طريقة لتصحيح قياسات الاشعة السينية الوميضية في التحليل الكمي للعناصر النزرة في مواد جيولوجية رسوبية

عاهد يونس الملاح ، سالم محمود الدباغ
قسم علوم الارض ، كلية العلوم ، جامعة الموصل ، الموصل ، العراق
Email: ahid_y@yahoo.com

(تاريخ الاستلام: 31 / 3 /2013 ---- تاريخ القبول: 17 / 9 /2013)

الملخص

استندت هذه الدراسة على ملاحظة الاستقرار النسبي لقيم معامل الامتصاص الكتلي (μ) لمدى من طول الموجة (0.4 A° -3.05 A°) عند التحليل الكمي للعناصر النزرة في مواد جيولوجيةرسوبية عر اقية (فوسفورايت، كاربونات، بورسيليناىت، طين) ، حيث اشارت الحسابات اللاحقة لنفس النماذج وعند نفس المدى من طول الموجة الى تقارب في مديات قيمة النسبة بين معامل الامتصاص الكتلي للنموذج المجهول الى معامل الامتصاص الكتلي للنموذج القياسي (μ_x/μ_s) في حالة استخدام كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) واوكسيد السليكون (SiO_2) واوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) كنماذج قياسية خارجية . وفي حالة القياسات الدقيقة للشدة الصافية للنموذج القياسي $(N.I.)_s$ والنموذج المجهول $(N.I.)_x$ فان استخدام النماذج القياسية المذكورة كنماذج قياسية خارجية توفر طريقة دقيقة لتحليل اعداد من العناصر النزرة في صخور رسوبية مختلفة ومستويات من الدقة التحليلية افضل من 10%.

الكلمات المفتاحية : معامل الامتصاص الكتلي ، العناصر النزرة ، صخور رسوبية ، الشدة الصافية .

المقدمة

يعد التحليل الكيميائي للنماذج الجيولوجية باستخدام جهاز الاشعة السينية الومضية (XRF) في الوقت الحاضر من التقنيات الروتينية والمقبولة بشكل واسع مقارنة بالطرق التحليلية التقليدية (wet chemical) مثلا.

يمكن تحسس العناصر الرئيسة الخفيفة بوساطة طيف جهاز الاشعة السينية الوميضية على الرغم من ان حساسية هذا الطيف تنخفض بشكل متجانس مع نقصان العدد الذري باتجاه عنصر النيكل (Z=28) [2]، ولكنها بصورة عامة تكون كافية لتحسس العناصر التي تمتلك عدد ذري اكبر من عنصر الكالسيوم (Z=20) لذلك فان مناقشة تحليل العناصر الاثرية سوف يتحدد في العناصر ذي العدد الذري اكبر من (Z=21) .

اوضح كل من [2] و [3] و [4] و [5] و [6] و [7] طرق لتقدير العناصر الاثرية في النماذج الجيولوجية باستخدام جهاز الاشعة السينية الوميضية وذلك بالاعتماد على العلاقة الاتية :

$C_{sample} = (I_{sample} / I_{standard}) (\mu_{sample} / \mu_{standard}) C_{standard}$

حيث ان : I= الشدة و μ = معامل الامتصاص الكتلي و C = تركيز العنصر

وتصاحب عملية تقدير العناصر النزرة في جهاز الاشعة السينية الوميضية اخطاء نظامية ناتجة عن الاختلافات الحاصلة في المعادن الاساسية (matrix) مابين النماذج المجهولة والنماذج القياسية وتحدد تاثيرات الاخطاء النظامية بقيمة معامل الامتصاص الكتلي الذي ينعكس بالتالي على مقدار شدة طيف الشعاع المميز للعنصر الاثري والتي تعد مشكلة رئيسة في طرق التحليل بالاشعة السينية ولذلك يتطلب ضبط قياسات الشدة في كل من النماذج القياسية والمجهولة.

