

G. LEONE (*), L. LEONI (*), F. SARTORI (*)

REVISIONE DI UN METODO GASOMETRICO PER LA DETERMINAZIONE DI CALCITE E DOLOMITE

Riassunto — Viene rivisto e migliorato un metodo per la determinazione manometrica della CO_2 nei carbonati.

Il dispositivo di SCHINK *et alii* (1979) è stato modificato in modo da assicurare una tenuta prolungata della CO_2 svolta dall'attacco acido. Ciò permette di estendere la determinazione dei carbonati anche alla dolomite ed eventualmente ad altri carbonati a reazione lenta.

La sensibilità del metodo proposto è di 1,2 mg di CO_2 svolta e la sua precisione media di circa 1,3% per quantità di CO_2 comprese tra 44 e ~ 500 mg.

Viene proposta inoltre una metodologia analitica, che combina dati diffrattometrici e dati gasometrici, per la differenziazione quantitativa di calcite e dolomite nei sedimenti dove esse sono presenti contemporaneamente.

Abstract — *Revision of a gasometric method for calcite and dolomite determination.* A method for the manometric determination of CO_2 in carbonates of sediments and soils has been revised.

The gasometric device proposed by SCHINK *et alii* (1979) has been modified to avoid leaking during long reaction times. The new gasometric device allows determination of the CO_2 evolved also from slowly decomposed carbonates such as dolomite.

The detection limit of the proposed method is 1.2 mg and the average precision is $\sigma = 1.3\%$ in the range 44-500 mg of CO_2 . A combined X-ray diffractometric and gasometric methodology to quantitatively differentiate calcite and dolomite is proposed.

Key words — Carbonate CO_2 , Improved gasometric determination, Calcite-dolomite quantitative analysis.

INTRODUZIONE

I metodi gasometrici per la determinazione del contenuto di carbonati nei sedimenti, suoli e rocce hanno ricevuto larga attenzione

(*) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via S. Maria 53, 56100 Pisa.

da parte di numerosi ricercatori e sono comunemente usati in molti laboratori di ricerca o industriali (cementifici) per la loro rapidità e buona precisione. Essi si basano sulla determinazione della quantità di CO_2 sviluppata in seguito ad attacco acido, generalmente effettuato con acido cloridrico. Numerosi sono i dispositivi sperimentali proposti per tale determinazione; alcuni fra i più recenti sono quelli descritti da MÜLLER e GASTNER (1971), PRESLEY (1975), SCHINK *et alii* (1979), EVANGELOU *et alii* (1984). Tutti consistono, essenzialmente, in una camera di reazione ed in un'apparecchiatura per la misura della pressione di CO_2 svolta.

Il dispositivo proposto da SCHINK *et alii* (1979) è fra i più semplici e si presta assai bene per analisi di routine, veloci ed al tempo stesso accurate. In questa nota viene proposta un'apparecchiatura derivata da quella di SCHINK *et alii* (1979) con alcune modifiche che assicurano una tenuta per tempi lunghi (1 ora). Questa caratteristica consente una determinazione accurata della CO_2 sviluppata da tutti i carbonati più comuni, cioè anche di quella sviluppata dai carbonati a reazione più lenta, quali la dolomite. Viene inoltre affrontato sperimentalmente il problema della separazione quantitativa delle singole specie, nei sistemi contenenti più carbonati, con l'esecuzione di numerose determinazioni gasometriche su miscele di calcite e dolomite a composizione nota e granulometria controllata. I risultati ottenuti portano a concludere che tale differenziazione quantitativa non è praticamente effettuabile per sola via gasometrica, almeno alle granulometrie prevalenti nei sedimenti e nei suoli, ma necessita del complemento di altri metodi, quali, ad esempio, la diffrattometria X.

DESCRIZIONE DELL'APPARECCHIATURA E PROCEDURA DI ESECUZIONE DELLE ANALISI

Il dispositivo gasometrico proposto in questo lavoro è basato sull'apparato di Skewes (PIPER, 1942), come descritto e modificato da SCHINK *et alii* (1979). Esso è costituito, essenzialmente, da un contenitore cilindrico, nel quale avviene la reazione, collegato con un manometro che serve per misurare la pressione di CO_2 sviluppata nella camera di reazione (Fig. 1). Rispetto a quello messo a punto da SCHINK *et alii* (1979) il dispositivo è stato modificato soprattutto nel collegamento manometro-reattore, per ovviare agli inconvenienti osservati nell'apparecchiatura originale che, per tempi di attacco pro-

