

# LA CALCIMETRIA COME MEZZO PER LA DETERMINAZIONE DEL MAGNESIO NELLE ROCCE CARBONATE

S. BELLONI (\*)

**SOMMARIO:** Sono indicati due metodi per la determinazione delle percentuali di  $\text{CaCO}_3$  e di  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  presenti nelle rocce carbonatate. Il primo metodo è fondato sulla differenza fra i volumi di  $\text{CO}_2$  sviluppati nella reazione del carbonato semplice di calcio ed in quella del carbonato doppio di calcio e di magnesio con acido cloridrico. Il secondo metodo è fondato sulla misura del volume di  $\text{CO}_2$  sviluppato e sulla velocità di reazione con la quale avviene lo sviluppo nella reazione con acido cloridrico delle varie miscele di calcite e di dolomite contenute nelle rocce carbonatate. Per entrambi i metodi ci si serve del calcimetro effettuando le letture delle indicazioni fornite da questo strumento rispettivamente per il primo metodo al termine della reazione, per il secondo metodo dopo sessanta secondi dall'inizio della reazione ed al termine della stessa.

Il presente lavoro si propone di indicare due metodi mediante i quali è possibile determinare la percentuale dei diversi carbonati solubili in acido cloridrico a freddo presenti nelle rocce carbonatate. In particolare è stata studiata l'analisi delle rocce carbonatate costituite da miscele di calcite e di dolomite con o senza residui insolubili a freddo.

E' noto che il calcimetro nelle sue varie forme (calcimetro DE ASTIS; calcimetro PIZZARELLI, ecc.)

serve per determinare la percentuale di  $\text{CaCO}_3$  presente in una roccia mediante lo sviluppo di  $\text{CO}_2$  prodotto dalla reazione con  $\text{HCl}$  ed è tarato per la pressione di 760.0 mm di Hg e per la temperatura di 15.0°C.

Per poter effettuare una lettura precisa del calcimetro occorre pertanto correggerne l'indicazione tenendo conto della pressione atmosferica e della temperatura all'interno del calcimetro.

TAB. 1 - VARIAZIONE DEL VOLUME DI  $\text{CO}_2$  CON LA PRESSIONE

P	$\frac{P}{760.0}$	P	$\frac{P}{760.0}$	P	$\frac{P}{760.0}$	P	$\frac{P}{760.0}$
800.0	1.05263	785.0	1.03289	770.0	1.01316	755.0	0.99342
799.5	1.05197	784.5	1.03224	769.5	1.01250	754.5	0.99276
799.0	1.05132	784.0	1.03158	769.0	1.01184	754.0	0.99210
798.5	1.05066	783.5	1.03092	768.5	1.01118	753.5	0.99145
798.0	1.05000	783.0	1.03026	768.0	1.01053	753.0	0.99079
797.5	1.04934	782.5	1.02960	767.5	1.00987	752.5	0.99013
797.0	1.04868	782.0	1.02895	767.0	1.00921	752.0	0.98947
796.5	1.04803	781.5	1.02829	766.5	1.00855	751.5	0.98882
796.0	1.04737	781.0	1.02763	766.0	1.00789	751.0	0.98816
795.5	1.04671	780.5	1.02697	765.5	1.00724	750.5	0.98750
795.0	1.04605	780.0	1.02632	765.0	1.00658	750.0	0.98684
794.5	1.04539	779.5	1.02566	764.5	1.00592	749.5	0.98618
794.0	1.04474	779.0	1.02500	764.0	1.00526	749.0	0.98553
793.5	1.04408	778.5	1.02434	763.5	1.00460	748.5	0.98487
793.0	1.04342	778.0	1.02368	763.0	1.00395	748.0	0.98421
792.5	1.04276	777.5	1.02303	762.5	1.00329	747.5	0.98355
792.0	1.04210	777.0	1.02237	762.0	1.00263	747.0	0.98289
791.5	1.04145	776.5	1.02171	761.5	1.00197	746.5	0.98224
791.0	1.04079	776.0	1.02105	761.0	1.00132	746.0	0.98158
790.5	1.04013	775.5	1.02039	760.5	1.00066	745.5	0.98092
790.0	1.03947	775.0	1.01974	760.0	1.00000	745.0	0.98026
789.5	1.03882	774.5	1.01908	759.5	0.99934	744.5	0.97960
789.0	1.03816	774.0	1.01842	759.0	0.99868	744.0	0.97895
788.5	1.03750	773.5	1.01776	758.5	0.99803	743.5	0.97829
788.0	1.03684	773.0	1.01710	758.0	0.99737	743.0	0.97763
787.5	1.03618	772.5	1.01645	757.5	0.99671	742.5	0.97697
787.0	1.03553	772.0	1.01579	757.0	0.99605	742.0	0.97632
786.5	1.03487	771.5	1.01513	756.5	0.99539	741.5	0.97566
786.0	1.03421	771.0	1.01447	756.0	0.99474	741.0	0.97500
785.5	1.03355	770.5	1.01382	755.5	0.99408	740.5	0.97434
						740.0	0.97368

(\*) Dott. Ing. Severino BELLONI, assistente volontario presso l'Istituto di Geologia dell'Università di Milano.

**Variazione del volume di CO<sub>2</sub> con la pressione**

Per la legge di Boyle e Mariotte è  $PV = K$  e quindi, allorché la pressione atmosferica è diversa da 760.0 mm di Hg, sarà:

$$V_{760.0} = V \frac{P}{760.0}$$

ove  $V$  è il volume letto e  $P$

è la pressione atmosferica all'interno del calcimetro.

La Tabella 1 dà il fattore  $P/760$  per cui si deve moltiplicare il volume di CO<sub>2</sub> indicato dal calcimetro per le pressioni comprese fra 740 e 800 mm di Hg.

