

A. MAZZUCOTELLI *, R. VANNUCCI **, S. VANNUCCI ***, R. RUBIERA ****

DETERMINAZIONE DELLA COMPOSIZIONE CHIMICA DELLA FRAZIONE CARBONATICA DI CALCARI E DOLOMIE MEDIANTE SPETTROFOTOMETRIA IN ASSORBIMENTO ATOMICO E CROMATOGRAFIA A SCAMBIO IONICO

RIASSUNTO. — La composizione in elementi maggiori (Ca, Mg) e minori (Sr, Na, Mn e Fe) delle frazioni carbonatiche di calcari e dolomie, fornisce preziose indicazioni di carattere mineralogico, petrografico e geochimico circa le caratteristiche ambientali, litologiche e geochimiche delle formazioni studiate.

I metodi analitici per la determinazione di tali elementi sono principalmente basati sulla spettrofotometria in AA che presenta caratteristiche di sensibilità, precisione e rapidità raramente riscontrabili con altri metodi. Tuttavia la presenza di un'elevata concentrazione di calcio in questi campioni, interferisce fortemente sulla determinazione degli altri elementi. Per superare tale inconveniente si è applicato uno schema di separazione su resine a scambio ionico che consente di analizzare i citati elementi in condizioni maggiormente accurate e riproducibili. Per fornire un riscontro analitico sono stati determinati CaO, MgO, Fe, Mn, Na, Sr, Al, Ba, Co, Cu, Ni e Ti sui seguenti standards internazionali: NBS 1b (calcare argillitico), GFS 400 (dolomia) e GFS 403 (calcare dolomitico).

ABSTRACT. — The geochemistry of carbonate fraction of limestones and dolomites allows the mineralogical, petrographical and geological characterization in order to evaluate the environment of studied formations. Latest studies show that major and minor elements concentration (such as CaO, MgO, Sr, Na, Mn, Fe) in the carbonate fraction, must be very important in the study of diagenesis and paleosalinity. The analytical techniques used to determine the carbonate fraction composition are usually based on the atomic absorption spectrophotometry. However the minor and trace elements determinations suffer from kinds of interference effects due to the presence of high amounts of calcium and magnesium in the analyzed matrix. Present method suggests an ion-exchange separation procedure to overcome the interference effects:

- 500 mg of finely powdered sample are reacted with 50 ml of 1 M hydrochloric acid at 50°C for two hours. After filtration, the insoluble residue is collected on glass filter crucibles.
- An aliquot of the made up to volume sample was diluted to allow the determination of CaO and MgO.
- The sample solution is added with methanol and passed through an anion exchanger which retain Mn, Cu, Co, Fe and Ni, which are successively eluted and analyzed by atomic absorption spectrophotometry. The passed solution is then eluted through a cation-exchange resin. By separate steps of elution with diluted hydrochloric acid solution, are then eluted and determined: Na, Ti, Al, Ba and Sr. The interfering Calcium and Magnesium are quantitatively retained on the cationic column.
- The analyses were also carried out on international standard samples such as NBS 1b (limestone), GFS 400 and GFS 403 (dolostones).

* Istituto di Petrografia, Università di Genova. ** Istituto di Geologia, Università di Urbino.
*** Centro Studi Mineralogia e Geochimica dei Sedimenti, C.N.R., Firenze. **** Istituto di Geologia, Università di Genova.

