

INDICE

Premessa	pag.	316
Definizione di argilla	»	316
Classificazione dei componenti delle argille	»	319
Struttura cristallina dei sialliti	»	325
<i>Sialliti a due strati</i>	»	325
<i>Gruppo della caolinite</i>	»	326
<i>Gruppo della halloysite</i>	»	327
<i>Sialliti a tre strati</i>	»	327
<i>Minerali a strati misti</i>	»	332
Reazioni fra minerali argillosi e composti organici	»	334
<i>Considerazioni sulla struttura dei complessi organico-montmorillonitici</i>	»	336
<i>Tecnica analitica basata sulle reazioni organico-argillose</i>	»	338
Scambio anionico	»	339

UGO VENTRIGLIA

SULLA MINERALOGIA DELLE ARGILLE

Premessa.

Al colloquio internazionale sulle argille che si è tenuto a Parigi in occasione del III Congresso di Cristallografia sono stati presentati numerosi lavori e sono state fatte alcune conferenze generali che hanno messo a punto lo stato delle conoscenze sui materiali argillosi.

Mentre nel complesso i lavori di carattere speciale (metodi di indagine, sostituzioni isomorfe, adsorbimento di ioni, reazioni con sostanze organiche ecc.) hanno portato notevoli contributi alla conoscenza delle argille, le conferenze generali hanno mostrato l'esistenza, in alcuni campi, di una notevole confusione sia di termini che di idee.

In particolare si è manifestato un disaccordo riguardo alla classifica dei costituenti le argille e dei minerali argillosi, alla struttura ed alla nomenclatura di alcuni minerali argillosi, alla natura dei minerali a "strati misti", ecc.. Ritengo perciò utile in questa sede esporre le conclusioni alle quali sono pervenuto in merito ad alcuni di questi argomenti.

Comincerò con l'esporre un tentativo di classifica dei componenti delle argille, basandomi sulle mie idee relative alla struttura dei minerali argillosi. Esporrò quindi i progressi fin'ora raggiunti nello studio dei sialliti, che all'uopo saranno definiti, con particolare riguardo ai minerali a strati misti. Tratterò delle reazioni fra minerali argillosi e composti organici, mettendo in rilievo le indicazioni che da queste possono trarsi sulla struttura dei minerali argillosi. Accennerò infine molto brevemente alle reazioni di scambio anionico.

Definizione di argilla.

Ho constatato che il maggior disaccordo che si incontra fra gli studiosi è relativo ad una classifica dei componenti delle argille.

Ciò è dovuto al fatto che spesso non si tiene conto del concetto insito nel termine generale di argilla, ma ci si riferisce a particolari tipi e quindi si considerano solo alcuni e non tutti i componenti possibili. Ritengo quindi che prima di esporre una classifica di questo genere è necessario accennare, sia pure sommariamente, alla definizione del termine argilla.

Una precisazione di tale termine risale, ad opera del Penta, già all'ormai lontano 1936 quando ancora gli studi sulla costituzione mineralogica delle argille erano, specialmente in Italia, agli inizi.

Il termine argilla è da molto tempo impiegato; in branche diverse della Scienza e della Tecnica (come geologia, petrografia, meccanica delle terre, ceramica ecc.) per indicare materiali spesso molto diversi fra loro e dei quali, a seconda dello scopo prefisso, sono prese in esame soltanto una o l'altra delle caratteristiche essenziali.

Una delle definizioni pratiche che più corrisponde al linguaggio comune ed alle diverse terminologie tecniche, è quella che indica come argilla *“ qualunque prodotto naturale a grana fine che con aggiunta di opportune quantità di acqua si presenta plastico e cioè dà luogo ad una massa deformabile sotto pressione e che conserva la forma ottenuta al cessare della pressione deformante e mantiene la coesione, anche dopo aver perduto tutta l'acqua di impasto ”*.

Una tale definizione comprende materiali che presentano forti variazioni nella composizione chimica ed origine diversissima; comprende infatti sia rocce sedimentarie marine, fluviali, lacustri e moreniche, sia rocce dovute a processi di trasformazione di rocce preesistenti ad opera dei componenti facilmente volatili dei magmi (specialmente H_2O), sia infine rocce di neoformazione, per apporto endogeno di tutto il materiale necessario alla costituzione dei componenti dell'argilla stessa.

Essa esclude però alcuni materiali che pure sono da tutti riconosciuti come “ argille ”; per es. le flint clays, in quanto queste presentano quasi tutti gli attributi delle argille, ma non ne hanno sostanzialmente la plasticità caratteristica.

A volte invece al termine di argille si dà soltanto un significato granulometrico, cioè si comprendono con esso *“ tutti i materiali naturali sciolti le cui dimensioni massime non oltrepassano determinati limiti ”*.

Per quanto riguarda tali limiti non si ha neppure un perfetto

accordo in quanto per es. nella Geologia si ha la tendenza di seguire la scala di Wentwort e di definire l'argilla come un materiale costituito di particelle più fini di 4μ , mentre nella Meccanica delle Terre si preferisce assumere per le argille il valore massimo di $1 \div 2 \mu$.

