

S. BATTAGLIA (*), L. LEONI (**), F. SARTORI (**)

DETERMINAZIONE DELLA CAPACITÀ DI SCAMBIO CATIONICO DELLE ARGILLE ATTRAVERSO L'ANALISI IN FLUORESCENZA X DI PASTICCHE DI POLVERE

Riassunto - In questa nota si propone un metodo di determinazione della Capacità di Scambio Cationico (C.S.C.) basato sull'analisi in spettrometria di fluorescenza X di campioni di polvere di argilla "naturale" e di argilla scambiata con Ba⁺². La tecnica analitica impiegata è stata messa a punto diversi anni fa da Franzini *et al.* (1975) per la determinazione dei componenti maggiori di una roccia e comporta la correzione globale degli effetti di matrice; essa è tuttora in uso in molti laboratori di ricerca per l'analisi routinaria di minerali e rocce. La sua applicazione ai campioni di argilla scambiata con Ba⁺² ha richiesto alcuni perfezionamenti, in quanto il Ba, considerato come componente minore o in tracce nell'analisi delle rocce, può diventare un componente maggiore nella procedura qui illustrata e va quindi preso in considerazione ai fini della correzione degli effetti di matrice.

La metodologia proposta è stata applicata alla determinazione dei valori di C.S.C. degli 8 standard internazionali di argilla distribuiti dalla *Clay Minerals Society of America*. Il confronto fra i dati ottenuti e quelli riportati in letteratura suggerisce che tale metodologia ha un buon grado di precisione e di accuratezza e rappresenta quindi una valida tecnica alternativa ai classici metodi chimici per via umida di determinazione della C.S.C. Essa consente inoltre di dosare quantitativamente, anche se con un minor grado di precisione, i principali cationi alcalini ed alcalino-terrosi spostati dal bario nella reazione di scambio e presenti nei sali solubili associati al campione naturale.

Parole chiave - Capacità di Scambio Cationico, C.S.C., Argilla, Scambio con Ba⁺², Analisi in fluorescenza X.

Abstract - *Determination of the Cation Exchange Capacity of clays through the X-ray fluorescence analysis of powder pellets.* A new method for the determination of the Cation Exchange Capacities (C.E.C.) of clays is proposed. The method is based on the X-ray fluorescence analysis of natural and Ba-exchanged clays following the analytical procedure suggested by Franzini *et al.* (1975). This procedure, which utilizes powder pellets and is based on a full matrix correction method, is commonly applied in many research laboratories for the routine analysis of minerals and rocks. For the analysis of Ba-exchanged clays the Franzini's procedure has been slightly modified to account for the barium contribution to the matrix effects.

The new method has been tested on the 8 "Source clays" distributed by the Clay Minerals Society of America. The results compare well with data reported in literature. This agreement qualifies the method as a precise and accurate one and proposes it as a valid alternative to the techniques based on wet chemistry, commonly more time-consuming and often requiring a higher analytical skill. In addition, the method proposed here also gives the contents of the main alkaline and alkaline-earth elements present both as exchangeable cations and as soluble salts associated to the clays.

Key words - Cation Exchange Capacity, C.E.C., Clay, Ba⁺²-exchange, X-ray fluorescence analysis.

INTRODUZIONE

L'adsorbimento dei cationi è un aspetto particolare del più ampio fenomeno dell'adsorbimento (Violante, 1996); esso assume la massima importanza nel caso dei fillosilicati delle argille, perché le estese superfici specifiche, sia esterne che interne (zona di interstrato), di tali minerali sono caratterizzate soprattutto da cariche negative e pertanto attraggono elettrostaticamente soprattutto gli ioni positivi; fanno eccezione gli spigoli e le facce laterali dei cristalliti di questi minerali che, in condizioni di pH acido, possono presentare cariche positive e quindi attrarre anioni.

La "capacità di scambio cationico" (C.S.C.) è dunque definibile come la proprietà di uno scambiatore di scambiare i cationi adsorbiti sulle sue superfici (esterne ed interne) con altri cationi presenti in una soluzione al contatto. Essa viene misurata come numero di moli di carica ionica fissata su 100 g di argilla secca ed è quindi espressa in milli-equivalenti (meq)/100 g.

Il valore della C.S.C. di uno scambiatore è naturalmente funzione diretta della "carica netta", la quale, a sua volta, è pari alla somma algebrica della "carica permanente" e della "carica variabile" (Sequi, 1993). La carica permanente, indotta dai fenomeni di sostituzione isomorfa, nei fillosilicati è sempre negativa, mentre la carica variabile può variare da negativa a positiva a seconda del pH del mezzo. La carica variabile è una fonte di carica elettrica relativamente piccola nei fillosilicati 2: 1, sia a causa della grande quantità di carica derivante dalle sostituzioni isomorfe in questa categoria di minerali che in conseguenza del numero molto ridotto di ossidrili (legati all'alluminio) disponibili sulla loro superficie laterale esterna per la protonazione e la de-protonazione (Foth & Ellis, 1996).

In ogni caso è evidente come, in conseguenza dell'esistenza della carica variabile, la C.S.C. possa assumere valori differenti in corrispondenza dei diversi valori di pH. Ciò comporta che la determinazione sperimentale di questa proprietà va effettuata a pH noto.

Fra le varie caratteristiche del processo di scambio ionico è opportuno ricordare qui la caratteristica della selettività o preferenza di uno ione rispetto ad un altro da parte della superficie dello scambiatore (Gast, 1977). Infatti, poiché l'adsorbimento degli ioni è funzione dell'attrazione elettrostatica fra cariche di segno opposto, è chiaro che ioni polivalenti sono fissati con forza maggiore di ioni monovalenti e quindi sono adsorbiti a preferenza di questi ultimi sulla superficie dello scam-

(*) Istituto di Geoscienze e Georisorse, Consiglio Nazionale delle Ricerche, Area S. Cataldo, via Moruzzi 1, 56124 Pisa.

(**) Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, via S. Maria 53, 56126 Pisa.

biatore: $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^+$. A parità di carica, assumono importanza le dimensioni e l'energia di idratazione dello ione (Violante, 1996).

