M. FRANZINI (*), G. SIRENO (*)

EFFETTO DELLA MACINAZIONE SULLA MISURA DELLA PERDITA ALLA CALCINAZIONE IN ROCCE CARBONATICHE

Riassunto — Misure del valore della perdita alla calcinazione su campioni finemente macinati di marmi ad alto contenuto di carbonati (calcite + dolomite maggiore del 99%) hanno fornito errori sistematici pari a circa -1.5% . Tali errori vengono interpretati come dovuti ad una parziale dissociazione dei carbonati nella fase di macinazione.

Abstract — *Grinding effect on the loss on ignition measure of carbonate rocks.* Loss on ignition measures on finely ground marbles containing more than 99% calcite + dolomite have shown a systematic error of about -1.5% . This effect has been interpreted as a grinding induced partial dissociation of carbonate.

Key words — Limestone, Loss on ignition, Grinding

1. PREMESSA

G. SIRENO (1985), in una ricerca sul marmo di S. Giuliano T. (Pisa), trovava che i valori misurati di perdita alla calcinazione su campioni ad alto contenuto in carbonati (calcite + dolomite maggiore del 99%) erano sistematicamente inferiori a quelli teorici di circa il 2%, nonostante un basso valore dell'errore di misura ($< 0.4\%$).

Una revisione dei dati analitici raccolti nel passato presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa suggeriva la possibilità che un errore sistematico di questo tipo si fosse verificato anche in altre occasioni.

Si è pertanto ritenuto utile verificare la riproducibilità e l'attendibilità delle metodologie impiegate.

(*) Dipartimento di Scienze della Terra - Università di Pisa, Via S. Maria, 53.

2. DATI SPERIMENTALI

2.1. *I campioni*

Sono stati utilizzati i seguenti campioni:

S.G. 3A — marmo di S. Giuliano - dai dati di G. SIRENO, 1985 per il campione 3A si calcola la seguente composizione:

— dolomite	4.09%
— calcite	95.27%
— residuo	0.65%

dalla quale si ottiene una perdita teorica alla calcinazione del 43.84%.

Il campione era disponibile sia tal quale sia come polvere macinata nel 1984.

S.G. 16 — marmo di S. Giuliano — dai dati di G. SIRENO, 1985 per il campione 16 si calcola la seguente composizione:

— dolomite	9.11%
— calcite	90.64%
— residuo	0.25%

dalla quale si ottiene una perdita teorica alla calcinazione del 44.20%.

Il campione era disponibile sia tal quale sia come polvere macinata nel 1984.

CaCO₃ Carlo Erba RP

Ca (OH)₂ Carlo Erba RPE

CaO preparato per calcinazione di CaCO₃ Carlo Erba

2.2. *Metodi sperimentali*

La macinazione dei campioni è stata effettuata in mulini a palle di agata dapprima con tre sfere di 4 cm di diametro e per un tempo di 20 minuti e quindi con sei sfere di 3 cm di diametro per altri 20 o 40 minuti. Per il campione CaCO₃ Carlo Erba è stata eseguita soltanto la seconda macinazione.

Alcuni campioni, prima della calcinazione, sono stati trattati (indicazione c.a. in tab. n. 1) ponendo circa 1 g di campione polverizzato in una soluzione di 2 g di carbonato di ammonio in 10 ml di acqua distillata e mantenendolo per 2 ore o per 2 giorni.

TABELLA N. 1 - Perdite alla calcinazione misurate (%).

Trattamento T°C Macinazione	Nessuno		c.a. 2 h	c.a. 2 g	c.a. 2 g
	650	850	850	850	650
CAMPIONE S.G. 3A					
20' + 20' (*)	7.05	42.07 42.44	43.37 43.05		
20' + 20'	6.47	41.55 42.20			
20' + 40'	6.34	42.44 41.99	43.09 43.05	43.18 43.22	
G. Sireno (1984)		42.47 42.47 42.54			
CAMPIONE S.G. 16					
20' + 20' (*)	5.30	42.25 41.93			
20' + 20'	6.31	42.88 42.56			
20' + 40'	6.61	43.37 42.30			
G. Sireno (1984)		42.49 42.58 42.68			
CAMPIONE CaCO ₃					
Nessuna		44.10 44.50 44.17		43.25 43.03	
	40'		43.11 43.21 43.21	43.37 43.47	
CAMPIONE Ca(OH) ₂					
Nessuna	22.02	24.62		42.64	6.99
	22.03	24.34		42.46	9.82
CAMPIONE CaO (per calcinazione di Calcite)					
Nesuna				42.72 43.13	13.34 12.11

(*) polvere preparata da G. Sireno nel 1984.