TAB. 2 - DIFFERENZA FRA LA PRESSIONE ATMOSFERICA ALL'INTERNO ED ALL'ESTERNO DEL CALCIMETRO PIZZARELLI

indic. calcim. %	h mmH <sub>2</sub> O	p' mm Hg	indic. calcim. %	h mmH <sub>2</sub> O	p' mm Hg
0	80.0	5.9	60	219.0	16.1
5	92.0	6.8	65	230.5	16.9
10	104.0	7.7	70	242.0	17.8
15	116.0	8.5	75	253.0	18.6
20	127.0	9.4	80	264.0	19.4
25	138.5	10.2	85	275.0	20.2
30	150.0	11.0	90	286.0	21.0
35	161.5	11.9	95	298.0	21.9
40	173.0	12.7	100	309.0	22.7
45	184.5	13.6	105	320.0	23.5
50	196.0	14.4	110	331.0	24.3
55	207.5	15.2			

Nel caso del calcimetro PIZZARELLI, poiché la pressione all'interno dello strumento è maggiore della pressione atmosferica esterna, è necessario aggiun-

gere alla pressione atmosferica esterna la pressione in mm Hg indicata nella Tabella 2 in relazione alla percentuale di carbonati segnata dal calcimetro.

**Variazione del volume con la temperatura**

Per la legge sulla dilatazione dei gas è

$$V_t = V_{0^{\circ}\text{C}} (1 + \alpha t)$$

quindi

$$V_{15^{\circ}\text{C}} = V_{0^{\circ}\text{C}} (1 + 15 \alpha)$$

da cui

$$V_{15^{\circ}\text{C}} = V_t \frac{V_{15^{\circ}\text{C}}}{1 + 15 \alpha}$$

da cui

$$V_t (1 + 15 \alpha) = V_{15^{\circ}\text{C}} (1 + \alpha t)$$

cioè dividendo per  $\alpha$  ambo i membri:

$$288 V_t = (273 + t) V_{15^{\circ}\text{C}}$$

da cui

$$V_{15^{\circ}\text{C}} = V_t \frac{288}{273 + t}$$

dove  $V_{15^{\circ}\text{C}}$  è il volume ridotto a 15.0°C,  $V_t$  è il volume indicato dal calcimetro e  $t$  è la temperatura all'interno del calcimetro in °C.

La Tabella 3 dà il fattore  $\frac{288}{273 + t}$  per cui si

deve moltiplicare il volume di CO<sub>2</sub> indicato dal calcimetro per le temperature comprese fra 0 e 35°C.

Chiamando con  $p$  la pressione atmosferica esterna al calcimetro in mm di Hg, con  $p'$  la differenza fra

TAB. 3 - VARIAZIONE DEL VOLUME DI CO<sub>2</sub> CON LA TEMPERATURA

°C	288/(273+t)	°C	288/(273+t)	°C	288/(273+t)	°C	288/(273+t)
35.0	0.93506	26.0	0.96321	17.0	0.99310	8.0	1.02491
34.5	0.93659	25.5	0.96482	16.5	0.99482	7.5	1.02674
34.0	0.93811	25.0	0.96644	16.0	0.99654	7.0	1.02857
33.5	0.93964	24.5	0.96807	15.5	0.99827	6.5	1.03041
33.0	0.94118	24.0	0.96970	15.0	1.00000	6.0	1.03226
32.5	0.94272	23.5	0.97133	14.5	1.00174	5.5	1.03411
32.0	0.94426	23.0	0.97297	14.0	1.00348	5.0	1.03597
31.5	0.94581	22.5	0.97462	13.5	1.00524	4.5	1.03784
31.0	0.94737	22.0	0.97627	13.0	1.00699	4.0	1.03971
30.5	0.94893	21.5	0.97793	12.5	1.00876	3.5	1.04159
30.0	0.95050	21.0	0.97959	12.0	1.01053	3.0	1.04348
29.5	0.95207	20.5	0.98126	11.5	1.01230	2.5	1.04537
29.0	0.95364	20.0	0.98294	11.0	1.01408	2.0	1.04727
28.5	0.95522	19.5	0.98462	10.5	1.01587	1.5	1.04918
28.0	0.95681	19.0	0.98630	10.0	1.01767	1.0	1.05109
27.5	0.95840	18.5	0.98799	9.5	1.01947	0.5	1.05302
27.0	0.96000	18.0	0.98969	9.0	1.02128	0.0	1.05495
26.5	0.96160	17.5	0.99139	8.5	1.02309		

la pressione atmosferica all'interno e quella all'esterno del calcimetro, la pressione totale all'interno di questo sarà  $P = p + p'$ .

Tenendo conto della pressione  $P$  espressa in mm Hg e della temperatura  $t$  espressa in gradi centigradi all'interno del calcimetro si avrà:

$$V_{150^{\circ}\text{C}} 760 \text{ mm Hg} = \frac{P}{760} \frac{288}{(273 + t)} V_t$$

e quindi occorrerà moltiplicare il valore  $V_t$  dato dal calcimetro per i due coefficienti ricavati mediante le tre precedenti tabelle.

Ciò premesso è possibile determinare la percentuale di dolomite  $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$  contenuta in 1.000 g del campione in esame coi due metodi seguenti.

### 1° metodo

Nonostante l'acqua distillata a  $15.0^{\circ}\text{C}$  ed a pressione ordinaria sciolga un volume di  $\text{CO}_2$  uguale al proprio, nel calcimetro per la reciproca posizione dell'anidride carbonica e dell'acqua e per il loro diverso peso specifico risulta insensibile la quantità di  $\text{CO}_2$  che vi si scioglie. Infatti il pH dell'acqua distillata prima della reazione con 1 g di calcare è uguale a 5,0 e tale valore si ritrova inalterato a reazione avvenuta il che non accadrebbe se fosse avvenuta la soluzione di  $\text{CO}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$ . Effettuando la reazione con 1 g di dolomia lievemente fetida ho trovato che il pH dopo la reazione era uguale a 4,9, il che, data la maggior solubilità di  $\text{H}_2\text{S}$  in acqua rispetto alla  $\text{CO}_2$  (4 volumi di  $\text{H}_2\text{S}$  in un volume di  $\text{H}_2\text{O}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  ed a pressione ordinaria) induce a ritenere che, se c'è una minima solubilità in acqua distillata di gas sviluppati nella reazione, questa si manifesta preferenzialmente per l'idrogeno solforato.