In genere le misurazioni della capacità di scambio cationico comportano il lavaggio del campione di argilla con una soluzione di un certo sale fino a che tutte le cariche negative dell'argilla sono compensate integralmente ed unicamente dal tipo di catione presente nella soluzione impiegata (argilla omoionica). La quantità di catione compensatore, e quindi la carica negativa complessiva o C.S.C., può essere determinata o estraendo il catione compensatore con un eccesso di soluzione di un altro sale e determinando la quantità di ione compensatore spostato dal nuovo catione (o viceversa) o impiegando come catione compensatore un isotopo radioattivo di un appropriato catione alcalino o alcalino-terroso (ad es. Cs^{137} o Sr^{85}) e dosando quindi direttamente quest'ultimo con mezzi fisici, senza estrarlo dall'argilla (Gast, 1977). Quest'ultimo metodo è stato usato molto raramente (Beeltem *et al.*, 1962; Francis & Grigal, 1971), a causa della natura della strumentazione richiesta, costosa e difficilmente disponibile in un normale laboratorio di analisi delle argille. Al contrario, la prima procedura è stata, ed è tuttora, quella più comunemente seguita. I cationi impiegati per la preparazione dell'argilla omoionica, cioè per spostare i cationi compensatori naturali, sono stati i più vari, più frequentemente i cationi alcalini o alcalino-terrosi: Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ o Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , ma anche H^+ ; non sono stati invece usati cationi a più alta carica, come Al^{+3} o Fe^{+3} , a causa della loro tendenza ad idrolizzarsi, con formazione di idrossidi insolubili, che bloccano in maniera permanente molti siti di scambio, portando alla formazione di minerali argillosi parzialmente cloritizzati. Per quanto discusso in precedenza, è comunque importante scegliere un catione fortemente preferito dallo scambiatore, per far sì che lo scambio con i cationi naturali sia il più completo possibile. I cationi con più alta carica e più bassa energia di idratazione sono quelli che meglio soddisfanno questa condizione; per questa ragione Ba^{2+} e Sr^{2+} nel gruppo degli elementi alcalino-terrosi, Cs^+ e Rb^+ nel gruppo degli elementi alcalini, sono alcuni dei cationi più comunemente applicati alle metodiche per la determinazione della C.S.C. Tuttavia anche la semplicità e la rapidità del metodo di dosaggio dello ione compensatore ed il basso costo dell'apparecchiatura necessaria per le analisi sono fra i criteri discriminanti per la scelta del tipo di catione. Ad esempio, lo ione NH_4^+ , nonostante abbia un comportamento molto simile a K^+ e quindi sia meno preferito dagli scambiatori rispetto a Rb^+ e Cs^+ e sia anche, in alcuni casi, più o meno saldamente "fissato" da essi, è frequentemente utilizzato in quanto è dosato in maniera semplice e molto accurata sotto forma di ammoniaca tramite un apposito elettrodo selettivo per questo composto (Busenberg & Clemency, 1973). Un metodo di determinazione della C.S.C. che fornisce risultati molto precisi e altamente ripetibili è quello consigliato dalla *Soil Science Society of America* (Sumner & Miller, 1996). Esso utilizza come ione compensatore lo ione Ba^{2+} , che nelle reazioni di scambio è caratterizzato dalla più elevata competitività di tutti i metalli alcalino-terrosi ed alcalini.

Una volta che l'argilla è stata convertita nella forma di bario, il campione viene trattato con una soluzione titolata di solfato di magnesio, che porta ad una reazione di tipo: $Ba\text{-argilla} + MgSO_4 \cdot 7H_2O \rightarrow Mg\text{-argilla} + \downarrow BaSO_4 + 7H_2O$, che mostra come il bario spostato precipita immediatamente come solfato di bario insolubile, sottraendosi all'equilibrio della reazione di scambio $Mg^{+2} \leftrightarrow Ba^{+2}$; quest'ultima procede quindi fino alla completa sostituzione del magnesio al bario, trasformando integralmente l'argilla nella forma di magnesio. Viene quindi titolato il magnesio rimasto in soluzione e, per differenza, si ottiene la quantità di Mg che ha spostato il Ba e quindi il valore della C.S.C. Questa procedura, tuttavia, è assai laboriosa e comporta un considerevole dispendio di tempo (Ross, 1995). Una metodica che determina direttamente il bario sull'argilla convertita nella forma di bario, evitando lo scambio con il magnesio e la successiva titolazione di quest'ultimo nella soluzione scambiatrice, accelera considerevolmente la determinazione della capacità di scambio; questo è tanto più vero, quanto più il metodo di determinazione del bario è facile, rapido ed affidabile. I metodi spettrometrici, in particolare quelli in spettrometria di fluorescenza ai raggi X, sono oggi caratterizzati da una buona precisione, accuratezza, sensibilità, abbinate a ridotti tempi di analisi.

L'impiego della fluorescenza a raggi-X nella determinazione della C.S.C. è già stato proposto in passato da qualche ricercatore, in particolare da Hinckley & Bates (1960), da Hinckley (1962), da Churchman *et al.* (1994) e da Ma & Eggleton (1999). Hinckley & Bates (1960) e Hinckley (1962) hanno applicato la spettrometria di fluorescenza X a campioni scambiati con Sr, impiegando però, per l'analisi dell'elemento, una procedura oggi largamente superata sia dal punto di vista teorico che da quello sperimentale. Essa è basata infatti sul confronto fra il campione incognito e campioni standard a tenore noto di Sr, aventi una composizione chimica il più possibile vicina a quella del campione incognito. Tale procedura permette solo una correzione parziale ed approssimata per gli eventuali effetti di matrice. Assai più moderno e accurato è invece il metodo impiegato da Churchman *et al.* (1994), applicato, con lievi modifiche, anche da Ma & Eggleton (1999). Questi autori scambiano i campioni di argilla con Ba e determinano poi questo elemento su perle di vetro ottenute fondendo la polvere del campione in tetraborato di litio, secondo la procedura proposta da Norrish & Hutton (1969). Attraverso questo metodo, che prevede, oltre alla fusione, anche la diluizione del campione (il rapporto fra la polvere del campione da analizzare ed il tetraborato di litio è di circa 1:10), vengono sensibilmente ridotti sia gli effetti legati alla eterogeneità fisica (effetti mineralogici e granulometrici) che quelli legati alla variabilità chimica del campione (effetti di matrice).

Nel presente lavoro si propone una determinazione della C.S.C. basata su una procedura molto simile a quella descritta da Churchman *et al.* (1994) e da Ma & Eggleton (1999), e tuttavia ancora più semplice e diretta; i campioni di argilla scambiati con Ba vengono infatti analizzati in spettrometria di fluorescenza a raggi X direttamente su pastiglie di polvere compressa, senza

preventiva diluizione e fusione della stessa in tetraborato di litio, applicando la correzione completa degli effetti di matrice proposta da Franzini *et al.* (1975).

MATERIALI E METODI

I campioni

Il metodo proposto è stato testato sugli 8 campioni standard di argilla (*Source Clays*) distribuiti dalla *Clay Minerals Society of America*, contraddistinti dalle seguenti sigle:

- KGa-1 (caolinite ad elevato grado di cristallinità), Washington County, Georgia, USA (il campione originario, in nostro possesso, è attualmente esaurito e la *Clay Minerals Society* lo ha sostituito con il campione KGa-1b, raccolto in un sito distante circa 3 km da quello di provenienza del campione KGa-1);
- KGa-2 (caolinite a basso grado di cristallinità), Warren County, Georgia, USA;
- SWy-1 (Na-montmorillonite), Crook County, Wyoming, USA (il campione originario, in nostro possesso, è attualmente esaurito e la *Clay Minerals Society* lo ha sostituito con il campione SWy-2, raccolto in un sito adiacente a quello di provenienza del campione SWy-1);
- STx-1 (Ca-montmorillonite), Gonzales County, Texas, USA;
- SAz-1 (Ca-montmorillonite), Apache County, Arizona, USA;
- SHCa-1 (hectorite), San Bernardino County, California, USA;
- PFl-1 (palygorskite), Gadsden County, Florida, USA;
- Syn-1 (mica-montmorillonite sintetica) (argilla sintetica prodotta e commercializzata, con il nome di “Barasym SSM-100”, dalle Industrie NL di Wallisville, Texas, USA; attualmente non è più in produzione).

Una descrizione dettagliata di questi campioni, incluse le loro principali caratteristiche mineralogiche e chimico-fisiche, è stata inizialmente fornita da Van Olphen & Fripiat (1979) in un apposito *Data Handbook*. Una versione aggiornata di tale manuale è stata recentemente curata da Costanzo & Guggenheim (2001), che l’hanno pubblicata come fascicolo speciale sulla rivista *Clays and clay minerals*. Questa nuova raccolta di dati concerne tutti i campioni sopra citati, tranne i campioni KGa-1 e SWy-1, che, come è già stato rilevato, sono stati, nel frattempo, esauriti; per tali campioni è quindi necessario fare riferimento ai soli dati forniti da Van Olphen & Fripiat (1979).