Introduzione

La composizione chimica delle frazioni carbonatiche di calcari e dolomie fornisce preziose indicazioni di carattere mineralogico, petrografico e geologico circa le caratteristiche ambientali, litologiche e chimiche delle formazioni studiate. Diversi ricercatori hanno dimostrato l'importante significato del contenuto in alcuni elementi maggiori (calcio e magnesio) e minori (Sr, Na, Mn e Fe) nella frazione carbonatica. Il rapporto Mg/Ca è uno dei due fattori, insieme alla salinità, che controlla la precipitazione e la struttura dei carbonati e in particolare la cristallizzazione di dolomite (FOLK, 1974; FOLK e LAND, 1975). Fra i costituenti minori lo stronzio è considerato di primaria importanza dato il significato che assume nell'interpretazione dell'originaria composizione mineralogica (KINSMAN, 1969) e nello studio delle facies e della relativa salinità (VEIZER e DEMOVIC, 1974). Il sodio è considerato un possibile indicatore della salinità di soluzioni deposizionali e diagenetiche (LAND e HOOPS, 1973). VEIZER et al. (1977) utilizzano il valore di 230 ppm quale discriminante tra facies ipersaline e facies di mare aperto nelle sequenze carbonatiche Paleozoiche della zona artica canadese. Tali autori affrontano inoltre il problema del valore del contenuto in sodio quale indicatore di paleosalinità. I tenori in manganese riflettono l'ambiente deposizionale e l'originaria mineralogia della frazione carbonatica, rivelandosi buoni indicatori paleoambientali (BENCINI e TURI, 1974), anche se l'affermazione è stata messa in discussione da RAO e NAQVI (1977). Tali autori, nel corso dello studio di numerose facies carbonatiche e dolomitiche, hanno evidenziato un aumento dei tenori in manganese con il progredire del grado di dolomitizzazione. Il ferro, infine, sembra aumentare progressivamente passando da carbonati di facies apertamente marine a carbonati tipici di acque salse e dolci (FRIEDMAN, 1969). Studi più recenti hanno tuttavia dimostrato come il ferro non possa essere considerato un valido indicatore paleoambientale come gli altri elementi esaminati; è infatti generalmente associato alla frazione insolubile ed in particolar modo ai minerali argillosi (TURI e BENCINI, 1977).

Numerosi sono gli studi di serie carbonatiche italiane che utilizzano tali parametri. Sono noti in letteratura dati sui contenuti in stronzio riportati in FORNASERI e GRANDI (1963 e 1968) e dati sul contenuto di stronzio in rocce carbonatiche pugliesi (GARAVELLI e MORESI, 1973). Dati geochimici sulle formazioni calcaree del tardo Mesozoico della regione pugliese sono dovuti a DELL'ANNA e DE FINO (1966) e a DELL'ANNA e NUOVO (1967), mentre ad ALAIMO e NERI (1971) si deve lo studio delle rocce calcaree e dolomitiche dell'isola del Marettimo. Ricerche chimiche sulle rocce carbonatiche mesozoiche della Val di Lima (Lucca) sono state condotte da MANETTI e TURI (1973), BENCINI e TURI (1974) e TURI e BENCINI (1977). Risultati geochimici dello studio della composizione delle frazioni carbonatiche della Scaglia Bianca e della Scaglia Rossa umbro-marchigiana sono riportati in VANNUCCI et al. (1979) e VANNUCCI et al. (1981).

Data la complessità delle indagini sul significato dei diversi costituenti chimici la frazione carbonatica, particolare attenzione deve essere rivolta alla scelta ed alla

messa a punto delle metodologie analitiche da impiegare nello studio geochimico dei carbonati. Purtroppo i lavori relativi alla determinazione della composizione chimica delle sole rocce carbonatiche e i dati analitici su rocce carbonatiche standards, comprensivi di elementi maggiori, minori e tracce, non sono numerosi in letteratura.

INGAMELLS e SUHR (1967) hanno pubblicato i risultati delle determinazioni analitica per via chimica e spettrochimica su quattro campioni di rocce calcaree e dolomitiche standards. I valori ottenuti sono tuttavia relativi al campione totale: i metodi analitici sono quelli normalmente impiegati nell'analisi di rocce silicatiche (INGAMELLS, 1964 e 1966). THOMPSON et al. (1970) hanno compiuto lo stesso lavoro sui medesimi standards e su altri campioni per riferimento, impiegando una tecnica spettrografica in emissione, considerando sempre il solo campione totale.

BARBER (1974) ha proposto un interessante schema di analisi per rocce carbonatiche considerando sia la composizione della frazione carbonatica sia la composizione del residuo insolubile. Ca, Mg, Mn e Fe vengono determinati nella frazione solubile all'attacco con acido acetico al 25 % mediante spettrofotometria in assorbimento atomico, lo stronzio è dosato nel campione totale mediante spettrometria per fluorescenza a raggi X. L'Autore non prende assolutamente in considerazione gli aspetti interattivi da parte degli elevati tenori in Ca e Mg sulla determinazione per assorbimento atomico di elementi in traccia.

