

VITTORIO DUCHI*, ANDREA VINCI*

Mn IN ROCCE CARBONATICHE: DETERMINAZIONE DEL SUO CONTENUTO NELLA FRAZIONE CARBONATICA

RIASSUNTO. — Viene descritta una metodica per determinare su campioni di rocce carbonatiche il contenuto di Mn legato alla frazione carbonatica. Questa metodologia consiste nell'effettuare sullo stesso campione due attacchi differenziati: 1) con HCl 0,1N e H₂O₂ 36 % *p/v*; 2) con NaOH 4M e H₂O₂ 36 % *p/v*, ambedue a temperatura ambiente.

Nelle soluzioni ottenute con la prima procedura si ritrovano sia le quantità di Mn legate alla frazione carbonatica, che quelle associate alla frazione non carbonatica; nelle soluzioni della seconda procedura si ritrovano invece le quantità di Mn associate alla sola frazione non carbonatica. La differenza dei contenuti di Mn delle due soluzioni dà il contenuto di Mn legato al reticolo carbonatico. Il Mn è stato dosato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

Tale metodologia analitica è stata messa a punto con miscele ottenute sia con idrossidi e ossidi di Mn e CaCO₃, sia con concrezioni naturali consistenti di minerali di Fe-Mn e CaCO₃, e applicata infine su alcuni campioni naturali.

ABSTRACT. — A method for determination of manganese in carbonatic fraction of carbonate rocks is described. This method consists in treating the samples either with 0,1 N HCl + 36 % *w/v* H₂O₂ or with 4M NaOH + 36 % *w/v* H₂O₂ mixtures, both at room temperature.

Solutions from the first procedure contain Mn pertaining to carbonatic and non-carbonatic fractions, whereas by the second procedure Mn from non-carbonatic fraction only is obtained. The difference between the two quantities gives Mn from carbonatic lattice. Mn was determined by atomic absorption spectrophotometry.

Artificial mixtures of oxides and hydroxides of Mn plus CaCO₃ as well as natural concretions consisting of Fe and Mn minerals plus CaCO₃ were used in developing the presented method, which was sequently applied to natural samples.

Introduzione

Il tenore di Mn nelle rocce carbonatiche secondo alcuni AA. (FRIEDMAN, 1968; THOMPSON, 1972; BENCINI e TURI, 1974) sarebbe da mettere in relazione con le caratteristiche dell'ambiente di deposizione e poichè il Mn risulterebbe essere legato essenzialmente alla frazione carbonatica esso costituirebbe quindi un buon indicatore paleoambientale.

Durante gli studi sulla distribuzione dei metalli pesanti sui campioni di rocce carbonatiche del Campigliese (DUCHI e SANTONI, 1978) il tipo di speculazione sopra visto si è dimostrato tanto ambiguo che è emersa la necessità di effettuare ricerche

* Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università, via La Pira 4, 50121 Firenze - C.N.R., Centro di Studio per la Mineralogia e la Geochimica dei Sedimenti - Firenze.

metodologiche più approfondite onde poter definire il contenuto di Mn legato alla sola frazione carbonatica.

Le rocce carbonatiche possono essere infatti considerate come formate da una frazione carbonatica e da una non carbonatica. La prima composta essenzialmente da calcite e/o dolomite, la seconda da minerali silicatici (quarzo, minerali argillosi, feldspati, ecc.) eventualmente associati a quantità subordinate di ossidi e idrossidi metallici, di solfuri, ecc.

Il Mn in campioni naturali carbonatici può quindi essere associato ora all'una, ora all'altra frazione o ad ambedue ed essere presente come sostituito isomorfogeno del Ca e del Mg, oppure sotto forma di idrossidi (sia come pellicole di rivestimento su granuli carbonatici e non, sia come micronoduli), sotto forma di minerali propri (ossidi, solfuri, ecc.) come adsorbito a vario grado su minerali argillosi, oppure legato in qualche modo al reticolo dei minerali silicatici.

Nelle analisi per via umida, la determinazione del contenuto di Mn in rocce carbonatiche è sempre stata effettuata, indipendentemente dalla tecnica impiegata per il suo dosaggio, previa dissoluzione dei campioni mediante soluzioni acide (per acido cloridrico od acetico) a varie concentrazioni (BISQUE, 1961; OSTROM, 1961; CHESTER e HUGHES, 1967; RENARD e BLANC, 1972; THOMPSON, 1972; BENCINI e TURI, 1974; WAGNER et al., 1979; ROBINSON, 1980).