La preparazione ed il trattamento dei campioni

Le analisi sono state eseguite sui campioni forniti dalla *Clay Minerals Society of America* nella loro condizione originaria, cioè senza alcuna macinazione preliminare (tranne nel caso del campione Syn-1) né separazione granulometrica, poiché essi si presentano quasi tutti sotto forma di polvere finissima ed omogenea. Solo il campione di mica-montmorillonite sintetica (Syn-1) si presenta granuloso al tatto; nel suo caso lo

scambio con Ba^{+2} è stato effettuato sia sul campione non macinato che su una sua aliquota sottoposta a macinazione a mano in un mortaio di agata. Insieme a questi campioni standard di argilla è stato preparato anche un campione di quarzo puro, macinato molto finemente, che è stato utilizzato per controllare che le operazioni di lavaggio, che seguono lo scambio con Ba^{+2} , siano sufficienti ad allontanare tutto il bario in eccesso.

Tutti i campioni sono stati analizzati in fluorescenza di raggi X, sia prima che dopo lo scambio con Ba^{+2} . Sul campione naturale sono stati dosati tutti i componenti maggiori (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5 , K_2O , CaO , TiO_2 , MnO e Fe_2O_3) ed il BaO , che rappresenta solo un componente in tracce, seguendo la metodologia proposta da Franzini *et al.* (1975); sul campione trattato con cloruro di bario sono stati dosati i più comuni componenti che partecipano alle reazioni di scambio, cioè Na_2O , K_2O , MgO , CaO e BaO , mediante una procedura derivata, con alcune modifiche, da quella di Franzini *et al.* (1975). Le differenze tra i contenuti di tali componenti nel campione naturale ed in quello scambiato sono state utilizzate per valutare le quantità dei più comuni metalli alcalini ed alcalino-terrosi associate alle reazioni di scambio e alla presenza di sali solubili. Lo scambio dei campioni con Ba^{2+} è stato effettuato mediante soluzioni acquose di $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Su alcuni campioni sono state provate soluzioni a diversa concentrazione; in particolare, sul campione SWy-1 sono state impiegate soluzioni 0,5 N, 0,3 N e 0,2 N, mentre sui campioni STx-1, SHCa-1 e PFl-1 sono state usate soluzioni 0,3 N e 0,2 N. Questo test preliminare intendeva accertare a quale concentrazione della soluzione di bario lo scambio dei cationi naturali con il Ba^{2+} poteva già essere considerato completo. Poiché esso ha mostrato che già ad una concentrazione 0,2 N lo scambio è completo, tutti i rimanenti campioni sono stati trattati solo con la soluzione 0,2 N, che comporta tempi di lavaggio meno lunghi. In tutti i campioni trattati con la soluzione 0,2 N (eccetto KGa-1, KGa-2 e SHCa-1) il dosaggio del bario è stato effettuato in doppio, su due diversi preparati.

Per ogni campione una quantità di polvere di circa 5 g è stata lavata in acqua deionizzata per dieci volte per portarla in una condizione prossima alla neutralità chimica; questa procedura pratica è consigliata da Ma & Eggleton (1999) per minimizzare l’effetto del pH sulla C.S.C. Secondo questi autori, infatti, è ormai diffusamente accettato, da parte dei ricercatori del settore, l’accorgimento di misurare la “capacità di scambio cationico” a pH prossimi a 7.

Successivamente i campioni di argilla sono stati dispersi in 100 cc di soluzione di cloruro di bario e la sospensione è stata agitata meccanicamente per circa 2 ore e successivamente lasciata decantare per una notte. Essa è stata poi centrifugata e separata dal liquido sovrannatante, che è stato eliminato. L’argilla è stata quindi accuratamente ridispersa in una soluzione molto diluita (0,01 N) di $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (soluzione stabilizzante), con la quale è stata lasciata a contatto per circa 1 ora. Dopo aver centrifugato ed eliminato il liquido sovrannatante, la polvere è stata lavata con acqua distillata per 5 volte per eliminare l’eccesso di Ba. Dopo l’ulti-

ma centrifugazione e l'eliminazione del liquido sovrannante, la polvere è stata essiccata in stufa a 60°C e recuperata per l'analisi. Il campione di quarzo è stato sottoposto alla stessa procedura.

Tutte le analisi in fluorescenza X sono state condotte su pasticche di polvere. Un quantitativo di polvere asciutta di ~ 5 g è stata trattata con un legante (consistente in ~ 0,5 cc di una soluzione acquosa al 20% di alcool polivinilico); la pasta ottenuta è stata asciugata in stufa a 80°C per 2 ore, fino all'indurimento del legante, e successivamente omogeneizzata mediante macinazione a mano in un mortaio di porcellana. La polvere (contenente anche il legante) è stata poi ulteriormente essiccata in stufa a 110°C per circa 2 ore; tutti i dati presentati si riferiscono quindi al campione essiccato a 110°C. Essa è stata quindi pasticcata, su una base di acido bórico, mediante un'apposita pressa, alla pressione di circa 3 tonnellate/cm².

L'analisi dei campioni in fluorescenza X - I campioni naturali

Nei campioni naturali, cioè non ancora scambiati con Ba²⁺, il contenuto dei componenti maggiori e del BaO è stato determinato in spettrometria di fluorescenza X utilizzando la metodologia analitica basata sulla correzione globale degli effetti di matrice proposta da Franzini *et al.* (1972; 1975), Franzini & Leoni (1972) e Leoni & Saitta (1976). Tale metodologia prevede il calcolo della concentrazione di un componente attraverso la relazione:

$$C_i = \left(\sum_{j=1}^N k_{i,j} \cdot C_j \right) \cdot I_i \quad (1)$$

dove C_i è la concentrazione del componente i (espressa come % in peso dell'ossido), N è il numero dei componenti presi in considerazione, $k_{i,j}$ sono dei coefficienti sperimentali ("effetti di matrice") che tengono conto degli effetti del componente j per la radiazione caratteristica dell'elemento i (sia effetti di assorbimento del raggio incidente e di quello emergente, sia possibili effetti di rinforzo, sia effetti di natura fisica legati alla granulometria e all'eterogeneità delle polveri, sia, anche, effetti strumentali), I_i è l'intensità della radiazione caratteristica dell'elemento i . Franzini *et al.* (1975) hanno mostrato che la relazione (1) può essere ritenuta praticamente valida nell'ipotesi che:

$$\sum_{j=1}^N C_j = 100$$

Tale ipotesi è verificata nella maggior parte dei casi quando in una roccia si considerino i seguenti componenti: P.C., Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO e Fe₂O₃, dove P.C. rappresenta la "perdita alla calcinazione". Quest'ultimo componente comprende i più comuni componenti volatili (H₂O⁺, CO₂ e F), che normalmente vengono dosati globalmente mediante la calcinazione a 900°C sulla polvere essiccata a 110°C e che sono considerati come un unico componente nella relazione (1) (Franzini *et al.*, 1975), in quanto i loro effetti di matrice (prevalentemente assorbimento) sulle righe analitiche di Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn ed Fe sono molto simili.