WHITEHEAD (1976) determina calcio e magnesio nelle frazioni solubili in acido acetico 0,6 % mediante spettrofotometria in assorbimento atomico impiegando come « releasing agent » KCl in luogo di cloruro di lantanio. Tale variazione è in ogni caso dettata da ragioni economiche; inoltre l'autore non prende in considerazione la determinazione degli altri elementi costituenti la frazione carbonatica. WHITEHEAD cita come unico effetto di interferenza le mutue interazioni tra calcio e magnesio.

Recentemente ROBINSON (1980) in un interessante lavoro propone una procedura rapida d'analisi di Ca, Mg, Mn, Sr, Na e Fe nella frazione carbonatica di calcari e dolomie mediante spettrofotometria in assorbimento atomico dopo solubilizzazione con acido acetico 0,3 M o acido cloridrico 1 M. La sensibilità per il calcio e il magnesio, dati gli alti tenori, viene ridotta impiegando accorgimenti spettrali. Nel lavoro vengono inoltre discusse le migliori condizioni strumentali per la determinazione dei singoli elementi ed in particolare vengono esaminate le interferenze prodotte dal calcio nella determinazione di Mn, Fe, Na e Sr riportando le variazioni percentuali di assorbanza dovute alla presenza di un'elevata concentrazione di atomi di calcio. Tuttavia ROBINSON (1980) propone, come unico mezzo per superare tali interferenze, di agire sulla composizione stechiometrica della fiamma. In ogni caso lo stesso autore fa notare come ciò comporti solamente un'attenuazione del fenomeno e non la sua completa eliminazione.

KOSCIELNIAK et al. (1980) si avvalgono di un modello matematico statistico per dimostrare l'esistenza di un « effetto matrice » nella determinazione per AAS

di Ca, Mg, Fe e Mn. Essi propongono di eliminare le interferenze mediante l'aggiunta selettiva di diversi tamponi spettrali.

Nel complesso i metodi di determinazione delle composizioni delle frazioni carbonatiche comportano notevoli problemi di accuratezza e riproducibilità per quanto concerne il dosaggio degli elementi minori a causa degli alti tenori in metalli alcalino-terrosi presenti nei calcari e nelle dolomie.

Si ritiene pertanto utile proporre una procedura analitica che risolva tali problemi ricorrendo a tecniche di separazione mediante resine a scambio ionico.

Principio del metodo

La frazione non carbonatica delle rocce calcaree è normalmente costituita da una miscela di quarzo, argille, feldspati e talvolta solfuri e fosfati. Le reazioni che avvengono tra gli acidi usati per la solubilizzazione ed i minerali non carbonatici dipendono dal tipo di acido usato e da altri parametri quali la concentrazione, la temperatura, il tempo di reazione, le dimensioni delle particelle etc. Diversi autori tra i quali OSTROM (1961) hanno studiato, mediante tecniche diffrattometriche, il comportamento dei minerali argillosi sottoposti ad attacco acido, concludendo che, per basse molarità, non si hanno modifiche della struttura. Analogamente a quanto proposto da ROBINSON (1980), abbiamo pensato di usare acido cloridrico 1 M soprattutto per la rapidità dell'attacco e il piccolo volume di soluzioni usate. La procedura di separazione su resine a scambio ionico consiste nel particolare adattamento di uno schema già messo a punto (MAZZUCOTELLI et al., 1976, FRACHE et al., 1978).

Il campione di roccia, preventivamente solubilizzato in HCl 1 M, viene addizionato ad una soluzione di HCl 7 M e metanolo. Successivamente, due distinti passaggi su due diverse colonne in vetro riempite di resina scambiatrice di ioni del tipo DOWEX (una con resina in forma anionica Cl^- ed una in forma cationica acida forte) consentono di separare i seguenti gruppi di elementi: dopo il passaggio sulla resina anionica, vengono eluiti assieme Mn, Cu, Co e Fe; mentre il passaggio sulla cationica consente di separare Na, K, Ti, Ba, Al e Sr da Ca e Mg. Da notare che, per quanto riguarda Ca e Mg, la separazione ha lo scopo di impedire la loro interferenza attiva sugli altri elementi; calcio e magnesio, infatti, possono anche essere determinati senza errore direttamente sulla soluzione di partenza.