Si pesa e si introduce nel calcimetro 1.000 g della roccia da esaminare e se ne effettua la calcimetria.

Si legge il valore dato dal calcimetro al termine della reazione e lo si corregge portandolo alla temperatura di  $15.0^{\circ}\text{C}$  ed alla pressione di 760.0 mm di Hg. Al termine della reazione si possono verificare i quattro seguenti casi:

1) Non c'è residuo e l'indicazione del calcimetro corretta è superiore a 100: la roccia è un calcare costituito dal 100% di  $\text{CaCO}_3$ .

2) C'è residuo e la differenza fra il peso di 1.000 g ed il peso del residuo <sup>(1)</sup> è uguale ad un numero di centigrammi che coincide con l'indicazione del calcimetro corretta: la roccia in esame non contiene carbonati solubili a freddo, diversi dal  $\text{CaCO}_3$ .

3) Non c'è residuo ma l'indicazione del calcimetro corretta è superiore a 100: la roccia è costituita dal 100% di carbonati solubili a freddo fra i quali può anche esservi una certa percentuale di  $\text{CaCO}_3$  che sarà però inferiore al 100%.

(1) Il residuo della calcimetria deve essere prima lavato con acqua distillata, onde eliminare tutto l'acido cloridrico presente, poi tirato a secco ed infine pesato. Non si deve raccogliere il residuo su di un filtro tarato ed incenerire quest'ultimo in crogiuolo, poiché, così facendo, brucerebbero le eventuali sostanze carboniose presenti.

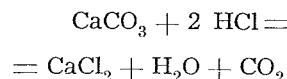
4) C'è residuo e la differenza fra il peso di 1.000 g ed il peso del residuo è superiore al numero di centigrammi che coincide con la indicazione del calcimetro corretta: la roccia è costituita da una quantità inferiore al 100% di carbonati solubili a freddo fra i quali può anche esservi una certa percentuale di  $\text{CaCO}_3$ .

Nei casi 3) e 4) si può determinare la percentuale dei diversi carbonati solubili a freddo presenti, nel seguente modo.

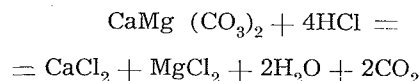
Il metodo è applicabile soltanto allorché sono presenti nella roccia due e non più di due carbonati solubili a freddo.

Per giungere ai risultati che verranno in seguito esposti sono state prese in esame le tre seguenti reazioni chimiche:

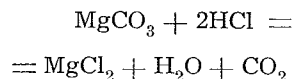
a) del carbonato di calcio con acido cloridrico.



b) del carbonato doppio di calcio e di magnesio con acido cloridrico.



c) del carbonato di magnesio con acido cloridrico.



Dai calcoli stechiometrici relativi alle soprascritte equazioni si ricava che:

1.000 g  $\text{CaCO}_3$  sviluppa 0.439692 g  $\text{CO}_2$  pari ad un volume di 234.628  $\text{cm}^3$  a  $15.0^{\circ}\text{C}$  e 760.0 mm Hg;

1.000 g  $\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2$  sviluppa 0.477249 g  $\text{CO}_2$  pari ad un volume di 254.669  $\text{cm}^3$  a  $15.0^{\circ}\text{C}$  e 760.0 mm Hg.

1.000 g  $\text{MgCO}_3$  sviluppa 0.521822 g  $\text{CO}_2$  pari ad un volume di 278.454  $\text{cm}^3$  a  $15.0^{\circ}\text{C}$  e 760.0 mm Hg.

Nel caso di rocce carbonatate contenenti calcite e dolomite si opera nel modo seguente.

Poiché il volume della colonna del calcimetro compresa fra l'indicazione 0% e l'indicazione 100% è uguale a 234.6  $\text{cm}^3$  (a  $15.0^{\circ}\text{C}$  e 760.0 mm Hg), e poiché 1.000 g di  $\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2$  sviluppa a  $15.0^{\circ}\text{C}$  e 760.0 mm Hg un volume di 254.669  $\text{cm}^3$  di  $\text{CO}_2$ , quest'ultimo volume occupa un'altezza della colonna del calcimetro superiore allo spazio compreso fra la indicazione 0% e l'indicazione 100% e corrispondente all'indicazione 108.54%; come si può dimostrare col seguente calcolo.

Una divisione calcimetro corrisponde a 2.346  $\text{cm}^3$ ; differenza fra il volume di  $\text{CO}_2$  sviluppato da  $\text{CaMg} (\text{CO}_3)_2$  e da  $\text{CaCO}_3 = 254,669 \text{ cm}^3 - 234,628 \text{ cm}^3 = 20.041 \text{ cm}^3$  pertanto il numero delle divisioni del calcimetro corrispondenti a 20.041  $\text{cm}^3$  risulta:

