma(L\beta/L\alpha)$ è la deviazione standard sul rapporto $L\beta/L\alpha$, calcolata sulla base di ripetute misurazioni sullo stesso campione. In alternativa, l'errore sul rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ può essere valutato semplicemente come deviazione standard dei valori $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ottenuti dalle misurazioni ripetute di $L\beta/L\alpha$.

Le nostre prove mostrano che 10 misure sullo stesso campione *omogeneo* in condizioni di routine (15 kV, 120 nA, 180 s) sono statisticamente sufficienti ad ottenere un errore sul rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ calcolato paragonabile a quello ottenibile con la spettroscopia Mössbauer **per granati con contenuti di $\Sigma Fe > 6.5 wt\%$** (Fig. 9). Per granati con contenuti di Fe inferiori, gli errori propagati tendono ad aumentare velocemente, anche se il buon accordo con i dati Mössbauer assicura in ogni caso il mantenimento di una buona accuratezza (Fig. 9). Si è verificato comunque che un maggiore numero di punti analisi può talora contribuire a migliorare l'accuratezza del dato per granati con Fe particolarmente ridotto e $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ elevato (cfr. standard UA13; Tabella 1), per i quali i rapporti $L\beta/L\alpha$ risultano essere molto bassi e molto sensibili a piccole oscillazioni analitiche. L'utilizzo di condizioni più spinte (es. 15 kV, 150 nA, 240 s) può consentire un significativo miglioramento della precisione delle misure (Fig. 10), ed è consigliato per misurazioni su granati a basso Fe.

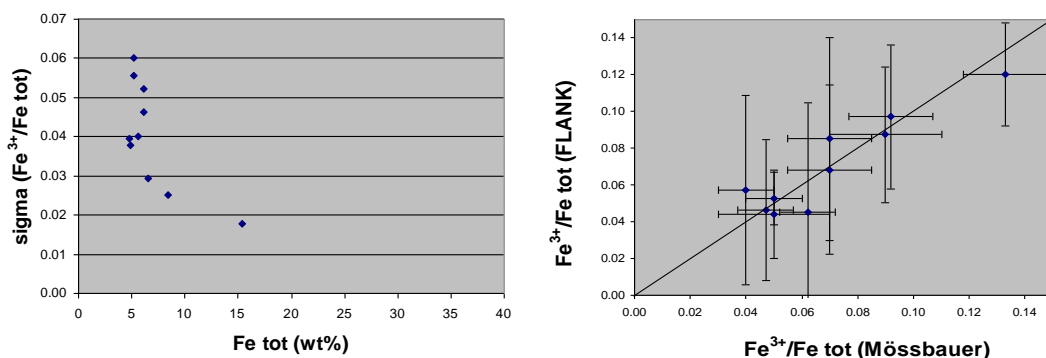


Fig. 9 – Variazione dell'errore calcolato su rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ottenuto con il metodo Flank in funzione del contenuto di ΣFe e accordo tra valori nominali (Mössbauer) e calcolati (Flank) per una serie di granati standard. Condizioni analitiche 15 kV, 120 nA, 180 s.