Reattivi e strumenti

- Spettrofotometro in assorbimento atomico mod. Varian AA775, dotato di atomizzatore elettrotermico Mod. Varian CRA63.
- Spettrofotometro Beckmann DK2A.
- Colonna di resina a scambio ionico, consistente in un tubo di vetro al boro-silicato del diametro di 10 mm, fornito di due setti porosi G3, e di rubinetto

in teflon sul fondo. Tale tubo è riempito per circa 150 mm con resina DOWEX in forma anionica Cl^- con granulometria 200-400 mesh.

- Una colonna simile riempita con resina DOWEX 50X8, forma H^+ .
- Acido cloridrico 0,05 M; 1 M; 0,3 M + 0,5 % H_2O_2 ; 7 M in MeOH.

Procedura

Ad un grammo di campione pesato accuratamente e finemente polverizzato, vengono addizionati 50 ml di HCl 1 M. La miscela viene tenuta sotto agitazione per due ore alla temperatura di 50°C . Indi il campione viene filtrato su setti porosi in vetro e lavato con acqua distillata. Le acque di lavaggio contenenti la frazione carbonatica, vengono concentrate portando la soluzione quasi a secco. Il residuo viene ripreso con una soluzione di HCl 7 M in metanolo e passato attraverso le colonne indicate nello schema in fig. 1.

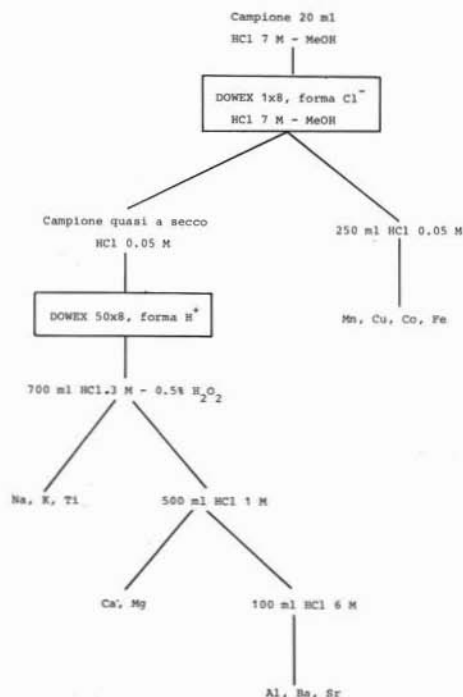


Fig. 1. — Schema di eluizione.

La soluzione proveniente dal passaggio del campione metanolico sulla colonna anionica, viene portata quasi a secco e successivamente ripresa con acido cloridrico 0,05 M. Indi viene fatta passare sulla colonna di resina cationica, dalla quale vengono via via eluiti Na, K e Ti (con HCl 0,3 M con 0,5 % di H_2O_2), Ca e Mg (con HCl 1 M) e Al, Ba e Sr (con HCl 6 M).

La soluzione contenente Na, K e Ti, dopo concentrazione, viene analizzata per fotometria in emissione (Na e K) e mediante analisi colorimetrica con TIRON (per il Ti) secondo le modalità descritte in BASSO e MAZZUCOTELLI (1975).

La soluzione contenente calcio e magnesio può essere usata per la deter-

Nella frazione proveniente direttamente dalla colonna anionica, dopo aver portato a volume noto, è possibile determinare direttamente Mn, Cu, Co, Ni e Fe, pipettando 5 microlitri di soluzione direttamente nell'atomizzatore elettrotermico dello spettrofotometro in assorbimento atomico.

Le lunghezze d'onda selezionate per le determinazioni sono le seguenti: Mn 279,5 nm, Cu 324,8 nm, Co 240,7 nm, Ni 232,0 nm e Fe 248,3 nm. Le determinazioni sono state effettuate usando le seguenti temperature di atomizzazione: Mn 2000°C , Cu 2000°C , Co 2200°C , Ni 2500°C e Fe 2300°C .

minazione di questi due elementi mediante assorbimento atomico con campionamento in bruciatore a fiamma aria-acetilene. Tuttavia, dato che lo scopo principale della loro separazione è quello di sottrarli per evitare che interferiscano sulle determinazioni degli altri elementi, si può molto agevolmente, data l'elevata concentrazione di Ca e Mg, effettuare la determinazione direttamente sulla soluzione iniziale, per semplice diluizione di una piccolissima frazione della soluzione cloridrica contenente la frazione carbonatica disciolta. Tornando allo schema di eluizione si noti che resta come ultimo stadio la frazione che è mobile in HCl 6 M, contenente Al, Ba e Sr, e che ha anche la funzione di rigenerare la colonna, la quale dopo lavaggio con acqua, fino a scomparsa della reazione acida, può essere direttamente usata per un'altra separazione. Gli elementi contenuti nella frazione HCl 6 M vengono determinati alle seguenti lunghezze d'onda e temperature di atomizzazione: Al 309,3 nm e 2500° C, Ba 553,6 nm e 2600° C, Sr 460,7 nm e 2400° C.