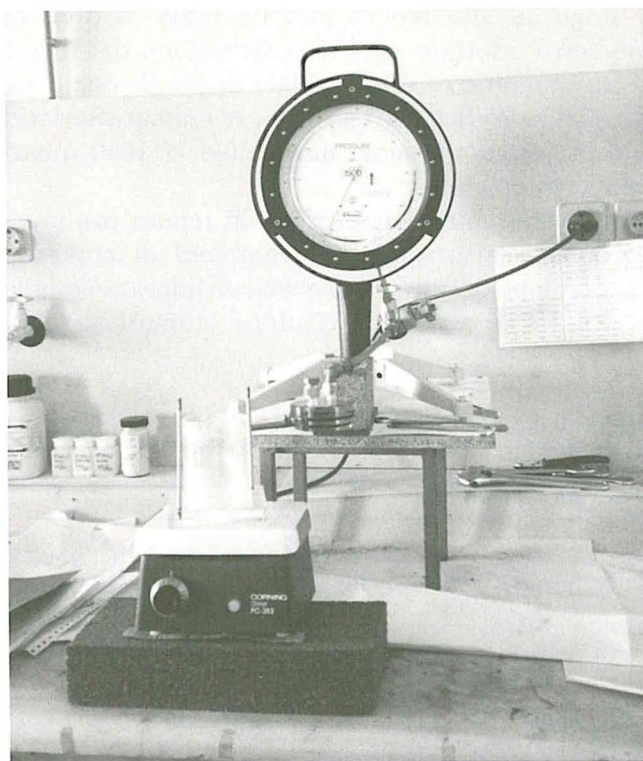


Fig. 1 - La figura mostra una fotografia del dispositivo sperimentale utilizzato nel presente lavoro.

lungati, è soggetta a perdite di CO_2 tali da non consentire la misura del gas svolto dai carbonati a reazione lenta.

Per una descrizione minuziosa del dispositivo si rinvia al lavoro di SCHINK *et alii* (1979); ci si limita qui ad elencare in dettaglio solo le modifiche ad esso apportate.

1) Il tubo flessibile in gomma, che nel dispositivo di SCHINK *et alii* (1979) realizza il collegamento tra reattore e manometro, è stato sostituito con un tubo metallico con innesti a guarnizione metallica ad alta tenuta.

2) Il coperchio del reattore è stato collegato in maniera permanente con il tubo metallico sopracitato; manometro, tubo metallico di collegamento e coperchio del reattore formano ora un tutto unico solidale; le guarnizioni fra coperchio e reattore vengono trattate con silicone.

3) È stato sostituito il rubinetto di scarico del reattore, con una valvola di sfogo ad alta tenuta inserita lungo il tubo metallico.

Il manometro adottato per la realizzazione del dispositivo qui descritto è un manometro differenziale di precisione a capsula, costruito dalla ditta «Wallace & Tiernan», le cui caratteristiche principali sono: a) pressione massima misurabile = 1000 mbar; b) precisione assoluta = 0,6 mbar.

Sono state effettuate alcune prove di tenuta prolungata del dispositivo proposto, utilizzando tre campioni di polvere di calcite pura, la cui decomposizione può essere considerata completa già dopo 1 minuto e 1/2 di attacco; i risultati ottenuti sono riportati in tabella 1.

TAB. 1 - Prove di tenuta del dispositivo proposto.

Tempi di lettura (val. dall'inizio dell'attacco)	1' 30''	5'	10'	15'	20'	25'	1h 30'
Camp. I							
Press. di CO ₂ (mbar)	701	701	700	699	698	698	698
Camp. II							
Press. di CO ₂ (mbar)	610	610	610	610	610	607	607
Camp. III							
Press. di CO ₂ (mbar)	730	730	730	730	730	730	723

Questi dati mostrano che per tempi di lettura fino a 1 ora e 1/2 dopo l'inizio dell'attacco acido le perdite del dispositivo al massimo raggiungono lo 0,9% della pressione misurata a 1 minuto e 1/2.