Le caratteristiche composizionali delle rocce carbonatiche sono tali però, che attacchi acidi, effettuati a qualsivoglia concentrazione, non ci assicurano che il Mn in soluzione sia soltanto quello proveniente dalla dissoluzione del reticolo carbonatico. Ricerche da noi effettuate al riguardo hanno evidenziato come già l'HCl 0,1 N a temperatura ambiente riesca a portare in soluzione non solo il manganese legato alla frazione carbonatica ma anche quello che può essere associato alla parte residuale come adsorbito, come ossido e/o idrossido, ecc. OSTROM (1961) riferisce che soluzioni acide più concentrate, specialmente a caldo, riescono a distruggere persino il reticolo di alcuni minerali argillosi e conseguentemente a portare in soluzione il Mn ad essi legato.

Scopo di questo lavoro, quindi, è quello di individuare degli attacchi differenziati, mediante i quali si possa stabilire con certezza, contrariamente alle metodiche analitiche finora eseguite, il contenuto di Mn legato al reticolo carbonatico.

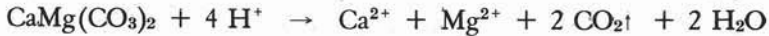
Metodologia analitica e sua messa a punto

Visto che con il solo attacco acido praticamente è impossibile dosare il Mn contenuto nella frazione carbonatica, si è resa necessaria la messa a punto di una nuova procedura di attacco che fosse capace di portare in soluzione le quantità di Mn legato alla frazione non carbonatica, senza distruggere il reticolo carbonatico.

La metodologia analitica qui proposta per determinare il contenuto di Mn legato al reticolo carbonatico prevede due attacchi: uno con HCl 0,1 N ed H₂O₂ 36 % *p/v*, l'altro con NaOH 4M ed H₂O₂ 36 % *p/v*. L'attacco con HCl 0,1 N ed H₂O₂ per la durata di 24 ore a temperatura ambiente, è stato scelto in base a

considerazioni sia bibliografiche che sperimentali. In accordo con quanto riportato da OSTROM (1961), con attacchi acidi per HCl 0,1 N si ottiene la completa dissoluzione della frazione carbonatica senza tuttavia attaccare i minerali argillosi presenti.

La dissoluzione è completa anche se il campione è dolomitico, basta che si rispettino almeno le quantità stechiometriche tra campione e soluzione acida. Infatti, secondo la reazione seguente:



per dissolvere 1 mole di dolomite occorrono 4 moli di acido (nel nostro caso per 100 mg di campione dolomitico teoricamente sarebbero sufficienti 22 ml di HCl 0,1 N

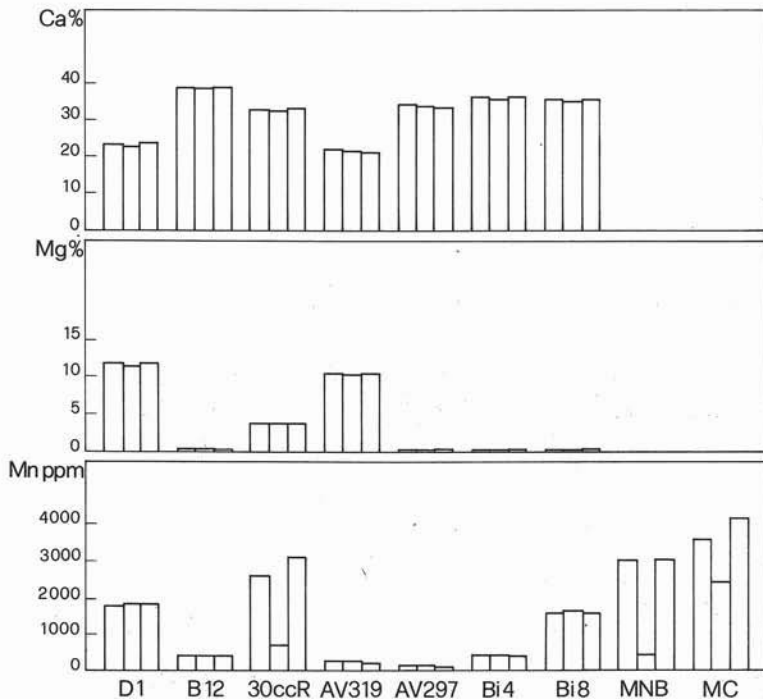


Fig. 1. — Rappresentazione grafica dei contenuti di Ca, Mg e Mn nei campioni di rocce carbonatiche e nelle due miscele artificiali a contenuti più alti. Per ogni campione il 1° grafico si riferisce all'attacco HCl 3N, il 2° all'attacco HCl 0,1N e il 3° a quello HCl 0,1N + H₂O₂.

ma, per non avere tempi di dissoluzione tanto lunghi, sono state impiegate quantità in eccesso di soluzione acida).