I dati riportati da Van Olphen & Fripiat (1979) indicano che i due campioni standard SHCa-1 e Syn-1 contengono quantità significative di Li₂O. Poiché non è possibile dosare questo componente mediante la fluorescenza a raggi X e la sua determinazione sperimentale con altri metodi è assai laboriosa, nel presente studio si è preferito assumere le concentrazioni dell'ossido di litio riportate in letteratura (rispettivamente 2,18 e 0,25%; Van Olphen & Fripiat, 1979) e sommarle ai valori di P.C. determinati sperimentalmente. Infatti, tenuto conto delle sue basse concentrazioni, i suoi effetti di matrice possono essere assunti, in prima approssimazione, uguali a quelli di H₂O⁺, CO₂ e F.

L'analisi dei campioni in fluorescenza X - I campioni scambiati con Ba²⁺

Facendo riferimento alla relazione (1), si può esprimere il contenuto di BaO (% in peso) nel campione scambiato (C_{BaO}^*) come:

$$C_{BaO}^* = I_{Ba}^* \cdot \left[\left(\sum_{j=1}^N k_{Ba,j} \cdot C_j \right) (1 - w_{BaO}^*) + k_{Ba,BaO} \cdot C_{BaO}^* \right] \quad (2)$$

dove I_{Ba}^* è l'intensità della riga caratteristica del Ba (nel caso specifico la Ba $L\beta_1$) misurata nel campione scambiato, $k_{Ba,j}$ sono i coefficienti che tengono conto degli effetti di matrice dei componenti maggiori per la riga caratteristica del Ba e C_j sono le loro concentrazioni nel campione naturale (non scambiato); w_{BaO}^* è il peso frazione del BaO nel campione scambiato e $k_{Ba,BaO}$ l'effetto di matrice del BaO per la riga caratteristica del Ba. Nell'equazione (2) l'espressione $(1 - w_{BaO}^*)$ rappresenta quindi il peso frazione della parte di campione scambiato, escluso il BaO. È evidente che la sua composizione non è esattamente uguale a quella del campione naturale (cioè $C_j^* \neq C_j$), dato che, in seguito alla procedura di scambio con Ba²⁺ ed ai relativi lavaggi, sono stati allontanati i cationi scambiabili originali (Na⁺, Ca²⁺, Mg⁺², ecc.) e gli ioni dei sali solubili; tuttavia la differenza è relativamente piccola e praticamente ininfluenza sul termine $(\sum k_{i,j} \cdot C_j)$, per cui è stata giudicata accettabile l'approssimazione $C_j^* = C_j$, cioè l'assunzione che la composizione del peso frazione della porzione di campione scambiato, escluso il BaO, sia quella ricavata dall'analisi dei campioni naturali. Essendo noti i coefficienti $k_{Ba,j}$ dal lavoro di Leoni e Saitta (1976), la risoluzione dell'equazione (2) ha perciò richiesto preliminarmente solo la determinazione sperimentale del coefficiente $k_{Ba,BaO}$. Il suo valore è stato determinato misurando l'intensità della riga Ba ($L\beta_1$) su di un campione di BaO puro e normalizzando il valore ottenuto rispetto ai coefficienti $k_{Ba,j}$ determinati sperimentalmente da Leoni & Saitta (1976) per tutti i componenti maggiori j di una roccia (P.C., Na₂O, MgO, Al₂O₃, SiO₂, P₂O₅, K₂O, CaO, TiO₂, MnO e Fe₂O₃). La normalizzazione è stata effettuata utilizzando come riferimento i due standard internazionali NIM-S e GN-S, contenenti rispettivamente 0,268% e 0,156% di BaO (Govindaraju, 1994). L'intensità della riga ($L\beta_1$) del Ba è stata misurata nelle stesse condizioni sperimentali utilizzate da Leoni & Saitta (1976), fatta eccezione per il tipo di tubo a raggi-X. Nel presente lavoro il tubo di W è stato sostituito con quello di Rh, in quanto que-

st'ultimo, sebbene meno efficiente (a parità di potenza impiegata, l'intensità della Ba ($L\beta_1$) misurata con il tubo di Rh è circa un terzo di quella misurata con il tubo di W), rappresenta la sorgente di raggi-X normalmente impiegata per la misura delle intensità delle radiazioni dei componenti maggiori. Nella Tabella 1 sono riportati i dati di riferimento necessari per poter utilizzare i coefficienti $k_{Ba,j}$ anche in altri laboratori. Poiché $C_{BaO}^* = w_{BaO}^* \cdot 100$, la relazione (2) può essere riscritta in funzione della percentuale in peso di BaO nella forma seguente:

$$C_{BaO}^* = \{ [I_{Ba}^* \cdot (\sum_{j=1}^N k_{Ba,j} \cdot C_j)] / [100 + I_{Ba}^* \cdot (\sum_{j=1}^N k_{Ba,j} \cdot C_j - k_{Ba,BaO} \cdot 100)] \} \cdot 100 \quad (3)$$

Per la determinazione del contenuto di Na_2O , MgO , K_2O e CaO nei campioni scambiati con Ba^{2+} (C_i^*) è stata utilizzata la relazione:

$$C_i^* = C_i \cdot (I_i^*/I_i) \cdot \{ [(\sum_{j=1}^N k_{i,j} \cdot C_j) (1-w_{BaO}^*) + k_{i,BaO} \cdot C_{BaO}^*] / (\sum_{j=1}^N k_{i,j} \cdot C_j) \} \quad (4)$$

nella quale i rappresenta i componenti Na_2O , MgO , K_2O e CaO e gli altri simboli hanno lo stesso significato attribuito loro nelle precedenti relazioni.

Nell'equazione (4), la concentrazione di BaO nel campione scambiato (C_{BaO}^*) è nota dalla risoluzione della relazione (2), mentre non sono conosciuti i valori dei coefficienti $k_{i,BaO}$, che tengono conto degli effetti di matrice del BaO per le righe caratteristiche di Na, Mg, K e Ca. Essi sono stati calcolati assumendo che gli effetti di matrice del BaO siano prevalentemente legati all'assorbimento della riga caratteristica del componente in questione nel fascio emergente. Prendendo come esempio il Ca, il coefficiente $k_{Ca,BaO}$ è stato calcolato dalla relazione

$$k_{Ca,BaO} = k_{Ca, SiO_2} \cdot [(\mu/\rho)_{Ca,BaO} / (\mu/\rho)_{Ca, SiO_2}] \quad (5)$$

dove $k_{Ca,BaO}$ è il coefficiente che tiene conto degli effetti di matrice del BaO per la radiazione caratteristica del calcio ($Ca K_\alpha$), k_{Ca, SiO_2} è il coefficiente che tiene conto degli effetti di matrice di SiO_2 per la radiazione caratteristica del Ca (Franzini *et al.*, 1975), $(\mu/\rho)_{Ca,BaO}$ e $(\mu/\rho)_{Ca, SiO_2}$ sono, rispettivamente, i coefficienti di assorbimento di massa del BaO e di SiO_2 , sempre per la radiazione $Ca K_\alpha$. È evidente da tale relazione che i coefficienti $k_{i,BaO}$ per le radiazioni caratteristiche di Na, Mg, K e Ca sono stati normalizzati per riferimento ai coefficienti k_{i, SiO_2} , che sono ritenuti i più accurati. Anche i valori di tali parametri sono riportati nella Tabella 1.