$$\frac{20.041}{2.346} = 8.543 \text{ div.}$$

TAB. 4  
INDICAZIONE DEL CALCIMETRO CORRETTA PER ROCCE COSTITUITE DA  $\text{CaCO}_3$  E  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Indic. calc.					Indic. calc.					Indic. calc.				
% Dol.	% Cal.	senza res.	con res.	diff.	% Dol.	% Cal.	senza res.	con res.	diff.	% Dol.	% Cal.	senza res.	con res.	diff.
0	100	100%	+0.0%	43	45	55	103.84%	+3.84%	42	90	10	107.69%	+7.69%	43
5	95	100.43%	+0.43%	42	50	50	104.27%	+4.27%	43	95	5	108.11%	+8.11%	42
10	90	100.85%	+0.85%	43	55	45	104.70%	+4.70%	43	100	0	108.54%	+8.54%	43
15	85	101.28%	+1.28%	43	60	40	105.12%	+5.12%	42	% Dol.		Indic. calc.		
20	80	101.71%	+1.71%	43	65	35	105.55%	+5.55%	43	0	0.00			
25	75	102.14%	+2.14%	43	70	30	105.98%	+5.98%	43	1	0.09			
30	70	102.56%	+2.56%	42	75	25	106.41%	+6.41%	43	2	0.17			
35	65	102.99%	+2.99%	43	80	20	106.83%	+6.83%	42	3	0.26			
40	60	103.42%	+3.42%	43	85	15	107.26%	+7.26%	43	4	0.34			
										5	0.43			

Si può quindi predisporre la Tabella 4 che dà la indicazione del calcimetro corretta per rocce formate da miscele di calcite e di dolomite.

Utilizzando la Tabella 4 si può vedere come nel caso 3) (assenza di residuo insolubile ed indicazione del calcimetro corretta superiore al 100%) la differenza fra la lettura del calcimetro corretta (seconda colonna della tabella) ed il valore 100.00 permette di determinare la percentuale di dolomite presente nella roccia in esame con una approssimazione del  $\pm 0.5\%$ .

Esempio: indicazione del calcimetro corretta: 103.5% dalla tabella, interpolando fra i numeri 103.42 e 103.84 si ricava che la roccia contiene: 41%  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  e 59%  $\text{CaCO}_3$ .

Nel caso IV invece (differenza fra il peso di 1.000 g ed il peso del residuo superiore al numero di centigrammi che coincide con l'indicazione del calcimetro corretta) si opera nel modo seguente.

Si pesa il residuo e sia  $p$  la differenza fra il peso di 1.000 g ed il peso del residuo espresso in centigrammi.

Sia  $p'$  l'indicazione del calcimetro corretta, sarà

allora  $p' - p > 0$  la differenza fra l'indicazione del calcimetro ed il peso del residuo.

Si cerca questa differenza nella terza colonna della Tabella 4 e si ricava la percentuale di dolomite nella roccia in esame.

Esempio: indicazione del calcimetro corretta:  $p' = 97,0\%$ ; peso del residuo: 0.050 g = 5.00 cg; differenza tra il peso di 1.000 g ed il peso del residuo:  $p = 1.000 - 0.050 = 0.950$  g = 95.0 cg; differenza  $p' - p = 97.0 - 95.0 = 2.0\%$ ; dalla tabella, interpolando i numeri fra 1.71 e 2.14, si ricava che 2.0 corrisponde a 23.5% e quindi la roccia contiene:  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  23.5%;  $\text{CaCO}_3$  71.5%; res. ins. 5.0%.

In modo analogo si possono determinare le percentuali di magnesite e di dolomite presenti in una roccia costituita da una miscela di questi due carbonati, come si può vedere dalla Tabella (5) dedotta nel seguente modo:

$$\begin{aligned} &\text{Differenza fra il volume di } \text{CO}_2 \text{ sviluppato da } \text{MgCO}_3 \\ &\text{e da } \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = 278.454 - 254.669 = 23.785 \text{ cm}^3 \\ &\text{n. divisioni calcimetro corrispondenti a } 23.785 \text{ cm}^3 = \\ &\quad \frac{23.785}{2.346} = 10.138 \text{ divisioni.} \end{aligned}$$

TAB. 5  
INDICAZIONE DEL CALCIMETRO CORRETTA PER ROCCE COSTITUITE DA  $\text{MgCO}_3$  E  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

% Magn.	% Dol.	senza res.	con res.	% Magn.	% Dol.	senza res.	con res.	% Magn.	% Dol.	senza res.	con res.
0	100	108.54%	+ 8.54%	35	65	112.08%	+12.08%	70	30	115.64%	+15.64%
5	95	109.04%	+ 9.04%	40	60	112.59%	+12.59%	75	25	116.15%	+16.15%
10	90	109.56%	+ 9.56%	45	55	113.10%	+13.10%	80	20	116.65%	+16.65%
15	85	110.06%	+10.06%	50	50	113.61%	+13.61%	85	15	117.15%	+17.15%
20	80	110.57%	+10.57%	55	45	114.11%	+14.11%	90	10	117.66%	+17.66%
25	75	111.08%	+11.08%	60	40	114.63%	+14.63%	95	5	118.17%	+18.17%
30	70	111.58%	+11.58%	65	35	115.13%	+15.13%	100	0	118.68%	+18.68%

Con lo stesso metodo si possono determinare le percentuali di calcite e di magnesite presenti in una roccia costituita da una miscela di questi due carbonati, come si può vedere nella Tabella 6 ottenuta nel modo seguente:

$$\begin{aligned} & \text{Differenza fra il volume di CO}_2 \text{ sviluppato da MgCO}_3 \\ & \text{e da CaCO}_3 = 278.454 - 234.628 = 43.826 \text{ cm}^3 \\ & \text{n. divisioni calcimetro corrispondenti a } 43.826 \text{ cm}^3 = \\ & \frac{43.826}{2.346} = 18.681 \text{ divisioni.} \end{aligned}$$

## 2° metodo

Questo metodo per la determinazione della percentuale di  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  presente in una roccia carbonata, è fondato sulla velocità di reazione con la quale si sviluppa la  $\text{CO}_2$  allorché la roccia reagisce con HCl.