L'attacco, effettuato con 80 ml di HCl 0,1 N per 24 ore ed a temperatura ambiente, è sufficiente per disciogliere completamente 100 mg di campione dolomitico contrariamente a quanto riportato da RAY et al. (1957) e da BARBER (1974), come si può ben vedere dalla tabella 1 confrontando i valori per Ca e Mg ottenuti sia con l'attacco con HCl 3 N a 60° C che con quello con HCl 0,1 N a temperatura ambiente (v. fig. 1).

TABELLA 1

Confronto fra attacchi acidi effettuati su campioni carbonatici e su miscele

Campione	Elemento	HCl 3N	HCl 0,1N	HCl 0,1N+H ₂ O ₂
D 1	Ca %	22,98	22,10	23,50
dolomite	Mg %	11,70	11,50	11,80
	Mn (ppm)	1780	1812	1820
B 12	Ca %	38,60	38,00	38,44
calcare	Mg %	0,29	0,20	0,24
massiccio	Mn (ppm)	420	420	420
30 ccR	Ca %	32,52	32,40	33,23
calcare	Mg %	3,76	3,76	3,70
crystall.	Mn (ppm)	2590	740	3110
AV 297	Ca %	34,08	33,20	33,05
calcare	Mg %	0,32	0,36	0,37
a Rhaet.	Mn (ppm)	118	120	115
AV319	Ca %	21,12	21,08	20,27
calcare	Mg %	10,44	10,16	10,27
a Rhaet.	Mn (ppm)	265	270	263
Bi 8	Ca %	35,32	34,52	34,97
calcare	Mg %	0,34	0,33	0,43
ad Ang.	Mn (ppm)	1523	1598	1563
Bi 4	Ca %	36,00	35,32	35,57
c. selc.	Mg %	0,26	0,25	0,36
di Limano	Mn (ppm)	418	418	415
M C	Mn (ppm)	3560	2401	4120
M N B	Mn (ppm)	2927	468	3000

L'aggiunta di H₂O₂ è stata suggerita dalla necessità di portare completamente in soluzione gli ossidi e idrossidi di Mn presenti nel campione, cosa che altrimenti il semplice attacco con HCl 0,1 N non sarebbe stato in grado di fare (v. tabella 1 e figura 1). Ciò si evidenzia osservando le analisi sia delle miscele ottenute con ossidi e idrossidi di Mn (MC), sia di quelle ottenute con concrezioni naturali di Fe-Mn (MNB), sia del campione 30 ccR di calcare cristallino proveniente dall'area mineralizzata di Gavorrano.

L'attacco con NaOH 4M ed H₂O₂ 36% p/v è stato suggerito dalla necessità di ricorrere ad un attacco diverso da quello acido per non disciogliere la frazione carbonatica e, sfruttando le proprietà chimico-fisiche di molti composti di Mn che in ambiente alcalino e ossigenato vanno in soluzione sotto varie forme anioniche (PASCAL, 1934), di cercare di agire sul Mn associato alla sola frazione non carbo-

natica. Sperimentalmente si è riscontrato come sia necessario estrarre il manganese dalla frazione non carbonatica in due fasi.

In un primo tempo si deve quindi attaccare il campione con NaOH 4M ed H₂O₂ per circa 8-9 ore dando modo a tutto il Mn legato alla frazione residuale (chiaramente escluso quello legato al reticolo dei minerali silicatici) di portarsi allo stesso stato di ossidazione; successivamente occorre diminuire il pH della soluzione diluen-

TABELLA 2
Dati analitici e statistici relativi al Mn estratto con attacco NaOH e H₂O₂ su campioni di miscele

Campione	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
MA	n = 3 \bar{x} = 210 (18) s = 1,26 C% = 0,6	230	91,30	0,100	--
MB	n = 3 \bar{x} = 986 (46) s = 20,7 C% = 2,1	1050	94,00	0,050	--
MC	n = 3 \bar{x} = 3866 (171) s = 46,4 C% = 1,2	4120	93,80	0,140	--
MNA	n = 3 \bar{x} = 146 (11) s = 2,6 C% = 1,8	160	91,25	0,015	--
MNB	n = 3 \bar{x} = 2825 (255) s = 27 C% = 0,95	3000 (60)	94,20	0,060	--