La procedura per l'esecuzione delle analisi è la seguente:

i) Si pesa il campione da analizzare (normalmente 1 gr di polvere) e lo si introduce nel cilindro del reattore. La quantità può essere aumentata o diminuita in relazione alla quantità di carbonati che approssimativamente si suppone presente nel campione.

ii) Con l'aiuto di una pinza si pone all'interno del cilindro del reattore anche un bicchierino di plastica, contenente ~ 10 cc di HCl 6N (in eccesso rispetto alla quantità richiesta dalla reazione) insieme ad una bacchetta magnetica ricoperta di teflon. È consigliabile usare acido cloridrico con questa diluizione per ridurre l'influenza della sua pressione parziale sulle misure manometriche senza rallentare eccessivamente la reazione di attacco (SCHINK *et alii*, 1979).

iii) Si ricongiunge il cilindro al coperchio (solidale con il mano-

metro), chiudendo ermeticamente il complesso del reattore con un sistema di aste metalliche e galletti che comprime l'una contro l'altra le due parti. Durante questa operazione si lascia aperta la valvola di sfogo per equilibrare la pressione interna rispetto a quella atmosferica.

iv) Si chiude la valvola di sfogo e si pone sotto il reattore un agitatore magnetico; le modifiche apportate non consentono più il rovesciamento del reattore ed occorre quindi un altro accorgimento per portare l'acido in contatto con il campione.

v) Si avvia l'agitatore magnetico, aumentandone gradualmente la velocità di rotazione fino a provocare, tramite il movimento indotto nella bacchetta metallica, il rovesciamento del bicchierino contenente l'acido.

vi) Si prosegue l'agitazione per 1' dall'inizio dell'attacco.

vii) Si effettua la prima misura della pressione di CO_2 sviluppata dopo 1' 30" dal rovesciamento dell'acido.

Nel caso in cui la frazione carbonatica del campione da analizzare sia costituita interamente da calcite è sufficiente questa sola misura, poiché la reazione è del tutto conclusa dopo questo breve intervallo di tempo. Nel caso sia presente dolomite si deve effettuare la lettura del manometro dopo tempi assai più lunghi (per granulometrie $\varnothing < 30 \mu$ occorrono tempi fino a 1 h), durante i quali deve essere effettuata una lenta agitazione. Occorre infine sottolineare che bisogna tener conto delle variazioni di pressione con la temperatura; ogni volta che si esegue una serie di misure queste devono essere corrette facendo riferimento ad alcune misure eseguite su campioni standard.

MISURE SPERIMENTALI SU CALCITE E DOLOMITE

Le rette di taratura per la determinazione di calcite e di dolomite sono state preparate misurando la CO_2 sviluppata da campioni di peso noto delle due fasi pure. Per la calcite è stato utilizzato il prodotto sintetico fornito dalla ditta Merck. Per la dolomite è stata utilizzata la polvere ($\varnothing < 30 \mu$) ottenuta dalla macinazione di un grosso monocristallo naturale, la cui purezza è stata verificata per via diffrattometrica. Nel caso di quest'ultimo minerale sono stati raccolti dati anche su campioni di polveri aventi le seguenti granulometrie: $\varnothing < 15 \mu$, $\varnothing < 5 \mu$.

Calcite

Nel caso della calcite sono stati preparati 14 diversi campioni, con pesi compresi nell'intervallo 10-1000 mg. Dalle misure eseguite sono state ricavate due diverse rette di taratura, una relativa a contenuti di carbonato compresi nell'intervallo 10-100 mg e l'altra relativa a contenuti di CaCO_3 compresi nell'intervallo 100-1000 mg. Una sola retta di taratura per l'intero intervallo 10-1000 mg di CaCO_3 porterebbe infatti a scarti troppo elevati, soprattutto per i contenuti più bassi di CaCO_3 , tra quantità reali e quantità misurate. La ragione di questo scarso accordo fra valori reali e valori derivati da un'unica retta di taratura è probabilmente da ricercarsi nella diversa influenza della pressione parziale di HCl , che ovviamente è più marcata per bassi valori di pressione di CO_2 .

In fig. 2 sono riportate appunto le due rette di regressione che correlano il contenuto di calcite alla pressione di CO_2 , espressa in mbar, sviluppata in seguito all'attacco acido.

Dai dati raccolti si calcolano i seguenti errori quadratici medi:

Quantità di Calcite (mg)	N. (numero di camp.)	Errore quadratico medio (σ)
10 - 100	6	3.4%
100 - 1000	9	1.5%

Il limite di rivelabilità della calcite per il dispositivo gasometrico proposto risulta di circa 2,57 mg corrispondenti a circa 1,2 mg di CO_2 e ad una pressione di 2 mbar; il valore di 2 mbar corrisponde a circa 3 volte la precisione del manometro (0,66 mbar).