I DATI SPERIMENTALI

Come già anticipato, in Tabella 1 sono riportati i coefficienti di matrice ($k_{i,j}$), misurati sperimentalmente o calcolati nel presente lavoro, utilizzati per l'analisi dei cationi alcalini e alcalino-terrosi nei campioni scam-

biati con Ba^{2+} . Tutti gli altri coefficienti richiesti dall'applicazione della procedura di Franzini *et al.* (1972, 1975) per l'analisi in spettrometria di fluorescenza X sono riportati nei lavori già citati di questo autore e di Leoni e Saitta (Franzini *et al.*, 1972, 1975; Franzini & Leoni, 1972; Leoni & Saitta, 1976).

Nella Tabella 2 sono riportati i risultati delle analisi chimiche eseguite sui campioni naturali, così come sono distribuiti dalla *Clay Minerals Society of America*, senza che sia stato effettuato su di essi alcun trattamento preliminare di concentrazione dell'argilla per selezione granulometrica. Tali risultati sono confrontati con i dati riportati nel manuale di Van Olphen & Fripiat (1979) (p. 128) e nel lavoro di Mermut & Cano (2001) (p. 382). È evidente l'esistenza di un generale buon accordo fra i dati del presente lavoro e quelli riportati da Van Olphen & Fripiat (1979), i quali pure hanno analizzato il campione globale; anche i dati di Mermut & Cano (2001) sono, in generale, in buon accordo con quelli delle altre due serie, nonostante essi siano stati acquisiti sulla frazione $< 2 \mu m$, nella quale dovrebbe essere particolarmente concentrata l'argilla e dovrebbero essere molto ridotte le impurezze varie che l'accompagnano (quarzo, anatasio, feldspato, opale, calcite, dolomite, crandallite ecc.; Chipera & Bish, 2001). È evidente quindi che, nella maggior parte dei casi, le variazioni quantitative delle impurezze e le dimensioni granulometriche dei fillosilicati delle argille non influenzano sostanzialmente le composizioni chimiche generali. Fa eccezione il campione di hectorite SHCa-1; i dati del presente lavoro sono in discreto accordo con quelli riportati da Van Olphen & Fripiat (1979), mentre differiscono marcatamente da quelli determinati da Mermut & Cano (2001), soprattutto per quanto riguarda la "perdita alla calcinazione" (P.C.) e i contenuti di MgO , CaO e SiO_2 . È noto dalla letteratura che questo campione è fortemente inquinato, per la presenza di grandi quantità di calcite e di quantità subordinate di dolomite e di quarzo (Van Olphen & Fripiat, 1979; Mermut & Cano, 2001). In particolare Chipera & Bish (2001) hanno stabilito che i campioni di hectorite "come distribuiti dalla *Clay Minerals Society*" possono contenere fino al 43 % di calcite, 3% di dolomite e 3% di quarzo, impurezze che possono ridursi rispettivamente fino al 2%, 1% e 0% nella frazione a granulometria $< 2 \mu m$. Ciò spiega perfettamente le forti discrepanze osservate fra la nostra analisi e quella di Mermut & Cano (2001), effettuata appunto su quest'ultima frazione granulometrica.

La Tabella 2 ci mostra inoltre i contenuti di BaO dei campioni naturali, che appaiono sempre molto bassi ($< 0,01\%$); è dunque giustificato trascurarli nel calcolo della C.S.C.

Nella Tabella 3 sono riportate le concentrazioni di BaO nei campioni scambiati con una soluzione di cloruro di bario, determinate in spettrometria di fluorescenza X attraverso la risoluzione dell'equazione (3). Questi dati indicano che nei campioni preparati in doppio partendo dalla stessa soluzione (0,2 N) la riproducibilità è piuttosto buona (lo scarto rispetto al valore medio oscilla tra 0,01 e 0,18) e che il trattamento con soluzioni a diverso contenuto di bario (0,2, 0,3 e 0,5 N) produce

Tab. 1 - Coefficienti di matrice $k_{i,j}$ utilizzati nella determinazione dei cationi scambiabili in spettrometria di fluorescenza X.

Coefficienti $k_{Ba,j}$ per la radiazione $Ba(L\beta_1)$, utilizzati nella risoluzione dell'equazione (2) (vedi testo)

Il coefficiente $k_{Ba,BaO}$ (in grassetto) è stato determinato nel presente lavoro. Gli altri coefficienti sono stati ricalcolati, per il tubo di Rh, partendo dai coefficienti determinati da Leoni & Saitta (1976) per il tubo di W. Nel ricalcolo dei coefficienti è stato tenuto conto anche della costante che consente di trasformare le concentrazioni del bario da ppm di Ba (Leoni & Saitta, 1976) a % in peso di BaO (presente lavoro).

$k_{Ba,PC}$	k_{Ba,Na_2O}	$k_{Ba,MgO}$	k_{Ba,Al_2O_3}	k_{Ba,SiO_2}	k_{Ba,P_2O_5}	k_{Ba,K_2O}	$k_{Ba,CaO}$	k_{Ba,TiO_2}	$k_{Ba,MnO}$	k_{Ba,Fe_2O_3}	$k_{Ba,BaO}$
0,0266	0,0760	0,1068	0,1171	0,1201	–	0,3467	0,4284	0,7127	–	0,0804	0,3250

Normalizzazione rispetto al tubo di Rh dei valori ricavati con il tubo di W

	Standards Intern.		Camp. di BaO puro
	NIM- S	GN-S	
Contenuto in BaO	0.268%	0.156%	100%
Intensità Ba ($L\beta_1$) (tubo W)	565 (c.p.s.)	378 (c.p.s.)	98.802 (c.p.s.)
Intensità Ba ($L\beta_1$) (tubo Rh)	178 (c.p.s.)	118 (c.p.s.)	30760 (c.p.s.)

Coefficienti $k_{i,BaO}$ per le radiazioni K_α di Na, Mg, K e Ca, utilizzati nella risoluzione dell'equazione (4) (vedi testo)

I valori di questi coefficienti, normalizzati per riferimento ai valori k_{i,SiO_2} determinati da Franzini *et al.* (1975), sono stati calcolati sulla base della relazione (5) (vedi testo).

$k_{Na,BaO}$	0,0744
* k_{Na,SiO_2}	*0,0321
$k_{Mg,BaO}$	0,8944
* k_{MgO,SiO_2}	*0,3455
$k_{K,BaO}$	0,0599
* k_{K,SiO_2}	*0,0448
$k_{Ca,BaO}$	0,1424
* k_{Ca,SiO_2}	*0,1030

*: Da Franzini *et al.* (1975).

variazioni del contenuto di BaO che rientrano negli errori inerenti la preparazione del campione (cioè nello scarto rispetto al valore medio dei dati acquisiti sui campioni preparati in doppio). I contenuti bassissimi di BaO nel campione di polvere di quarzo trattato con le soluzioni 0,2N e 0,5N di $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ mostrano che le operazioni di lavaggio dei campioni scambiati sono sufficienti a rimuovere pressoché completamente il Ba in eccesso: le minime tracce ancora osservabili sono assolutamente ininfluenti ai fini della valutazione della C.S.C.