- (a) Mn (ppm) estratto con attacco NaOH 4M + H₂O₂; tra parentesi i valori di Mn ottenuti dal lavaggio del filtro con HCl concentrato e H₂O₂; n: numero delle determinazioni, \bar{x} : valore medio, s: deviazione standard, C%: coefficiente di variazione.
 (b) Mn (ppm) ottenuto dall'attacco HCl 0,1N + H₂O₂; tra parentesi i valori ottenuti dal lavaggio del filtro come in (a).
 (c) % di Mn estratto con NaOH 4M + H₂O₂ rispetto al Mn ottenuto secondo (b).
 (d) Ca % presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco secondo (a).
 (e) Mg % presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco secondo (a).

dola con acqua deionizzata e aggiungere altra acqua ossigenata 36% p/v per favorire la formazione di una specie anionica (di colore marrone più o meno chiaro a seconda della sua concentrazione; ciò fa supporre che si tratti di manganese sotto forma di MnO₃²⁻) che, in un tempo di 14-15 ore, passa in soluzione in misura variabile dal 91 al 94% (v. tab. 2).

Questo tipo di attacco è stato sperimentato su miscele ottenute con CaCO_3 in polvere (reagente puro per analisi) e composti di Mn; una serie di queste miscele è stata preparata con biossido di Mn (reperito in commercio) e precipitati di Mn ottenuti in laboratorio (probabilmente idrossidi misti di Mn(II) e Mn(IV)) a queste concentrazioni:

- miscela MA 230 ppm di Mn
- miscela MB 1050 ppm di Mn
- miscela MC 4120 ppm di Mn.

Dai diffrattogrammi effettuati sui composti di Mn con cui si sono preparate le miscele, il prodotto commerciale è risultato essere pirolusite (MnO_2) mentre il precipitato di laboratorio non ha dato picchi di diffrazione utili alla sua identificazione. Sono state preparate anche miscele utilizzando, oltre al CaCO_3 , concrezioni naturali di minerali di Fe-Mn alle concentrazioni seguenti:

- miscela MNA 160 ppm di Mn
- miscela MNB 3000 ppm di Mn.

Anche su questo prodotto è stato effettuato un diffrattogramma da cui non è stato possibile individuare quali tipi di minerali di Mn vi fossero presenti.

La determinazione del contenuto di Mn nelle miscele sopra indicate è stata effettuata dopo attacco con HCl 0,1 N e H_2O_2 per 24 ore a temperatura ambiente. Per assicurarsi che tutto il Mn fosse passato in soluzione sono stati effettuati dei controlli sui crogiuoli a setto poroso G5 con i quali erano state filtrate le soluzioni dell'attacco delle miscele; i filtri sono stati sottoposti ad un attacco molto energico (lavaggio) mediante 7,5 ml di HCl conc. e 2,5 ml di H_2O_2 36% *p/v* (si sviluppa una reazione fortemente esotermica che nel giro di 15-20 minuti esaurisce la sua azione). Le soluzioni così ottenute sono state analizzate dimostrandosi, per le miscele MA, MB, MC e MNA, esenti da Mn.

Stesso trattamento hanno avuto i crogiuoli da cui erano state filtrate le soluzioni provenienti dagli attacchi effettuati con NaOH 4M e H_2O_2 sulle miscele MA, MB, MC, MNA, MNB allo scopo di controllare indirettamente la capacità estrattiva dell'attacco; i valori di Mn così ottenuti sono riportati fra parentesi in tabella 2.

Infine questo nuovo tipo di attacco è stato verificato sui seguenti campioni di rocce carbonatiche (v. tab. 3):

D1	dolomite	(Traversella - TO)
B12	calcere massiccio	(Campiglia M.ma - LI)
30 ccR	calcere cristallino	(Gavorrano - GR)
AV319	calcere Rhaetavicula	(Biassa - SP)
AV297	calcere Rhaetavicula	(Biassa - SP)
Bi8	calcere ad Angulati	(Biassa - SP)
Bi4	calcere selcifero di Limano	(Biassa - SP)

natica. Sperimentalmente si è riscontrato come sia necessario estrarre il manganese dalla frazione non carbonatica in due fasi.