Mediante numerose prove ho potuto formulare le seguenti premesse:

a) La pressione atmosferica nell'ambito di variazioni di pressione da 800 a 740 mm di Hg non influisce sulla velocità di reazione in modo sensibile.

b) La granulometria del campione da esaminare influisce sulla velocità di reazione, poiché a seconda delle dimensioni dei granuli varia la superficie a contatto con l'acido cloridrico. Da una serie di prove effettuate con 1.000 g  $\text{CaCO}_3$  alla stessa pressione atmosferica ed a temperatura di  $20.0^\circ\text{C}$  ho dedotto i seguenti risultati:

setacci con maglie/cm <sup>2</sup>	diametro medio dei granuli in cm	durata della reazione in sec.
625		16
870	0.037	15
1600	0.028	11
3800	0.019	8
6400	0.014	10
> 6400	< 0.012	

c) Il grado di umidità della polvere influisce sulla velocità di reazione in modo che la velocità più alta

si raggiunge con la polvere completamente bagnata ed in sospensione nell'acqua che la bagna.

d) La diluizione dell'acido cloridrico influisce sulla velocità di reazione che è tanto più grande quanto più l'acido è concentrato.

e) Ad una quantità di acido cloridrico all'incirca doppia di quella necessaria affinché la reazione sia completa secondo i calcoli stechiometrici <sup>(2)</sup>, corrisponde, a parità delle altre condizioni, una data velocità di reazione che non subisce sensibili variazioni raddoppiando, triplicando, ecc., la sopraddetta quantità di acido.

f) La temperatura alla quale avviene la reazione <sup>(3)</sup> ha influenza sulla velocità di quest'ultima in modo che la velocità di reazione risulta tanto più elevata quanto più alta è la temperatura.

g) A parità di tutte le altre condizioni, la velocità di reazione dipende dalla composizione chimica della roccia studiata.

In conseguenza delle premesse sopra elencate, sono giunto alla conclusione che per poter determinare le percentuali dei carbonati solubili a freddo contenuti in una roccia, sia necessario effettuare le cal-

<sup>(2)</sup> Secondo i calcoli stechiometrici, usando HCl diluito al 18.615% a  $15.0^\circ\text{C}$  e 760.0 mm di Hg occorrono per sciogliere:

1.000 g $\text{CaCO}_3$	4.660 cm <sup>3</sup> HCl
1.000 g $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	5.058 cm <sup>3</sup> HCl
1.000 g $\text{MgCO}_3$	5.528 cm <sup>3</sup> HCl

<sup>(3)</sup> Questa temperatura è più elevata di quella ambiente poiché la soluzione di HCl in  $\text{H}_2\text{O}$  avviene con sviluppo di calore e poiché le reazioni delle rocce carbonatate con acido cloridrico sono per lo più esotermiche.

A temperatura ordinaria si ottengono i seguenti risultati:

1) soluzione di 10 cm<sup>3</sup> di HCl al 18.615% in 0,5 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2\text{O}$  aum. di  $2,0^\circ\text{C}$ ;

2) soluzione 1) e sua reazione con 1g di  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  aumento di  $1,6^\circ\text{C}$ ;

3) soluzione 1) e sua reazione con 1g di  $\text{CaCO}_3$  aumento di  $5,6^\circ\text{C}$ .

Questi aumenti di temperatura avvengono durante i primi 20<sup>s</sup> della reazione e, se l'isolamento termico è buono, la temperatura si mantiene costante per qualche decina di secondi.

TAB. 6

INDICAZIONE DEL CALCIMETRO CORRETTA PER ROCCE COSTITUITE DA  $\text{CaCO}_3$  E  $\text{MgCO}_3$

Ind. Calc.				Ind. Calc.				Ind. Calc.			
% Magn.	% Cal.	senza res.	con res.	% Magn.	% Cal.	senza res.	con res.	% Magn.	% Cal.	senza res.	con res.
0	100	100.00%	+0.00%	35	65	106.53%	+ 6.53%	70	30	113.08%	+13.08%
5	95	100.93%	+0.93%	40	60	107.47%	+ 7.47%	75	25	114.01%	+14.01%
10	90	101.87%	+1.87%	45	55	108.40%	+ 8.40%	80	20	114.94%	+14.94%
15	85	102.80%	+2.80%	50	50	109.34%	+ 9.34%	85	15	115.87%	+15.87%
20	80	103.74%	+3.74%	55	45	110.27%	+10.27%	90	10	116.81%	+16.81%
25	75	104.67%	+4.67%	60	40	111.21%	+11.21%	95	5	117.74%	+17.74%
30	70	105.60%	+5.60%	65	35	112.14%	+12.14%	100	0	118.68%	+18.68%

cimetrie eliminando tutte le cause di natura fisica che possono influire sulla velocità di reazione. Le tabelle più avanti esposte sono valide alle seguenti condizioni:

1) che i granuli di polvere del campione da esaminare passino attraverso al setaccio da 6400 maglie al cm<sup>2</sup>.

2) che la polvere sia posta sul fondo del bicchiere asciutto e sia poi bagnata con 0,5 cm<sup>3</sup> di H<sub>2</sub>O distillata.

3) che il bicchiere sia agitato in modo da far sì che all'inizio della reazione la polvere sia tutta bagnata dall'acqua.

4) che il peso della polvere sia di 1 g pesato con la precisione dei ± 2 mg.

5) che la quantità di acido cloridrico usata sia di 10 cm<sup>3</sup> di soluzione al 18,615% di HCl.

Ciò premesso si può determinare la percentuale dei carbonati solubili a freddo contenuti in una roccia leggendo prima l'indicazione del calcimetro a 60<sup>s</sup> dall'inizio della reazione, poi l'indicazione del calcimetro a reazione ultimata e riportando le due letture a 15,0°C ed a 760,0 mm di Hg.