Dolomite

Nel caso della dolomite sono stati preparati 6 campioni di dolomite pura con pesi di carbonato compresi nell'intervallo 100-1000 mg. A causa della bassa velocità di reazione del minerale le letture della pressione di CO_2 svolta sono state effettuate solo dopo 1 h dall'inizio dell'attacco acido.

Dalle misure eseguite è stata ricavata la retta di taratura rappresentata in fig. 3. L'errore quadratico medio calcolato per questi dati risulta molto basso ($\sigma\% = 1,5$) e del tutto identico a quello ottenuto per lo stesso intervallo quantitativo di calcite.

Calcite e dolomite

Numerosi ricercatori (SKINNER e HALSTEAD, 1958; TURNER, 1959; TURNER e SKINNER, 1959; PETERSEN e CHESTER, 1966; PETERSEN *et alii*, 1966; EVANGELOU *et alii*, 1984) hanno sostenuto la possibilità di

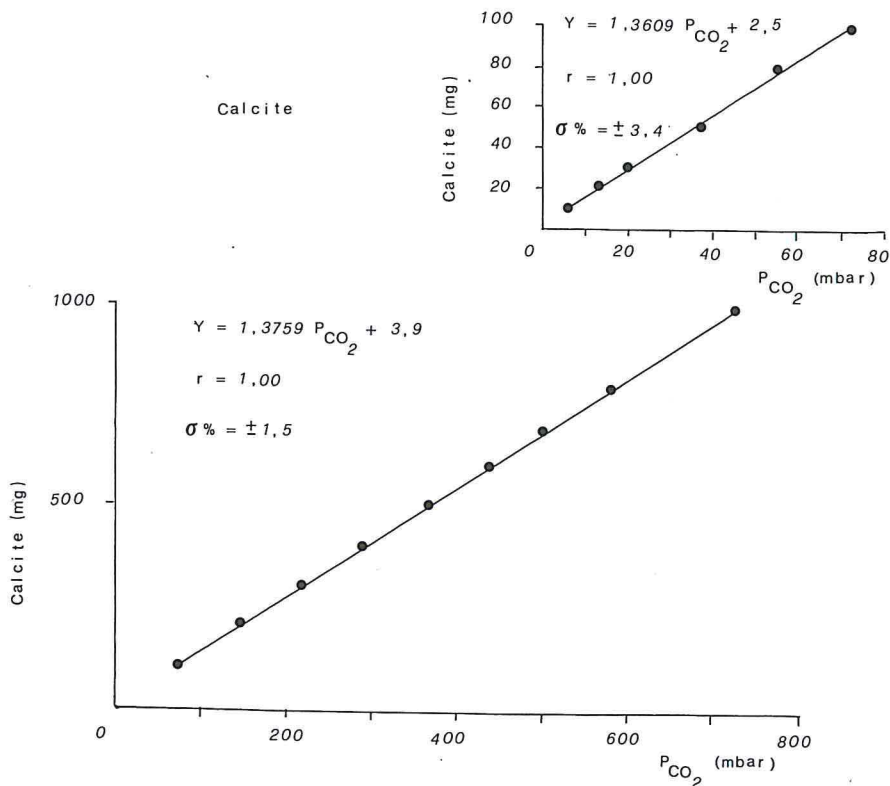


Fig. 2 - Rette di taratura ottenute attaccando campioni di calcite.

differenziare quantitativamente per via chimica calcite e dolomite presenti nello stesso campione. In particolare SKINNER e HALSTEAD (1958) hanno introdotto il concetto di differente velocità di reazione come mezzo per l'analisi quantitativa di calcite e dolomite. TURNER (1959) e TURNER e SKINNER (1959) hanno studiato in dettaglio l'andamento delle curve di reazione dei due carbonati ed hanno mostrato come per entrambi, ma in particolar modo per la dolomite, la velocità di reazione è significativamente influenzata dalla dimensione dei granuli. I risultati dei loro studi teorici e sperimentali li hanno portati a concludere che, nell'ambito di una data classe granulome-