I valori di C.S.C. calcolati dai contenuti di BaO determinati sui campioni trattati sono riportati in Tabella 4; per ogni singolo campione il valore della C.S.C. è stato calcolato mediando tutti i valori sperimentali, anche quando questi sono stati ottenuti su campioni trattati con soluzioni a diversa concentrazione di BaO. Accanto a tale valore medio è riportato lo scarto (per i campioni preparati in doppio) o la deviazione standard (per i campioni per i quali sono disponibili più di due determinazioni indipendenti per campione). In Tabella 4 sono riportati anche i valori della C.S.C. determinati da Van Olphen & Fripiat (1979), Borden & Giese (2001)

e Meier & Kahr (1999) (oltre a due valori determinati per via chimica, sempre nel presente lavoro). Per gli standard KGa-1, KGa-2, SWy-1, STx-1, SAz-1 e PFl-1 i valori di C.S.C. determinati nel presente lavoro appaiono in buon accordo con i dati di letteratura. Per lo standard SHCa-1 il valore della C.S.C. determinato nel presente lavoro tramite la spettrometria di fluorescenza X (56,1 meq/100 g) appare intermedio tra quello riportato da Van Olphen & Fripiat (1979) (43,9 meq/100 g) e quello riportato da Borden & Giese (2001) (66 meq/100 g). Questo campione presenta i ben noti problemi di forte inquinamento da carbonati già illustrati in precedenza; è ovvio che bastano variazioni quantitative più o meno marcate di tali impurezze per provocare variazioni sensibili nel valore della C.S.C. del campione globale.

Un commento a parte merita anche lo standard Syn-1, un interstratificato mica/smectite prodotto artificialmente, che contiene ammonio sia nelle posizioni di interstrato della smectite (ammonio scambiabile) che nelle posizioni di interstrato della mica (ammonio non scambiabile) (Van Olphen & Fripiat, 1979). Gli studi più recenti (Borden & Giese, 2001) non forniscono

Tab. 2 - Composizioni chimiche (% in peso) degli standard analizzati in fluorescenza X confrontate con quelle riportate in letteratura (Van Olphen & Fripiat, 1979; Mermut & Cano, 2001).

	KGa-1		KGa-2		SWy-1		STx-1		SAz-1		SHCa-1		PF1-1		Syn-1									
	XRF	lett.°	XRF	lett.°	XRF	lett.°	XRF	lett.°	XRF	lett.°	XRF	lett.°	XRF	lett.°	XRF	lett.°								
P.C.*	14,85	14,05	-	14,67	14,02	15,03	5,21	6,32	-	7,47	7,16	4,63	9,85	9,91	8,17	20,55	21,81	16,31	10,12	10,54	9,52	11,35	11,28	10,83
Li ₂ O**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(2,18)	2,18	-	-	-	-	(0,25)	0,25	-
Na ₂ O	0,01	0,01	-	0,01	0,01	0,06	1,61	1,54	-	0,31	0,30	0,31	0,08	0,06	0,06	1,38	1,26	1,35	0,10	0,05	0,05	0,36	0,25	0,08
MgO	0,03	0,02	-	0,05	0,04	0,04	3,20	2,93	-	3,95	3,63	3,79	6,75	6,46	6,73	16,68	15,30	20,01	11,16	10,30	10,58	0,18	0,10	0,18
Al ₂ O ₃	39,35	38,85	-	38,21	37,85	38,14	19,55	19,45	-	15,32	16,15	17,86	17,48	17,60	19,98	0,86	0,69	0,86	10,28	10,35	11,13	37,00	38,00	38,56
SiO ₂	43,71	44,60	-	43,42	44,05	43,49	64,10	62,90	-	70,12	69,85	70,03	60,85	60,40	59,65	35,13	34,70	46,66	61,15	60,90	60,35	50,78	49,95	49,77
P ₂ O ₅	0,04	0,04	-	0,04	0,05	0,32	0,03	0,05	-	0,02	0,03	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,02	<0,01	0,81	0,77	0,92	<0,01	<0,01	<0,01
K ₂ O	0,04	0,04	-	0,05	0,04	0,02	0,44	0,54	-	0,08	0,11	0,07	0,15	0,19	0,19	0,14	0,13	0,14	0,68	0,78	0,87	<0,01	<0,01	<0,01
CaO	0,03	0,02	-	0,02	0,04	0,03	1,55	1,74	-	1,52	1,66	1,73	2,79	2,82	3,15	22,72	23,40	14,01	1,74	1,92	1,89	0,04	0,01	0,05
TiO ₂	1,65	1,48	-	2,30	2,13	1,91	0,12	0,13	-	0,24	0,25	0,26	0,24	0,24	0,25	0,04	0,04	0,04	0,47	0,51	0,48	0,01	0,04	0,03
MnO	0,01	<0,01	-	0,01	<0,01	-	0,01	0,01	-	0,01	0,01	-	0,09	0,10	-	0,01	0,01	-	0,03	0,04	-	<0,01	<0,01	-
Fe ₂ O ₃ ***	0,28	0,25	-	1,22	1,16	1,15	4,18	3,82	-	0,96	1,01	1,20	1,70	1,50	1,77	0,30	0,27	0,33	3,46	3,44	3,74	0,03	0,03	0,12
BaO	0,0066	-	-	0,0119	-	-	0,0253	-	-	0,0073	-	-	0,0449	-	-	0,0071	-	-	0,0141	-	-	-	0,0066	-

XRF: dati ottenuti nel presente lavoro mediante analisi in fluorescenza X
lett.°: dati ricavati dalla letteratura (p. 128 del manuale di Van Olphen & Fripiat, 1979); quando sono disponibili due analisi per campione viene riportato il dato analitico medio.
lett.°°: dati ricavati dalla letteratura (Mermut & Cano, 2001).
*P.C.: perdita alla calcinazione a 900°C, determinata su campioni preventivamente scaldati a 110°C.
**Li₂O: concentrazione di Li₂O derivata dalla letteratura (p. 128 del manuale di Van Olphen & Fripiat, 1979).
***Fe₂O₃: ferro totale espresso come Fe₂O₃.

Tab. 3 - Contenuto di Bao (% in peso) nei campioni scambiati mediante soluzioni di BaCl₂·2H₂O a diversa concentrazione (0,2 N, 0,3N e 0,5 N) (x = scarto rispetto al contenuto medio o deviazione standard).

Camp.	0,2 N	0,3 N	0,5 N	Cont. Medio	x
KGa-1	°0,21	-	-	0,21	-
KGa-2	°0,32	-	-	0,32	-
SWy-1	°6,51 A °6,16 B	°6,37 -	°6,21 -	6,31	± 0,14**
STx-1	°6,52 A °6,38 B	°6,27 -	- -	6,39	± 0,09**
SAz-1	°9,42 A °9,71 B	- -	- -	9,57	± 0,13*
SHCa-1	°4,46	°4,21	-	4,30	± 0,13*
PFl-1	°1,42 A °1,40 B	°1,38 -	- -	1,40	± 0,02**
Syn-1	°4,07 A °°4,22 B	- -	- -	4,15	± 0,07*
Quarzo	°°0,0007	-	°°0,0015	0,0011	-

A: primo preparato; B: secondo preparato; °: campione non macinato; °°: campione macinato; *: scarto rispetto al valore medio; **: deviazione standard.

valori di C.S.C. per questo standard, mentre le compilazioni più vecchie (Van Olphen & Fripiat, 1979, pag. 198) riportano un ampio intervallo di valori di C.S.C. (67-161 meq/100 g), senza proporre un valore medio. Van Olphen & Fripiat (1979) osservano che il valore più basso è stato ottenuto con un metodo che utilizza il Ba come catione di scambio e successivamente sposta quest'ultimo tramite magnesio solfato; gli autori riten-

gono che questo dato sia senz'altro il più attendibile, in quanto il Ba presumibilmente rimuove l'ammonio scambiabile della smectite, ma non sostituisce quello presente nell'interstrato della mica. I valori più alti di C.S.C. sono stati invece ottenuti con metodi che utilizzano l'ammonio come catione di scambio e che poi dosano l'ammonio presente nell'argilla o con il metodo Kjeldahl (che presuppone una digestione che porta

Tab. 4 - Valori della capacità di scambio cationico (meq/100 g) determinati in spettrometria di fluorescenza X confrontati con quelli riportati in letteratura (Van Olphen & Fripiat, 1979; Meier & Kahr, 1999; Borden & Giese, 2001) o determinati per via chimica^p.