La lettura dell'indicazione del calcimetro a 60<sup>s</sup> dall'inizio della reazione va fatta conoscendo la temperatura di reazione che è più elevata della temperatura ambiente; perciò per applicare il secondo metodo occorre prima far reagire un grammo della roccia da studiare e determinare la temperatura raggiunta a 60<sup>s</sup> dall'inizio della reazione, poi effettuare con un altro grammo della stessa roccia la calcimetria e le due letture sopraindicate.

A questo scopo sono state predisposte le Tabelle 7, 8 e 9.

TAB. 7

INDICAZIONE CALCIMETRO A REAZIONE ULTIMATA RIDOTTA A 15°C ED A 760 mm DI Hg

% p. solub.		residuo insolubile										% p. solub.		
CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0	100	108.5	97.7	86.8	76.0	65.1	54.3	43.4	32.6	21.7	10.9	0.0	0	100
10	90	107.7	96.9	86.2	75.4	64.6	53.8	43.1	32.3	21.6	10.8	0.0	10	90
20	80	106.8	96.1	85.5	74.8	64.1	53.4	42.7	32.0	21.4	10.7	0.0	20	80
30	70	106.0	95.4	84.8	74.2	63.6	53.0	42.4	31.8	21.2	10.6	0.0	30	70
40	60	105.1	94.6	84.1	73.6	63.1	52.6	42.1	31.5	21.0	10.5	0.0	40	60
50	50	104.3	93.9	83.4	73.0	62.6	52.1	41.7	31.3	20.9	10.4	0.0	50	50
60	40	103.4	93.1	82.7	72.4	62.1	51.7	41.4	31.0	20.7	10.3	0.0	60	40
70	30	102.6	92.3	82.1	71.8	61.5	51.3	41.0	30.8	20.5	10.3	0.0	70	30
80	20	101.7	91.5	81.4	71.2	61.0	50.9	40.7	30.5	20.3	10.2	0.0	80	20
90	10	100.9	90.8	80.7	70.6	60.5	50.4	40.3	30.3	20.2	10.1	0.0	90	10
100	0	100.0	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0	0.0	100	0
coeff. riduz. % p. solub.		1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.00	coeff. riduz. % p. solub.	

TAB. 8

INDICAZIONE CALCIMETRO A 60<sup>s</sup> DALL'INIZIO DELLA REAZIONE A 20,0°C RIDOTTA A 15°C ED A 760 mm DI Hg

% p. solub.		residuo insolubile										% p. solub.		
CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0	100	5.8	5.0	4.2	3.5	2.9	2.3	1.7	1.2	0.8	0.3	0.0	0	100
10	90	15.2	13.5	11.8	10.2	8.6	7.1	5.5	4.1	2.7	1.3	0.0	10	90
20	80	24.6	22.0	19.4	16.8	14.3	11.8	9.4	7.0	4.6	2.2	0.0	20	80
30	70	34.1	30.5	26.9	23.5	20.0	16.6	13.2	9.8	6.6	3.2	0.0	30	70
40	60	43.5	39.0	34.5	30.1	25.7	21.4	17.0	12.7	8.5	4.2	0.0	40	60
50	50	52.9	47.5	42.1	36.8	31.5	26.2	20.9	15.6	10.4	5.2	0.0	50	50
60	40	62.3	56.0	49.7	43.4	37.2	30.9	24.7	18.5	12.3	6.1	0.0	60	40
70	30	71.7	64.5	57.3	50.1	42.9	35.7	28.5	21.4	14.2	7.1	0.0	70	30
80	20	81.2	73.0	64.8	56.7	48.6	40.5	32.3	24.2	16.2	8.1	0.0	80	20
90	10	90.6	81.5	72.4	63.4	54.3	45.2	36.2	27.1	18.1	9.0	0.0	90	10
100	0	100.0	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0	0.0	100	0
coeff. riduz. % p. solub.		1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40	0.30	0.20	0.10	0.00	coeff. riduz. % p. solub.	

TAB. 9

FATTORE DI CONVERSIONE A 20°C DELL'INDICAZIONE DEL CALCIMETRO A 60<sup>s</sup> DALL'INIZIO DELLA REAZIONE RIDOTTA A 15°C ED A 760 mm DI Hg

% p. solub.		Temperatura in °C										% p. solub.	
CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34	CaCO <sub>3</sub>	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0	100	1.32	1.14	1.00	0.89	0.81	0.73	0.67	0.62	0.57	0.54	0	100
10	90	1.09	1.04	1.00	0.96	0.92	0.88	0.85	0.82	0.80	0.77	10	90
20	80	1.05	1.02	1.00	0.98	0.96	0.94	0.92	0.90	0.88	0.86	20	80
30	70	1.03	1.01	1.00	0.99	0.97	0.96	0.95	0.93	0.92	0.91	30	70
40	60	1.02	1.01	1.00	0.99	0.98	0.97	0.96	0.95	0.94	0.94	40	60
50	50	1.01	1.01	1.00	0.99	0.99	0.98	0.97	0.97	0.96	0.95	50	50
60	40	1.01	1.01	1.00	1.00	0.99	0.99	0.98	0.98	0.97	0.97	60	40
70	30	1.01	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	0.98	0.98	0.98	70	30
80	20	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99	0.99	0.99	0.99	80	20
90	10	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	90	10
100	0	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	100	0

La Tabella 7 dà l'indicazione del calcimetro ridotta a 15°C ed a 760 mm di Hg al termine della reazione chimica.

La Tabella 8 valida allorché la reazione chimica avviene alla temperatura di 20°C dà l'indicazione del calcimetro ridotta a 15°C ed a 760 mm di Hg a 60<sup>s</sup> dall'inizio della reazione.

La Tabella 9 fornisce il fattore di conversione a 20°C dell'indicazione del calcimetro ridotta dopo 60<sup>s</sup> dall'inizio della reazione.