TABELLA 1

Risultati analitici ottenuti e confronto con i dati noti in letteratura

	NBS 1b		GFS 400				GFS 403		
	(Calcere argillitico)		(Dolomia)				(Calcere dolomitico)		
	$\bar{x}$	b	$\bar{x}$	a	b	c	$\bar{x}$	b	c
R.I. %	6.26		1.39				2.19		
CaO	50.10		30.87	30.40			36.77		37.99
MgO	3.15		21.50	21.10			14.07		13.78
Fe ppm	4560	5245	170	158	340	371	1855	2150	2144
Mn	1025	1348	42	46	51	40	125	145	139
Na	205		245	286		297	185		223
Sr	840	1280	755	626	550	1099	305	380	364
Al	5975	5926	145		167	153	1775		2275
Ba	91	124	32		34	45	47	60	45
Co	5	4.3	3		3.1		3	5.1	
Cu	4.5	5.7	3		3		4.5	6.5	
Ni	10	12	1.2		2		2.5	3.8	
Ti	230	282	16.5		12	24	110	140	

$\bar{x}$ = valori medi ottenuti sulla frazione carbonatica. a = da: ROBINSON (1980); valori relativi alla frazione carbonatica. b = da: THOMPSON et al. (1970); valori relativi alla roccia totale. c = da: INGAMMEL e SUHR (1967); valori relativi alla roccia totale.

Conclusioni

I dati ottenuti su tre standards carbonatici internazionali: NBS 1b (calcere argillitico), GFS 400 (dolomia) e GFS 403 (calcere dolomitico) sono riportati in tabella 1.

La corrispondenza dei valori ottenuti con quelli riportati da autori che avevano

eseguito le determinazioni sulla frazione carbonatica (ROBINSON, 1980) è da considerarsi molto buona. Anche per quegli standards di cui esistono solo i dati relativi alla roccia totale, si può dedurre, per interpolazione, che i dati ottenuti nei nostri laboratori sono da ritenersi accettabili.

Inoltre lo schema di separazione proposto risulta essere poco complicato ed in ogni caso facilmente inseribile in una procedura di «routine» in modo da consentire l'analisi di un discreto numero di campioni per giorno.