وهنالك تقنيتان اساسيتين مقترحة عالميا لغرض التقليل من هذه الاخطاء النظامية [7] وهذا ما اشار اليه ايضا [8]:

1. في حالة توفر المعلومات عن التركيب الكيميائي الاساسي للنموذج المراد تحليله للعناصر النزرة [9] .فان التصحيح يتطلب حساب معامل الامتصاص الكتلي للنماذج المطلوب تحليلها .
2. في حالة عدم توفر المعلومات عن التركيب الكيميائي الاساسي للنموذج يتم الاعتماد على الطرق التجريبية الاتية :

أ. طريقة مباشرة: [10] و[11] و[12] و[13]. والمتضمنة قياس معامل الامتصاص الكتلي عند خطوط تحليل العناصر المطلوب تحليلها.

ب. طريقة غير مباشرة : عن طريق قياس اما شدة الانعكاس اللاتوافقي (Compton scatter) [3] و [4] و 14] و [7] و[15] . او قياس شدة الانعكاس التوافقي (primary beam) [16] والتي تمثل معكوس معامل الامتصاص الكتلي.

تعتمد الدراسة الحالية على طريقة تجريبية رياضية وذلك من خلال ملاحظة استقرار نسبة معامل الامتصاص الكتلي للنموذج الى معامل الامتصاص الكتلي للنموذج القياسي (μ sample/ μ standard) وعلى مدى واسع من الاطوال الموجية (0.4-3.05A°) ، وتعد هذه النسبة اكثر اهمية من القيمة المطلقة للامتصاص (absolute value) والغرض من هذه الملاحظة هو ايجاد طريقة سهلة وسريعة في تقدير العناصر النزرة في النماذج الجيولوجية الرسوبية (المتمثلة بصخور كل من: الفوسفورايت، الكاربونات ، البورسيليناىت ، الطين) . فضلا عن اعتماد هذه الطريقة على نماذج قياسية خارجية نقية متمثلة ب : كاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) واوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) واوكسيد السليكون (SiO_2) والتي جرى اقتراحها من قبل [1]

ISSN:1813 – 1662

لتحليل العناصر النزرة في الصخور السليكاتية باستثناء (SiO_2) ، الا ان نفس النماذج القياسية اعلاه جرى استخدامها في الدراسة الحالية لتحليل العناصر في الصخور الرسوبية . ومن المفيد ذكره ان دراسة [1] اقترحت استخدام النموذج القياسي($CaCO_3$) في تحليل العناصر النزرة في الصخور الجيرية .

البيانات وطريقة العمل:

استخدمت في الدراسة الحالية بيانات تحليلية لصخور رسوبية المنشأ عراقية [17] و [18] و19 و[20] متمثلة بـ:

– رواسب فوسفاتية عائدة لتكوين الدكمة (الكريتاسي العلوي) في منطقة الصحراء الغربية العراقية بواقع (17) نموذج.

– صخور كاربونانية عائدة لتكوين الفتحة (الميوسين الاوسط) في منطقة بطمة الغربية بواقع (10) نموذج.

– صخور البورسيلنايت عائدة لتكوين عكاشات (الباليوسين) في الصحراء الغربية العراقية بواقع(16) نموذج .

– صخور طينية عائدة لتكوين عكاشات (الباليوسين) في الصحراء الغربية بواقع (29) نموذج .

ولغرض ايجاد قيمة (R) (الامتصاص النسبي μ sample / μ standard) فقد تم اجراء الاتي :

– حساب معدل التحاليل الكيميائية للعناصر الرئيسة للصخور الفوسفورايتية ، الكاربونانية ، البورسيلنايتية ، الطينية جدول(1).

– حساب معامل الامتصاص الكتلي لكل من الصخور الفوسفورايتية ، الكاربونانية ، البورسيلينايتية، الطينية باستخدام برنامج حاسوب تم اعداده من قبل الباحثين لهذا الغرض جدول (2) .

– حساب معامل الامتصاص الكتلي للنماذج القياسية($CaCO_3$) و(Al_2O_3) و(SiO_2) جدول (2) باستخدام نفس البرنامج الوارد في الفقرة السابقة.