Camp.	XRF	A	B	C	D
KGa-1	2,7	2,0	-	-	-
KGa-2	4,2	3,3	3,7	-	-
SWy-1	82,3 ± 1,8**	76,4	-	-	-
STx-1	83,3 ± 1,2**	84,4	89	-	-
SAz-1	124,8 ± 1,7*	120	123	122	-
SHCa-1	56,1 ± 1,7*	43,9	66	-	51,8
PFl-1	18,3 ± 0,3**	19,5	-	-	-
Syn-1	54,1 ± 0,9*	(67-161) ^o	-	-	54,3

XRF: dati ottenuti nel presente lavoro mediante analisi in fluorescenza X, riferiti al campione essiccato a 110° per 2 ore.

A: dati ricavati dalla letteratura (Van Olphen & Fripiat, 1979), mediati su tre determinazioni diverse, eseguite con metodologie differenti; i valori sono riferiti al campione essiccato a 140°C per 2 ore.

B: dati ricavati dalla letteratura (Borden & Giese, 2001), riferiti al campione essiccato all'aria, senza riscaldamento.

C: dati ricavati dalla letteratura (Meier & Kahr, 1999), riferiti al campione essiccato a 105°C per una notte.

D: dati determinati nel presente lavoro per via chimica (vedi testo), riferiti al campione essiccato a 110°C per 2 ore.

*: scarto rispetto al valore medio; **: deviazione standard; °: intervallo di valori (vedi testo).

Tab. 5 - Contenuti degli elementi suscettibili di scambio nei campioni naturali e nei campioni trattati con Ba^{2+} e loro differenze. I contenuti degli elementi sono espressi sia in % in peso degli ossidi che in meq/100 g. I dati raccolti nel presente lavoro (caratteri normali) sono confrontati con quelli riportati da Van Olphen & Fripiat (1979) (grassetto).

Camp.	Na_2O			MgO			K_2O			CaO			$\Sigma (\Delta)$
	Camp. nat. %	Camp. sc. %	Δ meq/100 g	Camp. nat. %	Camp. sc. %	Δ meq/100 g	Camp. nat. %	Camp. sc. %	Δ meq/100 g	Camp. nat. %	Camp. sc. %	Δ meq/100 g	
KGa-1	0,01	0,01	tr	0,03	0,03	tr	0,04	0,03	tr	0,03	0,02	tr	tr
KGa-2	0,01	0,01	tr	0,05	0,03	0,02	0,05	0,04	tr	0,02	0,02	tr	1,0
SWy-1	1,61	0,36 $\pm 0,03^*$	1,25	3,20	2,59 $\pm 0,11^*$	0,61	0,44	0,43 $\pm 0,02^*$	tr	1,55	0,42 $\pm 0,02^*$	1,13	40,3 53,7
STX-1	0,31	0,15 $\pm 0,02^*$	0,16	3,95	3,27 $\pm 0,09^*$	0,68	0,08	0,08	tr	1,52	0,17 $\pm 0,02^*$	1,35	48,2 54,5
SAz-1	0,08	0,09 $\pm 0,01^*$	tr	6,75	6,06 $\pm 0,13^*$	0,69	0,15	0,14 $\pm 0,01^*$	tr	2,79	0,26 $\pm 0,03^*$	2,53	90,4 -
SHCa-1	1,38	0,16	1,22	16,68	16,35	0,33	0,14	0,13	tr	22,72	19,66	3,06	109,3 95,8
PFI-1	0,10	0,10	tr	11,16	10,29 $\pm 0,15^*$	0,87	0,68	0,60 $\pm 0,02^*$	0,08	1,74	1,15	0,59	21,1 14,0
Syn-1	0,36	0,35 $\pm 0,03^*$	tr	0,18	0,17 $\pm 0,02^*$	tr	<0,01	<0,01	tr	0,04	0,03	tr	tr

Camp. nat.: campione naturale; Camp. sc.: campione scambiato con Ba^{2+} ; Δ : differenza fra contenuto nel campione naturale e contenuto nel campione scambiato con Ba^{2+} ; -: Δ non determinato; tr: Δ compreso entro $\pm 0,01$; *; scarto rispetto al valor medio.

alla distruzione completa della struttura dell'argilla, con liberazione di tutto l'ammonio presente) o con il metodo di Busenberg & Clemency (1973) che trasforma l'ammonio in ammoniaca, determinando poi quest'ultima tramite un apposito elettrodo selettivo. Se il primo metodo è senz'altro il più aggressivo e porta ad una determinazione dell'ammonio totale presente nell'argilla (valori di C.S.C. fino a 161 meq/100 g), anche il secondo è abbastanza aggressivo, dato che presuppone il trattamento dell'argilla scambiata con NH_4^+ con una soluzione 10M di NaOH, la quale "sposta quantitativamente tutto l' NH_4^+ accessibile, trasformandolo in NH_3 " (Busenberg & Clemency, 1973); è molto probabile che anche questo metodo estragga parte dell'ammonio presente nella mica, producendo un valore della C.S.C. sempre marcatamente più alto (116 meq/100g) di quello ottenuto attraverso lo scambio con bario.

Per i due campioni sopra citati (SHCa-1 e Syn-1), che presentano valori di C.S.C. determinati in spettrometria di fluorescenza X più distanti da quelli riportati in letteratura, è stata effettuata, in questo lavoro, anche una determinazione della C.S.C. per via chimica. Tale determinazione, eseguita presso il Laboratorio di Chimica Agraria dell'Università di Pisa, ha applicato il metodo classico consigliato dalla *Soil Science Society of America* (Sumner & Miller, 1996). L'argilla è stata prima convertita nella forma di bario mediante una soluzione di $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; il bario è stato poi integralmente spostato per trattamento con una soluzione titolata di solfato di magnesio, sulla quale è stato successivamente titolato, attraverso complessometria/colorimetria, il magnesio rimasto in soluzione. I valori di C.S.C. ottenuti con questo metodo sono riportati nella colonna D di Tabella 4; essi appaiono in buon accordo con quelli ottenuti mediante la procedura proposta nel presente lavoro.

La Tabella 5 riporta infine i contenuti degli elementi suscettibili di scambio (Na, Mg, K, e Ca) nei campioni naturali e in quelli trattati con Ba^{2+} e i valori delle differenze fra di essi espressi sia come % in peso che come meq/100 g. Questi valori rappresentano la somma delle quantità degli elementi spostati dal bario nella reazione di scambio e delle loro quantità presenti come sali solubili. Essi sono confrontati con i corrispondenti valori riportati da Van Olphen & Fripiat (1979), determinati direttamente sulla soluzione ottenuta in seguito al trattamento con acetato di ammonio. L'esame della tabella mostra che fra i dati del presente lavoro e quelli di letteratura vi è, in molti casi, un accordo abbastanza soddisfacente, ma anche alcune discrepanze, particolarmente marcate soprattutto nel caso del magnesio, elemento soggetto agli errori maggiori nella metodica di analisi in fluorescenza X proposta da Franzini *et al.* (1975). Si nota inoltre che in tutti i campioni, eccetto il campione STx-1, la somma dei contenuti di cationi analizzati (Tab. 5, ultima colonna) supera ampiamente il valore della capacità di scambio cationico (Tab. 4); ciò significa che tali campioni contengono quantità significative di sali solubili.