I risultati forniti dalle Tabelle 7 e 8 possono essere rappresentati in un sistema di coordinate cartesiane nel quale sull'asse delle ascisse sono riportate le percentuali di CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> contenute nella roccia, mentre sull'asse delle ordinate sono riportate le indicazioni del calcimetro date dalle Tabelle 7 e 8 in funzione della parte solubile presente nella roccia Fig. 1.

Le equazioni delle funzioni rappresentate sono rispettivamente:

$$\text{per la Tabella 7 } y = n (0.00085 x + 1)$$

$$\text{per la Tabella 8 } y = -n [(103,2 + 0,03 n)^{-1} x - 1]$$

In entrambe le equazioni  $n$  rappresenta la percentuale di parti solubili presenti nella roccia ed è compresa fra 0 e 100.

Non si è ritenuto di rappresentare i risultati della Tabella 9 mediante un diagramma, poiché il fattore di conversione a 20°C può essere determinato con sufficiente approssimazione anche quando occorre fare l'interpolazione fra due valori indicati dalla tabella.

Ciò premesso, determinate le indicazioni del calcimetro ridotte, a 60<sup>s</sup> dall'inizio della reazione ed al termine della stessa, e moltiplicata, qualora occorra, la prima indicazione per il fattore di conversione a 20°C si cerca quella retta parallela all'asse delle ordinate del diagramma sulla quale, in corrispondenza alle due indicazioni del calcimetro, si trovino le in-

tersezioni con due rette che rappresentano le funzioni della parte solubile e che concorrono in un unico punto. Il numero scritto sull'asse delle ordinate alla sinistra del punto sopra indicato dà la percentuale di parti insolubili, mentre l'intersezione della

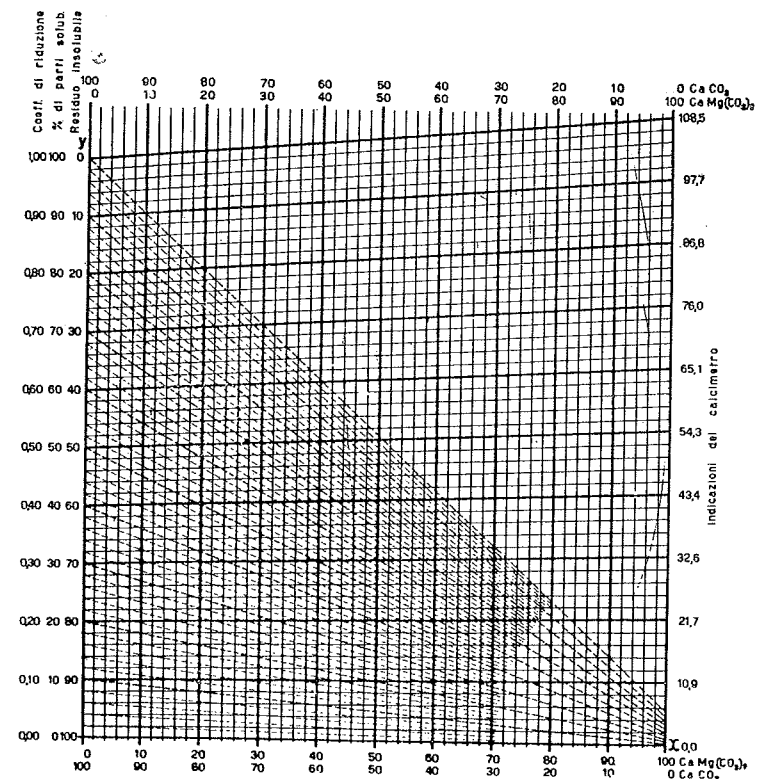


Fig. 1

retta, sulla quale sono state riportate le indicazioni del calcimetro, con l'asse delle ascisse dà la percentuale di CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> presente nella roccia.

Gli esempi seguenti mostrano alcune applicazioni del metodo descritto fin qui.

**1° esempio**

Pressione atmosferica esterna al calcimetro . . . . .	$p = 760,0 \text{ mm Hg}$
Temperatura di reazione a 60° dall'inizio della stessa . . . . .	$t = 20,0^\circ\text{C}$
Temperatura all'interno del calcimetro al termine della reazione . . . . .	$t = 18,0^\circ\text{C}$
Indicazione del calcimetro a 60° dall'inizio della reazione . . . . .	13,0%
Indicazione del calcimetro a reazione ultimata . . . . .	102,5%

In questo caso, poiché la temperatura di reazione è di 20,0°C, si può determinare la composizione della roccia mediante le Tabelle 7 e 8 senza usare la Tabella 9.

La pressione atmosferica all'interno del calcimetro (Tabella 2) per l'indicazione 15,0 è:

$$p = 760,0 + 8,2 = 768,2 \text{ mm Hg}$$

mentre per l'indicazione 102,5 è:

$$p = 760,0 + 23,1 = 783,1$$

Quindi le indicazioni del calcimetro ridotte, tabelle 1 e 3, a 60° dall'inizio della reazione ed al termine della stessa sono:

$$13,0 \times 1,01079 \times 0,98294 = 12,9$$

$$102,5 \times 1,03039 \times 0,98969 = 104,6$$

Nel diagramma sull'ordinata di ascissa 92 CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> si leggono le indicazioni 12,9 e 104,6 rispettivamente fra la seconda e la terza delle rette che rappresentano la funzione della Tabella 8 e fra la seconda e la terza delle rette che rappresentano la funzione della Tabella 7.

Quindi la composizione della roccia è la seguente:

CaCO <sub>3</sub> 8 × 0,97 . . . . .	7,76%
CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 92 × 0,97 . . . . .	89,24%
Residuo . . . . .	3,00%
	100,00%

**2° esempio**

Pressione atmosferica esterna al calcimetro . . . . .	$p = 758,5 \text{ mm Hg}$
Temperatura di reazione a 60° dall'inizio della stessa . . . . .	$t = 23,0^\circ\text{C}$
Temperatura all'interno del calcimetro al termine della reazione . . . . .	$t = 19,0^\circ\text{C}$
Indicazione del calcimetro a 60° dall'inizio della reazione . . . . .	28,0
Indicazione del calcimetro a reazione ultimata . . . . .	95,8

In questo caso, poiché la temperatura di reazione è diversa da 20,0°C, per determinare la composizione della roccia sarà necessaria anche la Tabella 9.