– حساب قيمة(R) وملاحظة ثباتها عند الاطوال الموجية المختلفة شكل (2) و جدول (3).

– استخدام النسبة(R) في حساب تراكيز العناصر الشحيحة وبالاعتماد على قيمة واحدة وعند طول موجي معين في حالت ثبات قيمتها عند كل الاطوال الموجية ، اما في حالة كون قيمتها غير ثابتة في كل المناطق الثلاث ولجميع الاطوال الموجية ففي هذه الحالة يمكن الاعتماد على ثلاثة قيم وتمثل كل قيمة طول موجي معين عند تلك المنطقة .

جدول (1) معدل نتائج التحليل لاربعة انواع من النماذج الجيولوجية (الفوسفورايتية ، الكاربونايتية ، البورسيلنايتية، الطينية)

Oxides %	Phosphorite	Carbonate	Porcelanite	Clay
SiO_2	8.33	5.70	63.95	45.65
Al_2O_3	0.71	1.30	0.24	12.08
TiO_2	nd	0.23	0.94	0.44
Fe_2O_3T	0.42	1.84	1.17	4.23
MgO	2.49	1.81	3.29	4.05
CaO	39.92	47.02	8.34	4.76
Na_2O	0.65	0.25	1.27	2.18
K_2O	0.10	0.35	0.21	0.49
P_2O_5	11.92	0.12	1.64	1.51
H_2O	1.58	2.38	nd	nd
CO_2	25.38	38.99	nd	nd
L.O.I	nd	nd	19.31	24.61
SO_3	1.21	nd	0.20	0.34

nd=Not determined

جدول(2) معامل الامتصاص الكتلي لمعدلات التركيب الكيميائي الاساس للانواع الاربعة من النماذج الجيولوجية والنماذج القياسية عند اطوال موجية مختلفة

Wave length A°	Phosphorite	Carbonate	Porcelanite	Clay	$CaCO_3$	SiO_2	Al_2O_3
0.4	1.49	1.66	0.96	1.00	1.72	0.84	0.76
0.5	2.69	3.02	1.69	1.77	3.15	1.43	1.30
0.55	3.50	3.88	2.15	2.26	4.06	1.85	1.68
0.6	4.47	5.02	2.78	2.90	5.26	2.35	2.12
0.7	6.59	7.75	4.32	4.53	8.09	3.68	3.28
0.75	8.19	9.19	5.16	5.40	9.60	4.42	3.93
0.8	10.12	11.39	6.22	6.48	11.95	5.25	4.71
0.85	12.14	13.43	6.56	7.49	14.12	5.79	5.67
0.9	14.16	15.88	8.86	9.18	16.71	7.61	6.71
0.95	16.50	18.54	10.13	10.56	20.07	8.73	7.93
1.1	24.66	27.76	15.45	16.23	29.06	13.24	11.79
1.15	28.18	32.09	17.56	18.18	33.78	14.96	13.39
1.2	31.70	35.49	19.47	20.22	37.35	16.74	15.05
1.25	36.26	40.80	22.35	23.16	42.89	18.94	16.94
1.35	45.05	50.49	27.68	28.38	53.31	23.75	21.37
1.4	50.19	56.98	30.99	31.78	59.23	26.7	23.92
1.5	70.30	67.45	36.85	38.58	71.23	32.23	28.76
1.66	91.40	88.17	49.91	51.39	92.68	42.47	37.28
1.79	108.54	101.27	57.04	50.91	112.06	52.80	46.88
2.1	147.70	157.98	89.8	78.16	174.42	83.15	75.11
2.28	181.09	192.61	113.87	100.46	212.06	104.38	97.93
2.54	240.59	254.12	154.44	135.99	280.25	148.12	132.57
2.76	296.54	314.00	192.86	170.01	345.52	186.86	168.86
3.05	385.89	407.08	251.88	222.12	448.09	243.85	221.52

جدول (3) النسبة (R) بين معامل الامتصاص الكتلي للانواع الاربعة من النماذج الجيولوجية ومعامل الامتصاص الكتلي للنماذج القياسية عند الاطوال الموجية المختلفة.