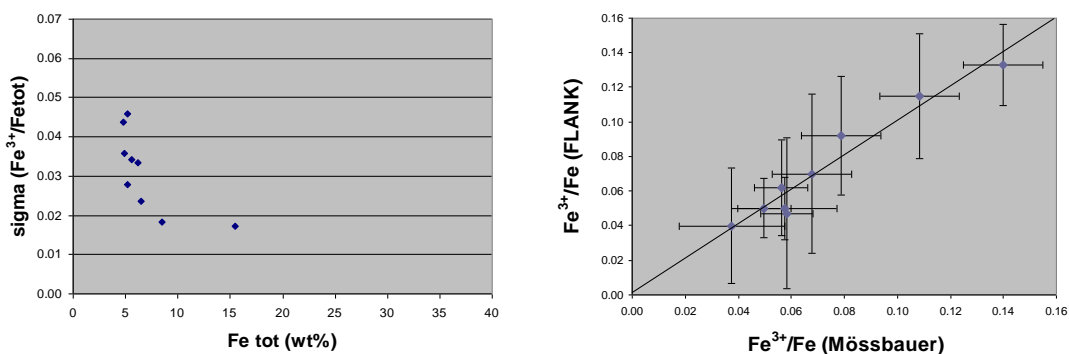


Fig. 10 – Variazione dell'errore calcolato su rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ottenuto con il metodo Flank in funzione del contenuto di ΣFe e accordo tra valori nominali (Mössbauer) e calcolati (Flank) per una serie di granati standard. Condizioni analitiche 15 kV, 150 nA, 240 s.

5. Valutazione del rapporto $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ su campioni ignoti

Una volta ottenuta e verificata la bontà della calibrazione, si può procedere alla misurazione dei campioni ignoti. In questo caso, il file di analisi dovrà comprendere sia gli elementi reali (per la valutazione del contenuto di Fe) che quelli fittizi (per la misura di $L\beta$ e $L\alpha$). Essendo la misura di $L\beta$ e $L\alpha$ particolarmente delicata, al fine di contenere eventuali derive meccaniche legate a continui spostamenti dello spettrometro, si consiglia di dedicare uno spettrometro (TAP) alla loro misura, ripartendo il carico analitico come segue: spettrometro 1 (LIF) – Fe, Mn, Cr; spettrometro 2 (TAP) – Si, Al, Na, Mg; spettrometro 3 (PET) – K, Ca, Ti; spettrometro 4 (TAP) – Br (= $L\beta$), As (= $L\alpha$). Per gli elementi reali, le condizioni adottate sono 15 kV e 30 nA, con tempi di 20 s al picco + 10 s per ciascun background per il Fe, e di 10 s al picco + 5 s per ciascun background per gli altri elementi, distinte quindi da quelle utilizzate per gli elementi fittizi (cioè per $L\beta$ e $L\alpha$). Le condizioni specifiche adottate per il Fe sono finalizzate a massimizzare la precisione della misura di questo elemento. Come già detto, per composizioni poco ferrifere, “Br” e “As” devono essere misurati con

correnti di almeno 150 nA e tempi di almeno 240 s. Va da sé che gli elementi fittizi devono essere esclusi dal ricalcolo necessario per la trasformazione dei conteggi in percentuali in peso degli elementi/ossidi.

Una serie di test effettuati su vari granati standard naturali e sintetici ha mostrato che le analisi chimiche più accurate si ottengono utilizzando i seguenti standard a disposizione del nostro laboratorio: diopside (per Si e Ca), piropo Kakanui (per Mg e Al), albite (per Na), e gli ossidi Fe_2O_3 , Cr_2O_3 e MnTiO_3 per gli altri metalli. L'utilizzo di un almandino puro come standard per il Fe potrebbe forse migliorare ulteriormente l'accuratezza delle analisi per composizioni con elevato Fe. Al momento, tuttavia, il nostro laboratorio non dispone di uno standard adatto a tale scopo. La nostra attuale esperienza dimostra che eventuali errori sistematici sul Fe non sono comunque tali da influire significativamente sull'accuratezza delle calibrazioni e delle misure sui campioni ignoti.

Per preservare l'accuratezza della stima dei rapporti $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, è comunque fondamentale che la misura del contenuto di Fe totale sul campione ignoto sia effettuata in condizioni perfettamente confrontabili con quelle utilizzate per la medesima misura sugli standard. Per tale motivo, è sempre opportuno confrontare i valori ufficiali riportati in Tabella 1 (e usati per la calibrazione) con quelli misurati direttamente su uno o più standard durante la stessa sessione analitica in cui vengono misurati i campioni ignoti. A tal fine è conveniente utilizzare i due standard Damknolle e UA1 (cfr. Tabella 1), i quali, oltre ad essere caratterizzati da contenuti di Fe molto diversi, presentano dimensioni sufficientemente elevate. I medesimi standard possono essere opportunamente utilizzati anche per controllare eventuali derive sulla misura del rapporto $L\beta/L\alpha$ nel corso delle diverse sessioni analitiche (cfr. 6. *Fluttuazioni nel tempo delle calibrazioni*).