In un primo tempo si deve quindi attaccare il campione con NaOH 4M ed H₂O₂ per circa 8-9 ore dando modo a tutto il Mn legato alla frazione residuale (chiaramente escluso quello legato al reticolo dei minerali silicatici) di portarsi allo stesso stato di ossidazione; successivamente occorre diminuire il pH della soluzione diluen-

TABELLA 2

Dati analitici e statistici relativi al Mn estratto con attacco NaOH e H₂O₂ su campioni di miscele

Campione	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
MA	n = 3				
	\bar{x} = 210 (18)	230	91,30	0,100	--
	s = 1,26				
	C% = 0,6				
MB	n = 3				
	\bar{x} = 986 (46)	1050	94,00	0,050	--
	s = 20,7				
	C% = 2,1				
MC	n = 3				
	\bar{x} = 3866 (171)	4120	93,80	0,140	--
	s = 46,4				
	C% = 1,2				
MNA	n = 3				
	\bar{x} = 146 (11)	160	91,25	0,015	--
	s = 2,6				
	C% = 1,8				
MNB	n = 3				
	\bar{x} = 2825 (255)	3000	94,20	0,060	--
	s = 27	(60)			
	C% = 0,95				

- (a) Mn (ppm) estratto con attacco NaOH 4M + H₂O₂; tra parentesi i valori di Mn ottenuti dal lavaggio del filtro con HCl concentrato e H₂O₂; n: numero delle determinazioni, \bar{x} : valore medio, s: deviazione standard, C%: coefficiente di variazione.
 (b) Mn (ppm) ottenuto dall'attacco HCl 0,1N + H₂O₂; tra parentesi i valori ottenuti dal lavaggio del filtro come in (a).
 (c) % di Mn estratto con NaOH 4M + H₂O₂ rispetto al Mn ottenuto secondo (b).
 (d) Ca % presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco secondo (a).
 (e) Mg % presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco secondo (a).

dola con acqua deionizzata e aggiungere altra acqua ossigenata 36% p/v per favorire la formazione di una specie anionica (di colore marrone più o meno chiaro a seconda della sua concentrazione; ciò fa supporre che si tratti di manganese sotto forma di MnO₃²⁻) che, in un tempo di 14-15 ore, passa in soluzione in misura variabile dal 91 al 94% (v. tab. 2).

Questo tipo di attacco è stato sperimentato su miscele ottenute con CaCO_3 in polvere (reagente puro per analisi) e composti di Mn; una serie di queste miscele è stata preparata con biossido di Mn (reperito in commercio) e precipitati di Mn ottenuti in laboratorio (probabilmente idrossidi misti di Mn(II) e Mn(IV)) a queste concentrazioni:

- miscela MA 230 ppm di Mn
- miscela MB 1050 ppm di Mn
- miscela MC 4120 ppm di Mn.

Dai diffrattogrammi effettuati sui composti di Mn con cui si sono preparate le miscele, il prodotto commerciale è risultato essere pirolusite (MnO_2) mentre il precipitato di laboratorio non ha dato picchi di diffrazione utili alla sua identificazione. Sono state preparate anche miscele utilizzando, oltre al CaCO_3 , concrezioni naturali di minerali di Fe-Mn alle concentrazioni seguenti:

- miscela MNA 160 ppm di Mn
- miscela MNB 3000 ppm di Mn.

Anche su questo prodotto è stato effettuato un diffrattogramma da cui non è stato possibile individuare quali tipi di minerali di Mn vi fossero presenti.

La determinazione del contenuto di Mn nelle miscele sopra indicate è stata effettuata dopo attacco con HCl 0,1 N e H_2O_2 per 24 ore a temperatura ambiente. Per assicurarsi che tutto il Mn fosse passato in soluzione sono stati effettuati dei controlli sui crogiuoli a setto poroso G5 con i quali erano state filtrate le soluzioni dell'attacco delle miscele; i filtri sono stati sottoposti ad un attacco molto energico (lavaggio) mediante 7,5 ml di HCl conc. e 2,5 ml di H_2O_2 36 % *p/v* (si sviluppa una reazione fortemente esotermica che nel giro di 15-20 minuti esaurisce la sua azione). Le soluzioni così ottenute sono state analizzate dimostrandosi, per le miscele MA, MB, MC e MNA, esenti da Mn.

Stesso trattamento hanno avuto i crogiuoli da cui erano state filtrate le soluzioni provenienti dagli attacchi effettuati con NaOH 4M e H_2O_2 sulle miscele MA, MB, MC, MNA, MNB allo scopo di controllare indirettamente la capacità estrattiva dell'attacco; i valori di Mn così ottenuti sono riportati fra parentesi in tabella 2.