Wave length A°	Phosphorite / $CaCO_3$	Carbonate / $CaCO_3$	Porcelanite / SiO_2	Clay / Al_2O_3	Clay / SiO_2
0.4	0.85	0.97	1.16	1.32	1.20
0.5	0.85	0.95	1.18	1.36	1.25
0.55	0.85	0.95	1.17	1.35	1.22
0.6	0.85	0.95	1.18	1.36	1.23
0.7	0.81	0.96	1.17	1.38	1.23
0.75	0.93	0.95	1.16	1.37	1.22
0.8	0.85	0.95	1.18	1.38	1.23
0.85	0.84	0.95	1.13	1.32	1.29
0.9	0.85	0.95	1.16	1.37	1.21
0.95	0.85	0.92	1.16	1.33	1.21
1.1	0.85	0.96	1.17	1.38	1.23
1.15	0.85	0.95	1.17	1.36	1.22
1.2	0.85	0.95	1.16	1.34	1.21
1.25	0.85	0.95	1.18	1.39	1.22
1.35	0.84	0.95	1.17	1.32	1.19
1.4	0.84	0.96	1.17	1.33	1.20
1.5	0.82	0.95	1.14	1.34	1.20
1.66	0.83	0.95	1.16	1.37	1.20
1.79	0.82	0.9	1.08	1.09	1.09
2.1	0.84	0.91	1.08	1.04	0.96
2.28	0.85	0.91	1.04	1.03	0.94
2.54	0.86	0.91	1.04	1.03	0.92
2.76	0.86	0.91	1.03	1.01	0.92
3.05	0.86	0.91	1.03	1.00	0.91

ISSN:1813 – 1662

النتائج والمناقشة :

ينقسم طيف الاشعة السينية الى عدة مجالات والتي يمكن تحديدها ضمن ثلاث مناطق : [2] و [1] والموضحة في شكل (1).

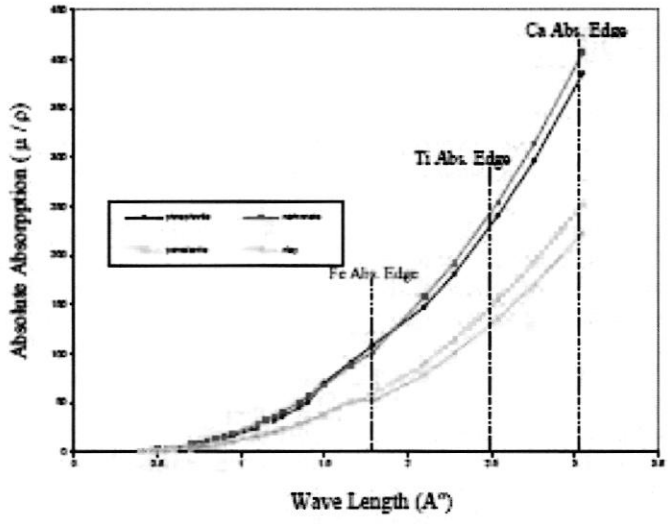
المنطقة الاولى : وتضم خطوط تحليل (K) لكل العناصر (عنصر النيكل والعناصر الاثقل منه) ذات الاطوال الموجية القصيرة وتقع عند طول موجي اقل من حافة الامتصاص للحديد . وتعد هذه المنطقة من اهم المناطق في تحليل العناصر الاثرية .

المنطقة الثانية : وتشمل كل من العناصر ذات الاطوال الموجية الواقعة بين حافة الامتصاص للحديد والتيتانيوم مثل Co و Mn و Cr و V.