6. Fluttuazioni nel tempo delle calibrazioni

È stato osservato che il valore calcolato del rapporto $L\beta/L\alpha$ può modificarsi nel tempo a causa di derive strumentali e/o ambientali (cfr. Fig. 3 e 4). La variazione tende tipicamente ad aumentare in proporzione al contenuto di Fe totale, determinando quindi una lieve rotazione delle isoplete del rapporto $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ nel diagramma $L\beta/L\alpha$ vs. ΣFe , accompagnata talvolta da una leggera variazione anche dell'intercetta a $\Sigma\text{Fe} = 0$ (Fig. 11). Dal punto di vista pratico, tali fluttuazioni comportano sotto- o sovra-stime nella valutazione del rapporto $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, che potranno essere tanto maggiori quanto minore è il contenuto di Fe totale. La misura di campioni ignoti richiederà quindi una verifica periodica dei rapporti $L\beta/L\alpha$ su campioni standard.

A tal fine, è opportuno scegliere almeno due standard di riferimento, caratterizzati da contenuti di Fe totale molto diversi (es. UA1 $\Sigma\text{Fe} = 4.81$ wt%, e Damknolle $\Sigma\text{Fe} = 15.43$ wt%). Su tali standard si ripetono le misure ad intervalli di tempo regolari (per es. a inizio e fine sessione, sempre con un minimo di 10 punti per campione). In presenza di fluttuazioni sensibili tra sessioni diverse, se l'entità della variazione in senso relativo dei rapporti $L\beta/L\alpha$ è la stessa per entrambi gli standard, si potrà apportare una semplice correzione ai rapporti misurati sui campioni ignoti (moltiplicandoli per un fattore costante, ricavato empiricamente dal controllo sugli standard), in modo tale da renderli