Infine questo nuovo tipo di attacco è stato verificato sui seguenti campioni di rocce carbonatiche (v. tab. 3):

D1	dolomite	(Traversella - TO)
B12	calcere massiccio	(Campiglia M.ma - LI)
30 ccR	calcere cristallino	(Gavorrano - GR)
AV319	calcere Rhaetavicula	(Biassa - SP)
AV297	calcere Rhaetavicula	(Biassa - SP)
Bi8	calcere ad Angulati	(Biassa - SP)
Bi4	calcere selcifero di Limano	(Biassa - SP)

TABELLA 3

Mn in campioni di rocce carbonatiche ottenuto applicando la presente metodologia

Campione	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
D 1	1820	n = 3 \bar{x} = 35 s = 4,3 C% = 12,4	1785	98,0	0,170	0,060
B 12	420	n = 3 \bar{x} = 396 s = 3,3 C% = 0,84	24	5,7	0,050	0,070
30 ccR	3110	n = 3 \bar{x} = 3003 s = 12 C% = 0,4	107	3,4	0,500	0,290
AV 297	115	n = 3 \bar{x} = 85 s = 2,9 C% = 3,4	30	26,0	0,035	0,026
AV 319	263	n = 3 \bar{x} = 82 s = 3,8 C% = 4,6	181	69,0	0,490	0,180
Bi 8	1563	n = 3 \bar{x} = 1489 s = 19,4 C% = 1,3	74	4,7	0,150	0,060
Bi 4	415	n = 3 \bar{x} = 355 s = 2,6 C% = 0,74	60	14,4	0,059	0,022

(a) Mn (ppm) ottenuto dall'attacco HCl 0,1N + H₂O₂.

(b) Mn (ppm) estratto con l'attacco NaOH 4M + H₂O₂; n: numero delle determinazioni, \bar{x} : valore medio, s: deviazione standard, C%: coefficiente di variazione.

(c) Mn (ppm) che compete alla frazione carbonatica, ottenuto per differenza fra il valore (a) e il valore (b).

(d) % di Mn legato alla frazione carbonatica.

(e) Ca % presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco secondo (b).

(f) Mg % presente nelle soluzioni provenienti dall'attacco secondo (b).

Le quantità di campione da analizzare con questo tipo di attacco sono funzione della concentrazione di Mn presente nel campione stesso; a titolo indicativo si possono suggerire le seguenti quantità ottimali:

- per contenuti di Mn fino a 500 ppm, 250 mg di campione;
- per contenuti di Mn compresi fra 500 e 2000 ppm, 100 mg di campione;
- per contenuti di Mn superiori alle 2000 ppm, 50 mg di campione.

Il dosaggio di Mn, Ca e Mg in tutte le soluzioni ottenute è stato effettuato mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con apparecchio Perkin-Elmer 303.

Procedure analitiche

Attacco con HCl 0,1 N e H₂O₂ 36 % p/v. In un beaker da 100 ml vengono aggiunti, per 100 mg di campione, 80 ml di HCl 0,1 N e 2,5 ml H₂O₂ 36 % p/v; l'attacco viene effettuato a temperatura ambiente per la durata di 24 ore.

La soluzione viene quindi filtrata, con crogiuolo a setto poroso G5, in pallone da 100 ml in cui sono stati aggiunti 3 ml di HCl conc.; si porta a volume con acqua deionizzata ottenendo soluzioni all'1‰.

Su queste soluzioni, come già detto, sono stati dosati Ca, Mg e Mn mediante spettrofotometria di assorbimento atomico con apparecchio Perkin-Elmer 303. Le riproducibilità ottenute per gli attacchi acidi su rocce carbonatiche sono definite da coefficienti di variazione pari all'1,3 % per il Mg e il Mn e circa del 2 % per il Ca, stima effettuata da BENCINI et al. (1980).

Attacco con NaOH 4M e H₂O₂ 36 % p/v. In un beaker da 250 ml vengono poste quantità variabili di campione (50, 100 oppure 250 mg a seconda del tenore di Mn in esso contenuto) a cui si aggiungono 10 ml di NaOH 4M e 2,5 ml di H₂O₂ 36 %.