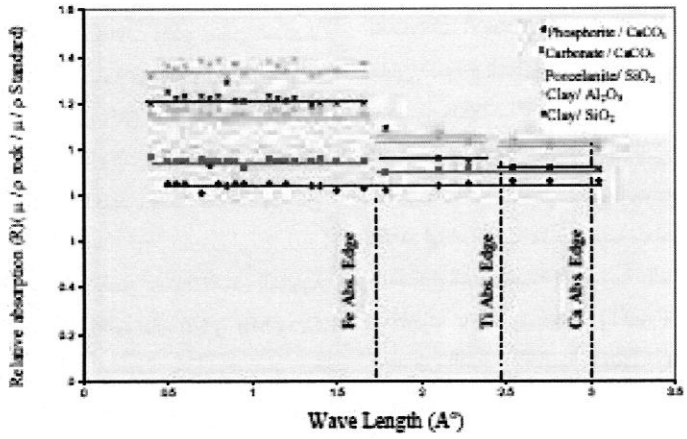
المنطقة الثالثة: وتتضمن العناصر باطوال موجية واقعة مابين الكالسيوم والتيتانيوم مثل Sc.

الشعاع المميز للعناصر والناتج من الاشعة السينية الساقطة يكون بطول موجي اقل من حافة الامتصاص (L,K) لذلك العنصر، ويكون اعظم استثارة له بالقرب من حافة الامتصاص. وتوضح المنحنيات في الشكل (1) ان الشعاع المتهيج يمتص بكميات ثابتة في النموذج الجيولوجي ولكل العناصر مع حافة الامتصاص في المنطقة الاولى لذلك يتطلب تحديد نسبة مقدار الامتصاص في النموذج المحلل الى النموذج القياسي عند نقطة واحدة فقط لغرض اجراء عمليات التصحيح الكمي لكل العناصر في هذه المنطقة . ولكن تكون الحالة اكثر تعقيدا في حالة العناصر الواقعة ضمن المناطق الاخرى ذات الطول الموجي الاكبر . فمثلا نلاحظ في المنطقة الثانية ان جزء من الشعاع المتهيج سوف يمتص بشكل كبير من قبل عنصر الحديد كما هو الحال مع العناصر في المنطقة الاولى والباقي يكون ضعيف الامتصاص وينتج عن هذه التاثيرات حصول اخطاء في تقدير العناصر الاثرية ضمن هذه المناطق المذكورة فضلا عن الاختلافات الحاصلة في المعادن الاساسية مابين النموذج الصخري والنموذج القياسي .

ولغرض محاولة التقليل من هذه الاخطاء المذكورة يتم اجراء تصحيحات الاختلافات في المعادن الاساسية (matrix correction) مابين النموذج المجهول والنموذج القياسي وبالتالي الحصول على نسبة صحيحة ودقيقة مابين معامل الامتصاص الكتلي للنموذج الى معامل الامتصاص الكتلي للنموذج القياسي(R) وعندئذ بالامكان حساب تراكيز العناصر الشحيحة في النموذج المجهول بشكل دقيق . وعليه فقد تم ايجاد العلاقة ما بين نسبة معامل الامتصاص الكتلي لعدد من النماذج الجيولوجية الرسوبية والمتمثلة بصخور الفوسفورايت والكاربونات واالبورسيليناية والطين الى معامل الامتصاص الكتلي لعدد من النماذج القياسية والمتمثلة بكاربونات الكالسيوم ($CaCO_3$) واوكسيد السليكون (SiO_2) واوكسيد الالمنيوم (Al_2O_3) وعلى مدى واسع من الاطوال الموجية ، جدول(3) وشكل(2) وذلك على ضوء مقترحات كل من [2] و [1] . وقد اظهرت النتائج شكل (2) ثبات قيمة (R) بالنسبة للصخور الفوسفورايتية وعند معظم الاطوال الموجية وللمناطق الاولى والثانية دون ان تتأثر بحافات الامتصاص لكل من (Ti, Fe)وهذا ماشارت اليه دراسة [20] ، بينما اظهرت الصخور الكاربوناتية ثبات قيمة (R) عند المنطقة الاولى وبقيم غير ثابتة نوعا ما في المنطقة الثية والثالثة أي متأثرة بحافات الامتصاص لكل من (Ti,Fe) وكذلك الحال مع صخور البورسيليناية حيث اظهرت ثباتيتها نوعا ما ايضا في المنطقة الاولى وكذلك في كل من المناطق الثانية والثالثة ولكن بقيم تختلف أي متأثرة بحافة الامتصاص لكل من التيتانيوم والحديد. اما الصخور الطينية فقد اظهرت ثباتية قيم النسبة (R) نوعا ما مع النموذج القياسي (SiO_2) اكثر من (Al_2O_3) ولكنها متأثرة بحافات الامتصاص لكل من التيتانيوم والحديد وذلك بسبب وقوع حافة الامتصاص عند هذه الاطوال الموجية علاوة على ارتفاع تراكيز كل من Ti و Fe.