Le perdite alla calcinazione sono state misurate su campioni in polvere, del peso di circa 400 mg, essiccati in stufa a 100°C per 24 ore. La calcinazione è stata effettuata in stufa a 850°C per tre ore.

Sono stati eseguiti diffrattogrammi di polveri a raggi X sui campioni S.G. 3A, S.G. 16, CaCO₃ Carlo Erba, dopo la macinazione. Nei campioni S.G. 3A e S.G. 16 si sono osservati deboli effetti di diffrazione del CaO.

2.3. I dati raccolti

I dati raccolti sono sintetizzati nella tabella n. 1 dove le perdite alla calcinazione sono espresse in peso per cento. Per confronto sono riportati, in tabella 1, anche i dati misurati da G. Sireno nel 1984 (G. Sireno, 1985).

3. DISCUSSIONE E DATI

Dall'analisi dell'insieme dei dati multipli relativi ad uno stesso campione si ricava che l'errore sperimentale di misura è pari a $\pm 0.34\%$. Il valore medio della perdita alla calcinazione per il campione CaCO₃ Carlo Erba, non macinato, è 44.26 ± 0.30 , da confrontare con il valore teorico di 43.97. Il metodo impiegato appare quindi riproducibile ed attendibile. Tuttavia per i campioni dopo macinazione si ottengono i valori medi dati nella tabella n. 2 nella quale, in terza colonna, sono riportati i valori teorici quali si ottengono dai rapporti calcite/dolomite misurati da G. SIRENO (1985).

TABELLA N. 2 - Confronto fra valori misurati medi e valori teorici.

	Misurato	dopo c.a.	Teorico
CaCO ₃	43.18	43.42	43.97
S.G. 3A	42.12	43.15	43.84
S.G. 16	42.55		44.20
Ca(OH) ₂		42.55	43.97 (*)
CaO		42.93	43.97 (*)

(*) dopo trattamento con carbonato di ammonio.

I valori di perdita alla calcinazione misurati sui campioni dopo macinazione risultano in difetto da 0.79% a 1.65% (colonna n. 1 tab. 2). Parte di questo difetto viene recuperato trattando il campione con carbonato di ammonio senza che, tuttavia, si raggiungano i valori teorici.

4. CONCLUSIONI

Misure di perdita alla calcinazione su polveri ottenute per macinazione di campioni ad alto contenuto di carbonati (calcite + dolomite > 99%) forniscono valori di questo parametro sistematicamente in difetto. Parte del difetto può essere recuperato trattando la polvere, dopo macinazione, con una soluzione di carbonato di ammonio. Questo comportamento indica che nelle fasi di macinazione dei carbonati si è avuta una perdita di anidride carbonica; questa ipotesi è convalidata dall'osservazione di deboli effetti di diffrazione di raggi X attribuibili alla presenza di CaO nelle polveri macinate.

Un effetto analogo a quello qui descritto è stato osservato da F.P. BOWDEN *et al.* (1968) in esperimenti di sfaldatura veloce di solidi cristallini fragili ed in particolare di monocristalli di calcite. Gli AA. citati interpretano il fenomeno come una decomposizione termica causata da una parziale degradazione dell'energia elastica di deformazione in energia di rottura di legami chimici.

I dati di F.P. BOWDEN *et al.* (1968) sono in accordo qualitativo con quanto da noi osservato ma differiscono quantitativamente di circa due ordini di grandezza. Immaginando che la perdita di CO₂ avvenga sulle superfici di sfaldatura dei granuli che costituiscono la polvere, ed immaginando la polvere formata di cubi di sfaldatura (che approssimano il romboedro di sfaldatura della calcite) di lato d , si ha:

$$\text{perdita in peso} = (6 \times 2 \times 10^{13} \times \text{p.m.}) / (d \times 2.7 \times N) = (0.74 \times 10^{-8}) / d$$

dove 2×10^{13} è il numero di molecole per cm² perso nella sfaldatura secondo gli AA. citati, p.m. è il peso molecolare del carbonato di Ca e N è il numero di Avogadro. Anche assumendo $d = 10^{-4}$ cm, certamente più piccolo del vero, si ottiene una perdita in peso di circa lo 0.01%.

OPERE CITATE

- BOWDEN F.P., FOX P.G., SORIA RUIZ J. (1968) - Direct observation of thermal decomposition produced by fracture in brittle crystalline solids. *Nature*, **220**, 778-779.
- SIRENO G. (1985) - Studio chimico, mineralogico, petrografico del marmo di S. Giuliano (Asciano Valle). *Fac. Scienze Mat. Fis. Nat., Tesi di laurea ined., Università di Pisa*, a.a. 1984-85.

(ms. pres. il 15 dicembre 1987; ult. bozze il 31 dicembre 1987)