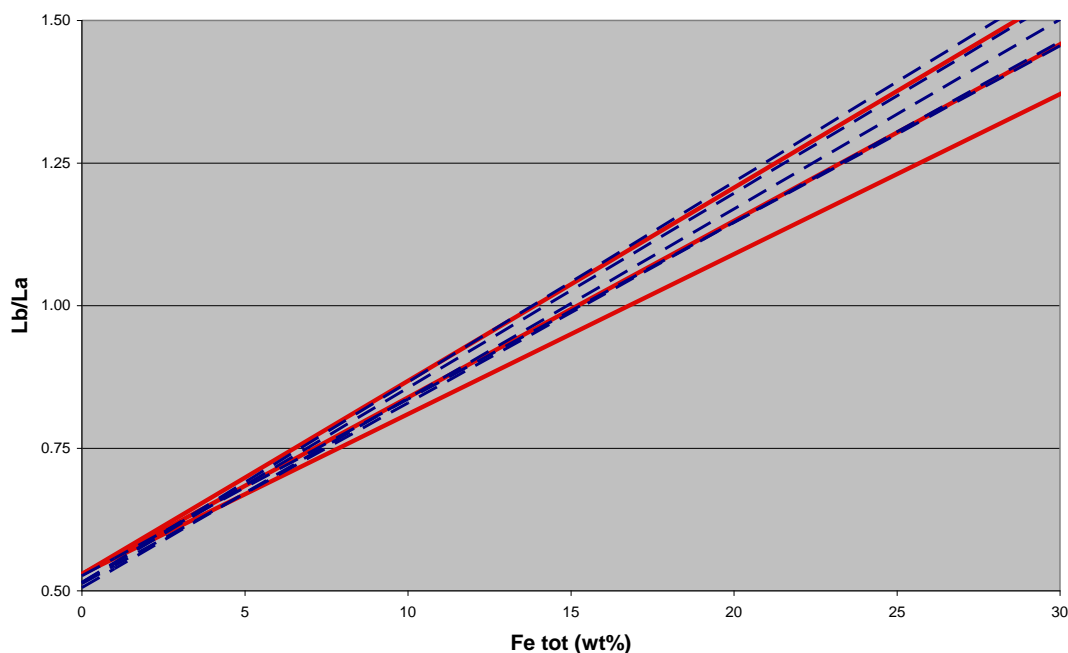


Fig. 11 – Fluttuazioni nel tempo delle calibrazioni. Le tre linee continue indicano la relazione $L\beta/L\alpha$ vs. ΣFe calcolata per $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0\%$, 5% e 10% sulla base della calibrazione ottenuta il 6 ottobre 2011. Le linee tratteggiate indicano la relazione per $Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0\%$ calcolata sulla base delle calibrazioni ottenute in altre cinque sessioni successive (da luglio 2012 a novembre 2012).

nuovamente confrontabili con la precedente calibrazione. Nel caso di fluttuazioni anomale, sarà necessario procedere ad una nuova calibrazione.

7. Tempi

Le analisi con metodo Flank richiedono tempi molto lunghi rispetto ad una normale analisi in microsonda elettronica. La determinazione delle posizioni angolari di $L\beta$ e $L\alpha$ con raccolta degli spettri di almandino e andradite richiede ca. 2 ore. Il resto della giornata viene tipicamente impegnato per la calibrazione: l'acquisizione dei rapporti $L\beta/L\alpha$ per una serie di standard (tipicamente 8–10 campioni) richiede ca. 10–12 ore. Con la giornata successiva, verificata la bontà della calibrazione, si può procedere alle misure sui campioni ignoti, che richiederanno almeno 1 ora per campione per la misura dei rapporti $L\beta/L\alpha$ (es. 10 misure ciascuno a 180 s), a cui va aggiunta ca. ½ ora per l'analisi chimica completa. Da considerare nei tempi anche la verifica periodica sugli standard, opportuna a inizio e fine sessione. Normalmente, una singola sessione consente la misura di un massimo di 4 campioni ignoti.

Bibliografia

Höfer H.E. & Brey G.P. (2007) The iron oxidation state of garnet by electron microprobe: Its determination with the Flank method combined with major-element analysis. *American Mineralogist*, 92: 873–885.

Tabella 2 – Composizioni complete degli standard, analizzate a 15 kV, 30 nA, con tempi di 20 s al picco + 10 s per ciascun background per il Fe, e di 10 s al picco + 5 s per ciascun background per gli altri elementi.