شكل (1) معامل الامتصاص الكتلي لمعدلات الانواع الاربعة من النماذج الجيولوجية عند الاطوال الموجية المختلفة



شكل (2) النسبة (R) بين معامل الامتصاص الكتلي لمعدلات الانواع الاربعة من الصخور ومعامل الامتصاص الكتلي لنماذج القياسية عند الاطوال الموجية المختلفة

الاستنتاجات

اظهرت نتائج الدراسة الحالية جدول (3) و شكل (2) ان معظم الصخور الفوسفورايتية امتازت بثبات نسبة معامل الامتصاص الكتلي لها (μ sample) الى معامل الامتصاص الكتلي للنموذج القياسي النقي ($CaCO_3$) (μ standard) وعلى مدى واسع من الاطوال الموجية (0.4-3.0A°) وعدم تأثرها بحافات الامتصاص. لذلك يمكن استخدام هذه النسبة كقيمة واحدة في حسابات تراكيز العناصر الاثرية في هذا النوع من النماذج الجيولوجية بشكل سريع ودقيق بعد معرفة قياسات الشدة الصافية لكل من النموذج المجهول (N.I.sample) والنموذج القياسي (N.I.standard) . اما بالنسبة للانواع الاخرى من النماذج الجيولوجية (الكاربونايتية، البورسيلينايتية، الطينية) فقد اظهرت عدم ثبائية قيمة النسبة (R) في كل من المناطق الثلاث (جميع الاطوال الموجية) وتأثرها بحافات الامتصاص ففي هذه الحالة يمكن الاعتماد على ثلاثة قيم في حساب تراكيز العناصر الاثرية حيث تمثل كل قيمة عند طول موجي معين معل قيمة (R) في تلك المنطقة.

المصادر

[1] Hutchison, C.S.,(1974).Laboratory Handbook of petrographic Techniques. Wiley, New York. 527p

[2] Hower, j., (1959). Matrix corrections in the x-ray spectrographic trace element analysis of rocks and minerals . Am.Mineral.,44:19-32.

[3] Reynolds, R. C.,(1963) Matrix corrections in trace element analysis by x-ray fluorescence estimation of the mass absorption coefficient by compton scattering . Am. Mineral., 48: 1133-1143.

[4] Reynolds, R.C., (1967). Estimation of mass absorption coefficients by Compton scattering improvements and extension of the method. Am. Mineral., 52: 1493-1502.

[5] Nesbitt, R.W., mastns, H., Stolz, G.w., and Bruce, D.r., (1976).Matrix corrections in trace element analysis by x-ray fluorescence: an extension of the Compton scattering technique to long wavelengths . Chem. Geol.,18: 203-213 .

[6] Leoni, L. and Saitta, M., (1977). Matrix effect corrections by Ag k∞ Compton – scatterd radiation in the analysis of rock samples for trace elements . x-ray mass spectrum ., 6:181-186.

[7] Sumartojo, J. and Paris ,M.W.,(1980). Method for measuring x-ray mass absorption coefficients of geological materials. Chemical Geology, 28: 341-347 .