BIBLIOGRAFIA

- ALAIMO R., NERI R. (1971) - *Le rocce calcaree e dolomitiche dell'isola di Marettimo*. Per. Mineral., 40, 179-206.
- BARBER C. (1974) - *Major and trace elements associations in limestones and dolomites*. Chem. Geol., 14, 273-280.
- BASSO R., MAZZUCOTELLI A. (1975) - *Schema di analisi con metodi rapidi dei principali elementi di rocce e minerali*. Per. Mineral., 44, 5-40.
- BENCINI A., TURI A. (1974) - *Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines*. Jour. Sed. Petrology, 44, 774-782.
- DELL'ANNA L., DE FINO M. (1965) - *Studi mineralogici, petrografici e geochimici sui calcari cretacei dei dintorni di Martignano di Lecce (Puglia)*. Per. Mineral., 34, 435-494.
- DELL'ANNA L., NUOVO G. (1967) - *Studio mineralogico e geochimico dei calcari cretacei di Modugno (Bari)*. Per. Mineral., 36, 593-648.
- FOLK R.L. (1974) - *The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity*. Jour. Sed. Petrology, 44, 40-53.
- FOLK R.L., LAND L.S. (1975) - *Mg/Cr ratio and salinity: two controls over crystallization of dolomite*. Am. Assoc. Pet. Geol. Bull., 59, 60-68.
- FORNASERI M., GRANDI L. (1963) - *Contenuto in stronzio di serie calcaree italiane*. Giorn. Geol. Ann. Museo Geol. Bologna, 31, 171-198.
- FORNASERI M., GRANDI L. (1968) - *Nuovi dati sul contenuto in stronzio di serie calcaree italiane*. Per. Mineral., 37, 733-776.
- FRACHE R., MAZZUCOTELLI A., DADONE A., BAFFI F., CESCO P. (1978) - *Systematic analysis of major, minor and trace elements in silicates by ion-exchange separations*. Analysis, 6, 294-298.
- FRIEDMAN G.M. (1969) - *Trace elements as possible environmental indicators in carbonate sediments*. In: G.M. FRIEDMAN (Editor) - *Depositional Environments in Carbonate Rocks*. Soc. Econ. Paleontol. Mineral., Spec. Publ. No. 14, 193-198.
- GARAVELLI C.L., MORESI M. (1973) - *Osservazioni sul contenuto di Sr in rocce carbonatiche pugliesi*. Per. Mineral., 42, 69-111.
- INGAMELLS C.O. (1964) - *Rapid chemical analysis of silicate rocks*. Talanta, 11, 665-666.
- INGAMELLS C.O. (1966) - *Absorptiometric methods in rapid silicate analysis*. Anal. Chem., 38, 1228-1234.
- INGAMELLS C.O., SUHR N.H. (1967) - *Chemical and spectrochemical analysis of standard carbonate rocks*. Geochim. Cosmochim. Acta, 31, 1347-1350.
- KOSCIELNIAK P., WALAS S., PARCZEWSKY A. (1980) - *On the matrix effect in the determination of main components of dolomite by atomic flame emission and absorption spectrometry*. Fresenius Z. Anal. Chem., 302, 402-406.
- LAND L.S., HOOPS G.K. (1973) - *Sodium in carbonate sediments and rocks: a possible index to the salinity of diagenetic solutions*. Jour. Sed. Petrology, 43, 614-617.
- MANETTI P., TURI A. (1973) - *Ricerche chimiche sulle rocce carbonatiche mesozoiche della Val di Lima (Lucca)*. Per. Mineral., 42, 295-325.

- MAZZUCOTELLI A., FRACHE R., DADONE A., BAFFI F. (1976) - *Ion-exchange separation and atomic-absorption determination of fifteen major, minor and trace elements in silicates*. *Talanta*, 23, 879-882.
- OSTROM M.E. (1961) - *Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid*. *Jour. Sed. Petrology*, 31, 123-129.
- RAO C.P., NAQVI I.H. (1977) - *Petrography, geochemistry and factor analysis of a lower Ordovician subsurface sequence, Tasmania, Australia*. *Jour. Sed. Petrology*, 47, 1036-1055.
- ROBINSON P. (1980) - *Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestones and dolomites*. *Chem. Geol.*, 28, 135-146.
- THOMPSON G., BANKSTON D.C., PASLEY S.M. (1970) - *Trace element data for reference carbonate rocks*. *Chem. Geol.*, 6, 165-170.
- TURI A., BENCINI A. (1975) - *Distribuzione del Fe nelle rocce carbonatiche della Val di Lima (Appennino settentrionale)*. *Boll. Soc. Geol. It.*, 94, 2217-2225.
- VANNUCCI S., VANNUCCI R., MAZZUCOTELLI A., FRANCHI R. (1979) - *Risultati preliminari dello studio petrografico e geochimico della Scaglia Bianca e della Scaglia Rossa della sezione del Bottaccione (Gubbio)*. *Ateneo Parmense, Acta Nat.*, 15, 261-266.
- VANNUCCI S., VANNUCCI R., FRANCHI R., MAZZUCOTELLI A. (1981) - *Presenza di livelli vulcanoclastici al tetto della Scaglia Bianca umbro-marchigiana*. *Rend. Soc. It. Mineral. Petrol.*, 37, 105-131.
- VEIZER J., DEMOVIC R. (1974) - *Strontium as a tool in facies analysis*. *Jour. Sed. Petrology*, 44, 93-115.
- VEIZER J., LEMIEUX J., JONES B., GIBLING M.R., SAVELLE J. (1977) - *Sodium: paleosalinity indicator in ancient carbonate rocks*. *Geology*, 5, 177-179.
- WHITEHEAD D. (1976) - *The determination of calcium and magnesium in carbonate rocks by atomic absorption spectrophotometry after acetic acid decomposition*. *Chem. Geol.*, 18, 149-153.