	UA1	UA4	UA5	UA7	UA10	UA13	UA17	UA19
SiO₂	42.34(26)	42.19(20)	41.54(17)	41.38(16)	41.68(27)	41.22(30)	41.06(19)	41.18(19)
TiO₂	0.04(2)	0.04(2)	0.73(4)	0.26(2)	0.04(1)	0.12(2)	0.03(2)	0.26(1)
Al₂O₃	21.08(21)	19.70(23)	19.43(23)	19.64(20)	20.48(27)	18.32(23)	19.18(17)	17.68(20)
Cr₂O₃	4.51(12)	6.28(14)	4.39(12)	5.72(15)	4.80(12)	7.78(19)	6.84(29)	8.10(18)
FeO_{tot}	6.19(10)	6.56(9)	8.21(10)	6.46(8)	7.71(7)	6.05(8)	7.91(12)	7.11(7)
MnO	0.28(4)	0.36(3)	0.31(3)	0.33(4)	0.40(4)	0.34(4)	0.47(3)	0.39(5)
MgO	22.04(27)	22.73(28)	20.08(22)	20.67(21)	20.14(23)	19.98(17)	20.18(29)	19.54(23)
CaO	3.92(5)	2.30(5)	5.21(7)	5.25(7)	4.93(6)	6.06(5)	4.17(20)	5.75(8)
Na₂O	0.01(1)	0.02(1)	0.03(1)	0.02(2)	0.02(2)	0.01(1)	0.01(2)	0.03(2)
Totale	100.41	100.19	99.93	99.72	100.21	99.87	99.85	100.03
Si	2.991	2.997	2.989	2.972	2.983	2.979	2.968	2.989
Ti	0.002	0.002	0.039	0.014	0.002	0.007	0.001	0.014
Al	1.754	1.650	1.648	1.662	1.727	1.560	1.634	1.512
Cr	0.252	0.353	0.250	0.325	0.272	0.444	0.391	0.465
Fe³⁺	0.008	0.001	0.050	0.044	0.034	0.026	0.038	0.023
Fe²⁺	0.357	0.389	0.444	0.344	0.427	0.339	0.441	0.409
Mn	0.017	0.022	0.019	0.020	0.024	0.021	0.029	0.024
Mg	2.321	2.407	2.154	2.213	2.149	2.152	2.175	2.114
Ca	0.296	0.175	0.402	0.404	0.378	0.469	0.323	0.447
Na	0.001	0.003	0.005	0.002	0.003	0.002	0.001	0.005
Totale	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000
	UA22	UA28	Ker	Mir13	Mir23	Damknolle	Ski21	FRA-1
SiO₂	40.51(16)	41.08(16)	41.70(25)	40.56(11)	41.42(12)	39.42(12)	35.06(14)	35.93(19)
TiO₂	0.77(3)	0.04(3)	0.40(3)	0.47(3)	0.46(3)	0.35(3)	0.01(1)	0.01(1)
Al₂O₃	17.10(22)	18.11(18)	24.05(12)	23.60(6)	24.02(8)	22.57(8)	15.90(18)	20.37(16)
Cr₂O₃	8.00(18)	8.03(22)	0.13(5)	0.02(2)	0.04(2)	0.03(3)	0.02(2)	0.02(2)
FeO_{tot}	6.82(11)	7.70(11)	10.25(13)	13.98(11)	10.69(9)	19.85(11)	48.92(34)	42.99(23)
MnO	0.40(4)	0.49(5)	0.34(3)	0.37(3)	0.33(2)	0.55(3)	0.02(2)	0.05(2)
MgO	18.37(19)	19.81(19)	18.41(9)	15.44(11)	18.03(11)	10.41(4)	0.01(1)	0.50(5)
CaO	7.59(8)	4.71(8)	5.27(4)	6.07(7)	5.47(4)	7.46(7)	0.02(1)	0.68(3)
Na₂O	0.06(2)	0.03(2)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(2)	0.04(2)	0.01(1)	0.01(1)
Totale	99.62	100.00	100.56	100.52	100.46	100.66	99.96	100.54
Si	2.967	2.980	2.967	2.942	2.956	2.949	2.959	2.950
Ti	0.042	0.002	0.021	0.025	0.025	0.020	0.001	0.000
Al	1.476	1.548	2.017	2.017	2.021	1.989	1.581	1.971
Cr	0.463	0.461	0.007	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001
Fe³⁺	0.053	0.031	0.001	0.050	0.016	0.077	0.499	0.129
Fe²⁺	0.365	0.436	0.608	0.798	0.622	1.165	2.953	2.823
Mn	0.025	0.030	0.020	0.022	0.020	0.035	0.002	0.003
Mg	2.005	2.142	1.953	1.670	1.918	1.161	0.001	0.061
Ca	0.596	0.366	0.402	0.471	0.418	0.598	0.002	0.060
Na	0.009	0.004	0.002	0.003	0.001	0.006	0.001	0.001
Totale	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000	8.000