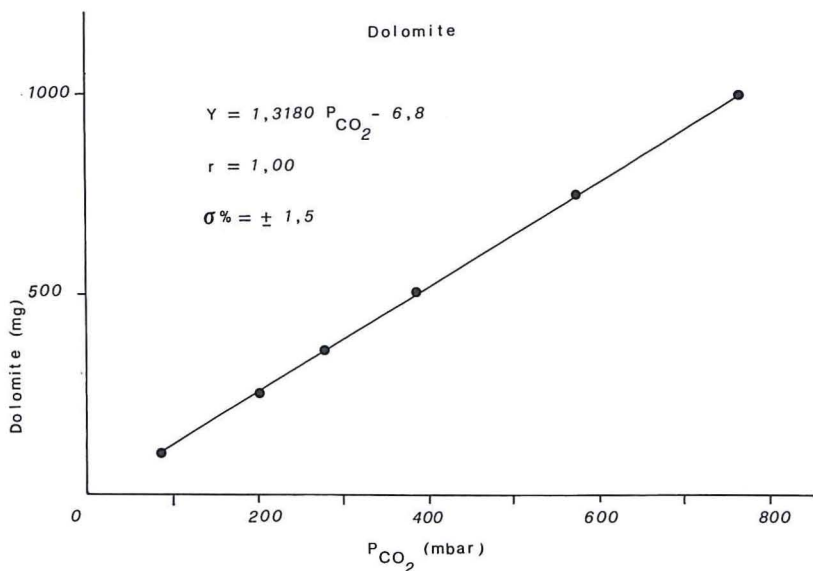


Fig. 3 - Retta di taratura ottenuta attaccando campioni di dolomite.

trica, la velocità di dissoluzione della dolomite è sufficientemente diversa da quella della calcite da consentire una facile differenziazione della CO_2 svolta dai due carbonati.

Sulla base dei dati e delle conclusioni di TURNER (1959) e TURNER e SKINNER (1959), EVANGELOU *et alii* (1984) hanno messo a punto un metodo gasometrico, con registrazione automatica della pressione di CO_2 svolta a tempi diversi, per la determinazione quantitativa di calcite e dolomite. Il loro metodo prevede l'utilizzazione di campioni con granulometrie inferiori a 0,5 mm. Secondo questi autori in tali condizioni la velocità di reazione della dolomite è talmente inferiore a quella della calcite da poter differenziare nettamente, nei diagrammi che correlano la CO_2 svolta ai tempi di attacco, due rette a pendenza diversa.

La precisione delle determinazioni sperimentali dei contenuti di calcite e dolomite effettuate secondo questo metodo, riportate da EVANGELOU *et alii* (1984), è tuttavia difficilmente controllabile in quanto esse si riferiscono a campioni incogniti di cui non sono noti i rapporti quantitativi dei carbonati per altra via. Solo per il contenuto totale di carbonati gli autori sopra citati confrontano i dati ottenuti per via gasometrica con quelli ottenuti per titolazione.

Nel corso del presente lavoro si è cercato di verificare speri-

mentalmente la validità del metodo proposto da EVANGELOU *et alii* (1984) su miscele di calcite e dolomite a granulometria inferiore a 30 μ . La scelta di questo limite è stata dettata dalla considerazione che generalmente le polveri macinate per analisi hanno una granulometria inferiore a questo valore e che in molti sedimenti e suoli questo è il limite superiore della maggior parte dei granuli minerali già prima della macinazione. I risultati ottenuti effettuando le letture manometriche a tempi successivi (fino a 1 h) e proiettando quindi le pressioni di CO₂ sviluppata rispetto ai tempi di attacco non hanno consentito di riconoscere nel diagramma due curve distinte, caratterizzate da pendenze diverse, cioè non hanno permesso di differenziare la CO₂ svolta dai due carbonati. Evidentemente per granulometrie relativamente fini la CO₂ svolta dalla dolomite anche a tempi molto brevi dall'inizio dell'attacco (1 minuto circa) non è affatto trascurabile (vedi anche le curve riportate in fig. 4, relative