Dopo circa 8-9 ore vengono aggiunti 55 ml di acqua deionizzata ed altri 17,5 ml di H₂O₂ 36 % mantenendo il tutto in beaker per altre 14-15 ore. Tutte queste operazioni vengono effettuate a temperatura ambiente avendo cura di agitare periodicamente la soluzione. La soluzione viene poi filtrata con crogiuoli a setto poroso G5 in palloni da 100 ml in cui sono stati aggiunti 7 ml di HCl conc. quindi si porta a volume con acqua deionizzata (nell'omogeneizzare la soluzione è necessaria una particolare cautela a causa dello sviluppo di grandi quantità di gas). Anche su queste soluzioni sono stati dosati Ca, Mg e Mn mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

Il rendimento estrattivo di questo attacco varia, per il manganese, dal 91 al 94 % e la riproducibilità è ottima e definita da un coefficiente di variazione su tre repliche compreso tra 0,6 e 2,1 % (v. tab. 2).

Risultati analitici e loro interpretazione

I dati relativi ai contenuti di Ca, Mg e Mn ottenuti dall'attacco con HCl 0,1 N e H₂O₂ sono riportati in tabella 1 insieme a quelli ottenuti sia con l'attacco con HCl 3 N a 60° C sia con l'attacco con HCl 0,1 N.

Dalla tabella si osserva come il primo attacco riesca a dissolvere completamente la frazione carbonatica anche se costituita da dolomite e nello stesso tempo come risulti più efficace degli altri attacchi acidi relativamente agli ossidi e idrossidi di manganese (v. anche fig. 1).

Nella tabella 2 sono riportati i dati analitici relativi al Mn ottenuto con l'attacco con NaOH 4M e H₂O₂ (Mn estratto), al Mn ottenuto dal lavaggio del crogiuolo filtrante con HCl conc. ed H₂O₂ (valori tra parentesi) e al Mn ottenuto dall'attacco con HCl 0,1 N e H₂O₂ 36 % *p/v*. Sono riportate anche le percentuali di Mn estratto valutabili, per le miscele a contenuti di Mn più bassi, intorno al 91 % e per quelle a concentrazioni più alte intorno al 94 %. Sempre in tabella 2 sono riportati i tenori di Ca e Mg delle soluzioni provenienti dall'attacco con NaOH 4M e H₂O₂ onde verificare che le quantità di carbonato che passano in soluzione non siano di entità tale da generare incertezze.

In tabella 3 sono riportati i tenori di Mn relativi ad alcuni campioni di rocce carbonatiche ottenuti con l'attacco con HCl 0,1 N e H₂O₂, con l'attacco con NaOH 4M e H₂O₂ ed i contenuti di Mn ricavati per differenza dai due precedenti attacchi da attribuire alla frazione carbonatica. Infine sono riportati i tenori di Ca e Mg provenienti dall'attacco con NaOH 4M e H₂O₂ per le ragioni sopra citate. Al riguardo si può dire che le quantità di Ca e Mg presenti in soluzione, in generale notevolmente inferiori all'1 %, non possono influire che in misura trascurabile sul contenuto di Mn.

Molto probabilmente i tenori di Ca e Mg che si ritrovano in soluzione sono dovuti a particelle carbonatiche (con dimensioni inferiori a quelle dei pori del G5) passate, attraverso il filtro, nella soluzione piuttosto che a un attacco vero e proprio del reticolo carbonatico.

Dai campioni di rocce carbonatiche analizzati in questo lavoro il Mn sembrerebbe essere associato alla frazione non carbonatica per i campioni di composizione calcitica, mentre per i campioni dolomitici accadrebbe la cosa opposta; il manganese sembrerebbe infatti essere prevalentemente o totalmente legato al reticolo carbonatico (v. tab. 3) in accordo con quanto riportato in ARWOOD e FRY (1967).

Tuttavia dai pochi campioni a disposizione, tra l'altro molto eterogenei come provenienza, è meglio non trarre conclusioni affrettate tenuto conto che un eventuale lavoro sistematico su rocce carbonatiche potrebbe sovvertire completamente le indicazioni oggi ottenute.

Conclusioni

Scopo di questo lavoro è stato quello di mettere a punto un metodo per la determinazione di Mn in rocce carbonatiche.

Tale metodo prevede due attacchi: uno acido per HCl 0,1 N e H₂O₂ il quale porta in soluzione il Mn legato al carbonato e quello associato alla frazione non carbonatica come idrossido, ossido e adsorbito su minerali argillosi; l'altro alcalino per NaOH 4M e H₂O₂ (cfr. descrizione della procedura analitica), il quale porta in soluzione il Mn associato alla sola frazione non carbonatica come idrossido, ossido, adsorbito, ecc.