[8] Younis, M. Th. And Al-Dabbagh, S.M.A, (1989). An approach for estimation of x-ray mass absorption coefficient of some sedimentary rocks. Pro. First Conf. Geochemistry Alexan. Univ., 411-418.

[9] Klug, H.P. and Alexander, L.E.,(1974).X-ray Diffraction Procedures. Wiley, New York , 2nd ed. 966 pp.

[10] Norrish, K. and Taylor, R.M., (1962). Quantitative analysis by x-ray diffraction .Clay Miner. Bull., 5: 98-109.

[11] Norrish, K. and Chapell, B.W.,(1967). X-ray fluorescent spectroscopy, Hn J. Zussman (Editor), Physical Methods in determinative Mineraloy, Academic Press. London, pp.161: 214.

[12] Moor, A.C., (1969). Amethod for determining mineral compositions by measurement of the mass absorption coefficients. Am. Mineral., 54: 1180-1189

[13] Mastins, H., Jones, J.B., and Nesbitt, R.W., (1972). X-ray mass absorption applied to mineral and rock analysis. J. Geol. Soc. Aus., 19:217-224.

[14] Sumartojo, J.,(1974).Determination of mass absorption coefficient by measuring the comton scattering intensity and its application to As, Cu, Ga, Rb, Sr, Pb, Ni, Zn, and Zr. University of Adelaide, S.A., Anal. Geochem. Rep. 8/74.

الغربية. اطروحة ماجستير غير منشورة، جامعة الموصل ، كلية العلوم ، 201 صفحة

[19] الملاح . عاهد يونس ،(1988). معدنية وجيوكيميائية الاطيان والصخور المرافقة لها في منطقة طريفاوي الصحراء الغربية– العراق .،اطروحة ماجستير غير منشورة ، جامعة الموصل ،230 صفحة .

[20] الملاح ، عاهد يونس والدباغ ،سالم محمود ، (1996). طريقة لتصحيح قياسات الاشعة السينية للعناصر النزرة في صخور فوسفورايت التيش العراقية . المؤتمر الجيولوجي العراقي الثاني عشر . (ملخص).

[15] Sharma, S.K. (Ed.),(2012). X-ray Spectroscopy . In Tech , china, 280p

[16] Schroll, E. and Stepan, E.,(1969).Zur Röntgenflupreszenz analyses geologischen Materials. Tschermaks Mineral. Petrogr.Mitt,13: 131-147.

[17] Al-Bassam, K.S., Al-Dahan, A.A., and Jamil, A.K., (1983). Campanian- Maastrichtian phosphoprite of Iraq Petrology, Geochemistry and genesis, Mineral Deposita,18:215-233.

[18] مجيد ، سالم ياسين ، (1983). بتروغرافية وجيوكيميائية الصخور الكاربوناتية في تكوين الفارس الاسفل في منطقة بطمة

Method of correction of trace element analysis in sedimentary geological material by x-ray fluorescence technique

Ahid Younis Al-Mallah*, Salim Mahmmod Al-Dabbagh

Department of Geology , College of Sciences , University of Mosul , Mosul , Iraq

Email: ahid_y@yahoo.com

(Received: 31 / 3 / 2013 ---- Accepted: 17 / 9 / 2013)

Abstract

This paper deals with the constancy of mass absorption coefficient value over a wavelength range (0.4 -3.05 A°) for Iraqi sedimentary geological materials (phosphate, carbonate, porcelainite and clay). The following calculation for the same samples of geological materials show that the relative mass absorption coefficient (μ_x/μ_s) of the materials compared with that of pure standard ($CaCO_3$),(SiO_2), and (Al_2O_3), is relatively constant over a wide range of wavelength. With the precise determination of the net intensity for standards samples $(N.I.)_s$ and unknown samples $(N.I.)_x$, the analysis of many trace elements in sedimentary geological materials at accuracy better than 10% is obtained .

Keywords: mass absorption coefficient; trace element; sedimentary rock ; net intensity .