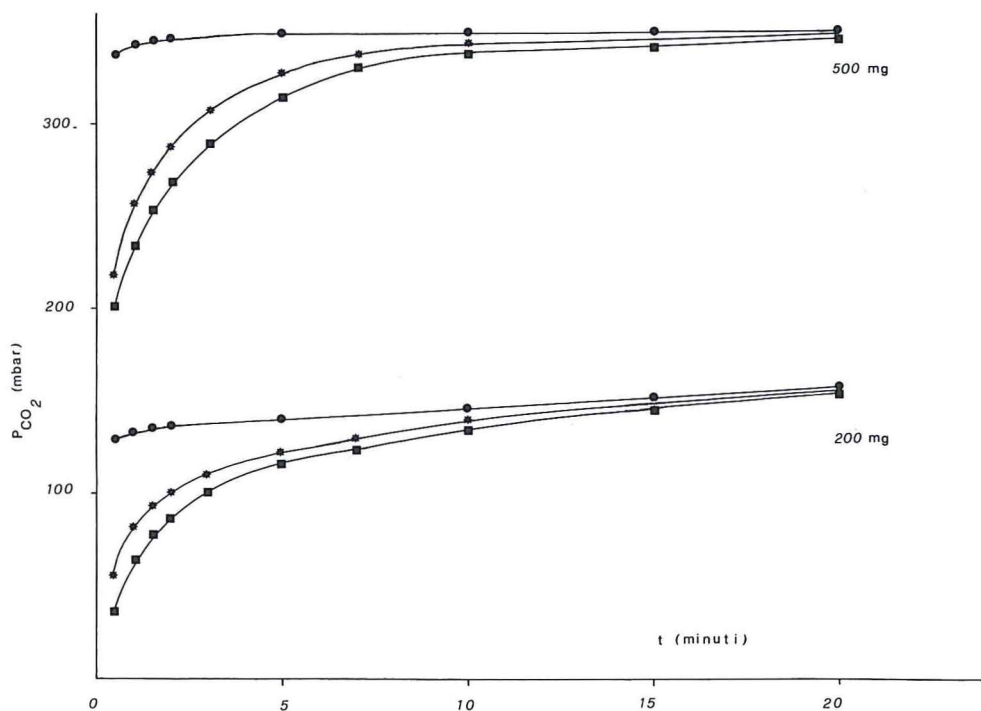


Fig. 4 - Variazione della pressione di CO₂ (mbar) in funzione del tempo (min.) di attacco per campioni di dolomite a diversa granulometria (• = $\varnothing < 5 \mu$; * = $\varnothing < 15 \mu$; ■ = $\varnothing < 30 \mu$). Le curve sono state ottenute attaccando 500 mg e 200 mg di polvere.

a campioni di dolomite pura a granulometrie diverse). Se ne deduce che il metodo di EVANGELOU *et alii* (1984) è probabilmente applicabile solo in casi piuttosto limitati, come quello di rocce carbonatiche a grana molto grossa, nei quali la macinazione alle dimensioni di 0,5 mm (e l'eliminazione delle granulometrie più fini) può realizzare granuli monomineralici di calcite e dolomite di diametro non molto diverso dal limite sopra ricordato.

Nel caso di campioni contenenti sia calcite che dolomite l'uso dei soli metodi gasometrici non è quindi generalmente sufficiente a distinguere quantitativamente i due carbonati. La CO₂ totale di un campione in cui siano presenti calcite e dolomite, ottenuta per via gasometrica, può tuttavia sempre essere utilizzata per la differenziazione quantitativa dei due carbonati qualora sia noto per altra via il loro rapporto in peso.

La CO₂ totale può essere ricavata dalle letture manometriche utilizzando l'equazione riportata in tabella 2. In essa le misure di

TAB. 2 - Valori di CO₂ (mg) e valori di pressione (mbar) relativi alla retta di regressione calcolata utilizzando sia campioni puri di calcite che campioni puri di dolomite.

Pressione (mbar)	mg CO ₂ (pesati)	mg CO ₂ (calc.)
72.5	44.00 (Cc)	43.72
142.0	88.00 (Cc)	86.59
214.0	132.00 (Cc)	131.01
285.5	176.00 (Cc)	175.11
364.0	220.00 (Cc)	223.54
435.5	264.00 (Cc)	267.64
498.0	308.00 (Cc)	306.20
579.0	352.00 (Cc)	356.17
727.0	440.00 (Cc)	447.47
79.5	47.74 (Dol)	48.03
198.5	119.40 (Dol)	121.44
384.0	238.70 (Dol)	235.88
570.0	358.00 (Dol)	350.62
766.5	477.40 (Dol)	471.83

$$\text{CO}_2 \text{ (mg)} = 0.6169 \cdot P \text{ (mbar)} - 1.01$$

$$r = 1.00$$

$$\sigma\% = 1.3$$

Cc = campioni contenenti calcite; Dol = campioni contenenti dolomite

pressione di CO_2 svolta da campioni contenenti solo dolomite e quelle relative a campioni contenenti solo calcite (contenuti superiori a 100 mg) sono state considerate insieme per ricavare un'unica equazione di regressione. La tabella mostra che per quantità di carbonato comprese fra 100 e 1000 mg l'errore quadratico medio sulle determinazioni della CO_2 totale ($\sigma\% = 1,3$) risulta praticamente uguale agli errori deducibili dalle rette di regressione calcolate considerando separatamente i campioni di calcite e quelli di dolomite. Ciò indica che un'ora di reazione (per campioni con granulometria inferiore a 30μ) è praticamente sufficiente per la completa dissoluzione della dolomite e conferma che in tale intervallo di tempo le perdite di CO_2 dell'apparato strumentale sono del tutto trascurabili.