L'originalità e la novità di questo lavoro sono principalmente legate a questa seconda procedura mediante la quale si riesce a determinare il contenuto di Mn associato alla frazione non carbonatica (con una precisione che varia grosso modo dal 91 al 94 %) senza distruggere contemporaneamente la frazione carbonatica.

Per valutare il contenuto di Mn legato al reticolo carbonatico, cosa questa che ci ha spinti alla ricerca della metodologia qui proposta, basta sottrarre dai valori di Mn ottenuti dal primo attacco quelli ottenuti dal secondo. Questa metodica, messa a punto con miscele ottenute con CaCO₃ ed ossidi e idrossidi di Mn (cfr. la parte sulla metodologia) è stata quindi verificata su alcuni campioni di rocce carbonatiche; le analisi effettuate hanno dato delle interessanti indicazioni che, per il momento, rimangono tali dato l'esiguo numero dei campioni analizzati e l'eterogeneità della loro provenienza.

Dai risultati ottenuti sembrerebbe che nei campioni a prevalente costituzione calcitica il Mn fosse associato principalmente alla frazione non carbonatica, mentre nei campioni a prevalente costituzione dolomitica il Mn sembrerebbe invece legato in modo preponderante al reticolo carbonatico.

Questa metodologia che si adatta molto bene alla determinazione di Mn in rocce carbonatiche, può senza dubbio, essere utilizzata anche nella determinazione di Mn in campioni di suolo.

BIBLIOGRAFIA

- ATWOOD D. K., FRY H. M. (1967) - *Sr and Mn content of some coexisting calcites and dolomites*. Am. Mineralogist, 32, 1530-1535.
- BARBER C. (1974) - *Major and trace elements association in limestones and dolomites*. Chem. Geol., 14, 273-280.
- BENCINI A., TURI A. (1974) - *Mn distribution in the Mesozoic carbonate rocks from Lima Valley, Northern Apennines*. Jour. Sed. Petrology, 44, 774-882.
- BENCINI A., DUCHI V., MINISSALE A., TANELLI G. (1980) - *Distribuzione di alcuni elementi metallici nelle rocce intrusive e carbonatiche associate alle mineralizzazioni a pirite di Gavorrano (Grosseto)*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 36-2^o, 599.
- BISQUE R. E. (1961) - *Analysis of carbonate rocks for calcium, magnesium, iron and aluminium with EDTA*. Jour. Sed. Petrology, 31, 113-122.
- CHESTER R., HUGHES M. J. (1967) - *A chemical technique for the separation of Ferro-Manganese minerals and adsorbed trace elements from pelagic sediments*. Chem. Geol., 2, 249-262.
- DUCHI V., SANTONI S. (1978) - *Metamorphism and metal mobilization in calcareous rocks from Campiglia Marittima mineralized area*. Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, I Nota, Serie VIII, vol. LXV, fasc. 5, 190-195; II Nota, Serie VIII, vol. LXV, fasc. 6, 324-331.

- FRIEDMAN G. M. (1968) - *Geology and geochemistry of reef, carbonate sediments and waters, Gulf of Agaba (Elat), Red Sea*. Jour. Sed. Petrology, 38, 895-919.
- OSTROM M. E. (1961) - *Separation of clay minerals from carbonate rocks by using acid*. Jour. Sed. Petrology, 31, 123-129.
- PASCAL P. (1934) - *Nouveau traité de chimie minérale*, vol. 2, Tome XVI.
- RAY S., GAULT H. R., DODD C. G. (1957) - *The separation of clay minerals from carbonate rocks*. Am. Mineralogist, 42, 681-686.
- RENARD M., BLANC P. (1972) - *Influence des conditions de mise en solution (choix de l'acide, température, durée d'attaque) dans le dosage des éléments en trace des roches carbonatées*. Comptes Rendus Acad. Sci. Paris, Serie D, 274, 623-635.
- ROBINSON P. (1980) - *Determination of calcium, magnesium, manganese, strontium, sodium and iron in the carbonate fraction of limestone and dolomites*. Chem. Geol., 28, 135-146.
- THOMPSON G. (1972) - *A geochemical study of some lithified carbonate sediments from deep-sea*. Geochim. Cosmochim. Acta, 36, 1237-1253.
- WAGNER G. H., KONIG R. H., SMITH D. A., STEELE K. F., ZACHRY Jr. D. L. (1979) - *Geochemistry of Carboniferous limestone units in northwest Arkansas*. Chem. Geol., 24, 293-313.