La pressione atmosferica all'interno del calcimetro, Tabella 2, per l'indicazione 28,0 è:

$$p = 758,5 + 10,7 = 769,2 \text{ mm Hg}$$

mentre per l'indicazione 95,8 è:

$$p = 758,5 + 22,1 = 780,6 \text{ mm Hg}$$

Quindi l'indicazione del calcimetro ridotta, Tabelle 1 e 3, al termine della reazione è:

$$95,8 \times 1,0271 \times 0,98630 = 97,0$$

mentre l'indicazione del calcimetro ridotta a 60° dall'inizio della reazione, se la temperatura di reazione fosse di 20,0°C sarebbe:

$$28,0 \times 1,01210 \times 0,97297 = 27,57$$

Prendendo in esame la Tabella 9 si vede come i fattori di conversione da 23°C a 20°C siano compresi fra 0,85 e 1,00 e come quindi l'indicazione 27,57 del calcimetro ridotta possa assumere valori compresi fra 23,2 e 27,6.

Considerando il diagramma si vede come le indicazioni del calcimetro corrispondano a rocce con residuo insolubile compreso fra 3 e 10 e con percentuale di CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> compresa fra 77 e 79, quindi interpolando sulla Tabella 9 fra 22°C e 24°C si ricava un fattore di conversione a 20°C uguale a 0,97 cui corrisponde una indicazione del calcimetro a 60° ed a 20°C di  $27,57 \times 0,97 = 26,7$

Nel diagramma sull'ordinata di ascissa 75 CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> si leggono le indicazioni 26,7 e 97,0 rispettivamente fra la quinta e la sesta delle rette che rappresentano la funzione della Tabella 8 e fra la quinta e la sesta delle rette che rappresentano la funzione della Tabella 7. Quindi la composizione della roccia è la seguente:

CaCO <sub>3</sub> 25 × 0,91 . . . . .	22,75%
CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 75 × 0,91 . . . . .	78,25%
Residuo . . . . .	9,00%
	100,00%

Qualora accada che non si verifichi sulla retta parallela all'asse delle ordinate del diagramma la corrispondenza delle due indicazioni del calcimetro i valori più probabili della percentuale di CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e di residuo insolubili avranno un valore intermedio fra le soluzioni contigue che più si avvicinano alla corrispondenza delle indicazioni del calcimetro.

Rifacendomi al 1° esempio dianzi esposto siano l'indicazione del calcimetro ridotta a 60° dall'inizio della reazione 16,0% e l'indicazione a reazione ultimata 104,6%.

Nel diagramma sull'ordinata di ascissa 88 CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> si leggono le indicazioni 16,0 e 104,6 rispettivamente fra le prime sei rette che rappresentano la funzione della Tabella 8 (nel diagramma sono indicate solo la prima e la sesta) e fra la seconda e la terza delle rette che rappresentano la funzione della Tabella 7.



Quindi la composizione della roccia, più probabile, è la seguente:

CaCO <sub>3</sub>	12 × 0.97 . . . .	11.64%
CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	88 × 0.97 . . . .	85.36%
Residuo	. . . . .	3.00%
		100.00%

Le cause della mancata corrispondenza sulla stessa ordinata fra i valori delle due indicazioni del calcimetro sono le seguenti:

1) quantità di polvere introdotta nel calcimetro minore o maggiore di 1.000 g;

2) quantità di polvere trascinata dalla corrente di CO<sub>2</sub> in sviluppo e quindi non disciolta dall'acido cloridrico (questo fenomeno si manifesta specialmente con le rocce ad elevato tenore di CaCO<sub>3</sub>);

3) inesatta lettura della temperatura all'interno del calcimetro al termine della reazione chimica (trattandosi della misura della temperatura di un gas il termometro impiega un certo tempo a mettersi in equilibrio).

SOMMAIRE: On indique deux méthodes pour déterminer les pour-cents de CaCO<sub>3</sub> et de CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> contenus dans les roches calcaires et dolomitiques.

Avec la première méthode ces pour-cents viennent établis au moyen de la différence entre les volumes de CO<sub>2</sub> qui se développent du simple carbonate de calcium ou du double carbonate de calcium et de magnésium traités avec de l'acide chlorhydrique.

La seconde méthode établit les mêmes pour-cents aux moyen du volume de CO<sub>2</sub> qui se développe dans la réaction du carbonate traité avec de l'acide chlorhydrique et en relation à la vitesse avec laquelle la même réaction a lieu pour les diverses compositions des roches calcaires selon qu'elles sont plus ou moins riches en calcite ou en dolomite.

Dans l'une et dans l'autre des deux méthodes on emploie un calcimètre, avec la première méthode on fait une seule lecture au terme de la réaction; avec la seconde méthode, l'on doit faire deux lectures: une soixante seconds après le commencement de la réaction et l'autre à son terme.

SUMMARY: The following are two methods for determination of CaCO<sub>3</sub> and CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> percentage contained in carbonate rocks.

The first method is based on the difference between volumes of CO<sub>2</sub> developed in the reaction of simple calcium carbonate and in the one of the double calcium carbonate and of magnesium with hydrochloric acid.

The second method is based on the measure of volume of CO<sub>2</sub> developed and on the reaction velocity by which development takes place in the reaction with the hydrochloric acid of the various calcits and dolomite mixtures contained in carbonate rocks.

Calcimeter is used in both methods by reading data given by this instrument at the end of the reaction for the first method, after sixty second from beginning of reaction and at end of the same for the second method respectively.