La determinazione del rapporto in peso calcite/dolomite può essere effettuata con buona precisione tramite la misura delle intensità del riflesso (104) degli spettri di diffrazione X dei due carbonati. Tale riflesso rappresenta il picco più intenso dello spettro di polvere sia della calcite che della dolomite e corrisponde, per entrambe, all'effetto di diffrazione del piano di sfaldatura romboedrica. Quest'ultima circostanza non sembra comportare alcun inconveniente di rilievo (vedi dati di tab. 3) in quanto evidentemente l'isorientazio-

TAB. 3 - Confronto tra dati sperimentali e dati di letteratura.

Camp.	CO_2 tot. (% in peso)		Calcite (% in peso)		Dolomite (% in peso)		Tot. carbonati (% in peso)	
	a	b	a	b	a	b	a	b
400	47.36	47.40	< 1	< 1	98.3	99.3	99.4	99.3
401	43.28	43.20	80.5	80.2	16.5	16.2	97.0	96.4
402	42.82	43.00	69.1	70.6	26.2	24.8	95.3	95.4
403	44.56	45.20	34.00	36.4	63.0	61.1	97.0	97.5
1b	40.40	40.57	91.80	92.2	< 1	—	92.2	92.2
A	26.74	27.20	20.4	21.5	37.8	37.2	58.2	58.7
B	17.13	17.32	27.8	28.8	10.5	9.7	38.3	38.5
C	34.26	34.40	55.6	56.7	21.0	20.5	76.6	77.2

a) dati di letteratura o da essi ricalcolati (vedi testo).

b) dati ottenuti nel presente lavoro.

A = 60% (standard 403) + 40% (caolino); B = 40% (standard 402) + 60% (caolino);

C = 80% (standard 402) + 20% caolino.

ne influenza in modo pressoché uguale le intensità dei picchi di diffrazione dei due minerali e quindi non modifica apprezzabilmente il valore del loro rapporto.

Determinata la CO_2 totale del campione per via gasometrica (previa applicazione dell'equazione di tab. 2) e misurato per via diffrattometrica il rapporto delle intensità di diffrazione del riflesso (104) di calcite e dolomite, il calcolo della concentrazione in peso dei due carbonati è facilmente effettuabile tramite la risoluzione del sistema:

$$X/Y = I_c/I_d \cdot K \quad (1)$$

$$X \cdot 0,4397 + Y \cdot 0,4774 = \text{CO}_2 \text{ (tot)} \quad (2)$$

dove X ed Y rappresentano rispettivamente le quantità in peso di calcite e dolomite presenti nel campione, I_c e I_d sono le intensità del riflesso (104) di calcite e dolomite, K è una costante di proporzionalità, il cui valore è di 1,3421, che trasforma il rapporto delle intensità in rapporto di concentrazione e CO_2 (tot) rappresenta la CO_2 totale contenuta nel campione. Nell'equazione (2) i numeri 0,4397 e 0,4774 corrispondono al peso-frazione di CO_2 contenuto rispettivamente nella calcite e nella dolomite stechiometriche.

In tab. 3 sono riportati i risultati della determinazione quantitativa di calcite e dolomite effettuata combinando appunto misure gasometriche e misure in diffrattometria di polveri ai raggi X. I campioni analizzati sono standards internazionali di rocce carbonatiche (campioni 400, 401, 402 e 403) (INGAMELS e SUHR, 1967) e campione 1b (NAT. BUR. STAND., 1970) e tre miscele preparate mescolando alcuni degli standards sopracitati (camp. 402 e 403) con caolino puro.

I risultati ottenuti vengono posti a confronto con i dati della letteratura per quanto concerne il contenuto di CO_2 totale e con dati ricalcolati sulla base dell'analisi chimica per quanto concerne i tenori di calcite e di dolomite. L'ottimo accordo fra dati sperimentali e dati di letteratura conferma la validità del metodo proposto; in particolare molto buono è l'accordo tra CO_2 totale misurata sperimentalmente e contenuto di CO_2 riportato in letteratura. Differenze leggermente più elevate fra valori misurati e valori calcolati dall'analisi chimica sono evidenziabili nei contenuti di calcite e di dolomite di alcuni campioni; in particolare la calcite determinata sperimentalmente appare in qualche caso leggermente sottostimata, mentre la dolomite risulta leggermente sovrastimata. Queste piccole discrepanze sono probabilmente imputabili al fatto che i contenuti di calcite e di dolomite con cui sono confrontati i risultati sperimentali sono stati calcolati sulla base dell'analisi chimica assumendo, per i due carbonati, composizioni strettamente stechiometriche, mentre la calcite potrebbe contenere quantità apprezzabili di MgO . In que-

sto caso i contenuti di calcite ricalcolati dai dati di letteratura dovrebbero essere leggermente aumentati (e, di converso, diminuiti quelli della dolomite); l'accordo tra dati sperimentali e dati di letteratura verrebbe quindi ulteriormente migliorato.