I dati di Tabella 5 ci consentono inoltre di effettuare una valutazione della riproducibilità della preparazione dei campioni scambiati, sulla base dei valori degli scar-

ti, rispetto al valore medio, osservati sui campioni preparati in doppio (quelli trattati con la soluzione 0,2 N di $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Per tali campioni gli scarti sono circa 2-3 volte superiori, a parità di concentrazione dei componenti cui si riferiscono, rispetto a quelli che normalmente si osservano nella preparazione ripetuta di pastiche di polvere naturale, cioè non scambiata con Ba^{2+} (Leoni *et al.*, 2004). Ciò suggerisce che una fonte significativa di errore deriva dalla procedura di preparazione dei campioni scambiati, che comporta operazioni di lavaggio e recupero della polvere assai delicate.

CONCLUSIONI

I dati sperimentali raccolti indicano che la metodica proposta, basata sull'analisi in fluorescenza X di campioni di polvere, costituisce una tecnica alternativa, rapida ed accurata, di determinazione della Capacità di Scambio Cationico nei campioni di argille. Essa comporta l'analisi completa del campione naturale e la determinazione dei principali elementi alcalini ed alcalino-terrosi nel campione scambiato con Ba^{2+} (incluso quest'ultimo). L'adozione di questo elemento chimico come ione compensatore è senz'altro consigliabile rispetto a quella di altri cationi spesso utilizzati per la determinazione della proprietà, come Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ o Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , sia per la sua elevata forza di scambio che per il suo considerevole peso atomico, che garantisce una buona sensibilità nella misura della C.S.C.; esso presenta inoltre il vantaggio di essere contenuto in quantità normalmente trascurabili nei campioni naturali.

La metodica descritta consente inoltre di determinare con sufficiente accuratezza le concentrazioni dei più importanti cationi suscettibili di scambio, e cioè Na^+ , Mg^{2+} , K^+ e Ca^{2+} , sui campioni naturali e su quelli scambiati con Ba^{2+} . Le differenze tra le concentrazioni misurate sui primi e quelle misurate sui secondi forniscono le quantità totali di cationi alcalini ed alcalino-terrosi presenti nelle posizioni di scambio e contenuti nei sali solubili associati al campione naturale.

Rispetto ad altre tecniche analitiche applicate nella determinazione della C.S.C., l'analisi in fluorescenza X richiede, tuttavia, l'impiego di una strumentazione che ha costi di acquisto e di gestione piuttosto alti. La sua applicazione alla determinazione della C.S.C., come è illustrata nel presente lavoro, è quindi particolarmente vantaggiosa ed immediatamente realizzabile solo in quei centri di ricerca che già posseggono una buona strumentazione per l'analisi routinaria di minerali e rocce in fluorescenza di raggi X.

BIBLIOGRAFIA

- Beeltem W.A., Janzer V.J., Wahlberg J.S., 1962. Use of cesium-137 in the determination of cation exchange capacity. *Geol. Surv. Bull.* 1140-B.
- Borden D., Giese R.F., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays Clay Miner.* 49: 444-445.
- Busenberg E., Clemency C.V., 1973. Determination of the cation exchange capacity of clays and soils using an ammonia electrode. *Clays Clay Miner.* 21: 213-217.

- Chipera S.J., Bish D.L., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: powder x-ray diffraction analyses. *Clays Clay Miner.* 49: 398-409.
- Churchman G.J., Slade P.G., Self P.G., Janik L.J., 1994. Nature of interstratified kaolin-smectites in some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.* 32: 805-822.
- Costanzo P.M., Guggenheim S., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: preface. *Clays Clay Miner.* 49: 371.
- Foth H.D., Ellis B.G., 1996. Soil fertility. Lewis Publishers, Boca Raton-Tokyo, 290 pp.
- Francis C.W., Grigal D.F., 1971. A rapid and simple procedure using Sr-85 for determining cation exchange capacities of soils and clays. *Soil Sci.* 112: 17-21.
- Franzini M., Leoni L., 1972. A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis of rock samples. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A* 79: 7-22.
- Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1972. A simple method to evaluate the matrix effects in X-ray fluorescence analysis. *X-Ray Spectrom.* 1: 151-154.
- Franzini M., Leoni L., Saitta M., 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.* 31: 365-378.
- Gast R.G., 1977. Surface and colloid chemistry. In: Dixon J.B., Weed S.B., Kittrick J.A., Milford M.H., White J.L. (eds.), Minerals in soil environments. Soil Science Society of America, Madison, pp. 27-73.
- Govindaraju K., 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards Newsletter* 18 (Special Issue), 158 pp.
- Hinckley D.N., Bates T.F., 1960. An x-ray fluorescent method for the determination of small amounts of montmorillonite in kaolin clays. *Am. Mineral.* 45: 879-885.
- Hinckley D.N., 1962. An x-ray spectrographic method for measuring base exchange capacity. *Am. Mineral.* 47: 993-996.
- Leoni L., Saitta M., 1976. X-ray fluorescence analysis of 29 trace elements in rock and mineral standards. *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.* 32: 497-510.
- Leoni L., Menichini M., Saitta M., 2004. Ricalibrazione di una metodologia in fluorescenza X per l'analisi di minerali e rocce su campioni di polvere. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat., Mem., Ser. A* 109: in stampa.
- Ma C., Eggleton R.A., 1999. Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 47: 174-180.
- Meier L.P., Kahr G., 1999. Determination of the Cation Exchange Capacity of clay minerals based on the Complexes of the Copper (II) ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner.* 47: 386-388.
- Mermut A.R., Cano A.F., 2001. Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: chemical analyses of major elements. *Clays Clay Miner.* 49: 381-386.
- Norrish K., Hutton J.T., 1969. An accurate X-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33: 431-453.
- Ross D., 1995. Recommended methods for determining soil cation exchange capacity. In: Sims J.T., Wolf A. (eds.), Recommended soil testing procedures for the Northeastern United States. (2nd ed.). Northeast Coordinating Committee on Soil Testing (NEC-67), pp. 62-70.
- Sequi P., 1993. Chimica del suolo. Patron Editore, Bologna, 608 pp.
- Sumner M.E., Miller W.P., 1996. Cation exchange capacity and exchange coefficients. In: Sparks D.L. (ed.), Methods of soil analysis. Part 2: Chemical properties. (3rd ed.). A.S.A., S.S.S.A., C.S.S.A, Madison, WI.
- Van Olphen H., Fripiat J.J. (eds.), 1979. Data handbook for clay minerals and other non-metallic minerals. Pergamon Press, Oxford, 346 pp.
- Violante P., 1996. Chimica del suolo e nutrizione delle piante. Edagricole - Edizioni Agricole della Calderini S.r.l., Bologna, 376 pp.

(ms. pres. il 1 settembre 2004; ult. bozze il 28 settembre 2004)