CONCLUSIONI

Il metodo gasometrico proposto, basato sull'uso di un'apparecchiatura derivata da quella di SCHINK *et alii* (1979), è sufficientemente sensibile e consente una determinazione accurata di calcite e di dolomite. Le modifiche apportate all'apparecchiatura originaria assicurano inoltre un'ottima tenuta della camera di reazione anche per tempi di 1 h ed oltre e quindi consentono una buona misurazione della CO₂ svolta anche da parte dei carbonati a reazione lenta.

Il limite di rivelabilità è di circa 1,2 mg di CO₂ e le misure sono affidabili entro errori di 1,3% per valori di CO₂ compresi tra 44 mg e ~ 500 mg.

La differenziazione quantitativa dei due carbonati coesistenti nello stesso campione mediante la combinazione di misure gasometriche e di misure in diffrattometria di polveri ai raggi X fornisce buoni risultati.

La procedura generale consigliata per la determinazione quantitativa di calcite e di dolomite in un campione di sedimento, suolo o roccia è la seguente:

a) determinazione qualitativa dei carbonati presenti nel campione mediante diffrattometria di polveri X. Nel caso in cui siano presenti sia calcite che dolomite, in assenza di altri carbonati, si procede alla determinazione del loro rapporto in peso mediante la misura delle intensità di diffrazione del riflesso (104) dei loro spettri di polvere;

b) determinazione della CO₂ totale del campione per via gasometrica. Le misure vanno effettuate dopo 1 minuto e 1/2 circa se è presente solo calcite, dopo 1 ora se è presente anche dolomite.

BIBLIOGRAFIA

- EVANGELOU V.P., WHITTING L.D., TANJI K.K. (1984) - An automated manometric method for quantitative determination of calcite and dolomite. *Soil Sc. Soc. Am. Journ.*, **48**, 1236-1239.

- INGAMELS C.O., SUHR N.H. (1967) - Chemical and spectrochemical analysis of standard carbonate rocks (400, 401, 402, 403). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 1347-1350.
- MÜLLER G., GASTNER M. (1971) - The «Karbonat-Bombe», a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials. *N. Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **10**, 466-469.
- NATIONAL BUREAU OF STANDARDS (1970) - 1b and 88a carbonate rocks. Special Publication 260.
- PETERSEN W.G., CHESTERS G. (1966) - Quantitative determination of calcite and dolomite in pure carbonates and limestones. *Journ. Soil Sc.*, **17**, 317-327.
- PETERSEN W.G., CHESTERS G., LEE G.B. (1966) - Quantitative determination of calcite and dolomite in soils. *Journ. Soil Sc.*, **17**, 328-338.
- PIPER C.S. (1942) - Soil and plant analysis. Adelaide, The Univ. of Adelaide, 128-135.
- PRESLEY B.J. (1975) - A simple method for determining calcium carbonate in sediment samples. *Journ. Sedim. Petrol.*, **45**, 745-746.
- SCHINK J.C., STOCKWELL J.H., ELLIS R.A. (1979) - An improved device for gasometric determination of carbonate in sediment. *Journ. Sedim. Petrol.*, **49**, 651-653.
- SKINNER S.I.M., HALSTEAD R.L. (1958) - Note on rapid method for determination of carbonates in soils. *Can. Journ. Soil Sc.*, **38**, 187-188.
- TURNER R.C. (1959) - An investigation of the intercept method for determining the proportion of dolomite and calcite in mixtures of the two. I. *Can. Journ. Soil Sc.*, **40**, 219-231.
- TURNER R.C., SKINNER S.I.M. (1959) - An investigation of the intercept method for determining the proportion of dolomite and calcite in mixtures of the two. II. *Can. Journ. Soil Sc.*, **40**, 232-241.

(ms. pres. il 30 settembre 1988; ult. bozze il 31 dicembre 1988)