Questa definizione comprende, forse più che l'altra, una maggiore varietà di rocce, in quanto, oltre a quelle che rientrano nella definizione precedente, sono comprese tutte le "peliti in senso lato", cioè tutti i materiali sciolti con grana pelitica, come prodotti di alterazione e di trasporto, masse di materiali piroclastici a grana pelitica ecc..

Se ora di tutte le argille, che soddisfano alle due suddette definizioni e cioè che presentano finezza delle particelle, plasticità e conservabilità della forma dopo essiccazione, si esaminano i costituenti si osserva che in esse in genere esistono due differenti insiemi di componenti e cioè:

a) componenti mineralogici essenziali, minerali cioè che con la loro presenza imprimono le proprietà specifiche delle argille e pertanto sono detti "argillosi";

b) componenti, che potremo dire accessori, i quali, non inducono nelle argille le proprietà specifiche di queste.

Mentre i "minerali argillosi", sono sostanzialmente pochi, potendosi riportare a pochi tipi particolari, i materiali accessori possono essere di natura e di composizione diversa, in relazione alla origine dell'argilla alla quale appartengono.

Le argille contengono tutte una frazione di minerali "argillosi", ed una frazione di minerali non argillosi: si può infatti dire che nessuna argilla è priva di minerali non argillosi anche se la quantità di questi è a volte molto modesta (fino a meno del 5%).

D'altra parte, esistono molti materiali che sono chiamati argille pur contenendo costituenti "argillosi", per meno del 50%: in questi casi i minerali non argillosi sono in genere di dimensioni non più grandi della massima della grana argillosa, mentre il minerale argilloso è particolarmente idoneo a dare la plasticità.

Per quanto riguarda la costituzione dei minerali argillosi, dei minerali cioè nella cui struttura reticolare hanno sede le singolari proprietà che caratterizzano le argille, preciso fin da ora che essi sono dei "sialliti", cioè dei fillosilicati di alluminio idrati con a volte altri elementi quali ferro, alcali, terre alcaline ecc..

Per quanto riguarda la grandezza delle particelle dei minerali argillosi, preciso che, sebbene non vi sia un limite assoluto tra la grandezza delle loro particelle e quelle dei minerali non argillosi, un gran numero di analisi ha mostrato che vi è una generale tendenza per i " minerali argillosi " di concentrarsi in dimensioni inferiori di 2μ , mentre i minerali non argillosi di regola non sono presenti in particelle molto più piccole di 2μ . In definitiva si può concludere che il termine di " argilla " corrisponde a rocce sciolte, ma coerenti, costituite essenzialmente da uno o più minerali sialitici: queste rocce possono contenere inoltre altri elementi accessori a volte molto abbondanti, la cui natura e quantità dipende ovviamente dalla genesi della roccia stessa.

Volendo quindi parlare dei componenti delle argille, non solo è necessario considerare il tipo di minerale argilloso, la sua quantità, lo stato nel quale si trova (stato di idratazione, ioni scambiabili presenti ecc.), ma è anche indispensabile esaminare gli altri componenti che, naturalmente, con la loro presenza, influenzano anch'essi le proprietà delle argille.

Classificazione dei componenti delle argille.

Come ho detto le argille contengono come essenziali dei minerali argillosi, ma contengono anche, e spesso in quantità molto forti, altri componenti accessori, non essenziali, che, date le diverse origini possibili delle argille, possono variare moltissimo per natura e quantità.

Tali componenti accessori possono essere sia minerali non argillosi ed altri composti inorganici, sia sostanze organiche.

Per quanto riguarda i minerali, si può affermare che in una argilla si possono ritrovare tutti, anche se, in genere, quelli realmente presenti si riducono ad un numero piuttosto ristretto.

Mentre la conoscenza dei minerali argillosi di un'argilla permette di prevederne il comportamento argilloso, la conoscenza dei minerali non argillosi è utilissima per ricavare delle informazioni sia sulla genesi, sia sulle caratteristiche meccaniche e tecniche in genere dell'argilla stessa.

È necessario quindi nello studio di un'argilla tener presente la esistenza anche dei minerali non argillosi.

In genere però, a seconda lo scopo che ci si propone, non

occorre farne lo studio completo (il che richiederebbe spesso un tempo assolutamente eccessivo) ma è sufficiente determinare la natura e la quantità di soltanto qualcuno di essi. Così l'esistenza e la quantità di "minerali metalliferi" possono in taluni casi, non avere alcuna influenza sulle proprietà fisiche di un'argilla, mentre possono dare utili indicazioni sull'origine della stessa argilla. Così pure, dal punto di vista della meccanica delle terre, può interessare la quantità di frazione sabbiosa in un'argilla e non la natura dei costituenti non argillosi, e così via.

Possono esistere in un'argilla a volte in quantità sensibili composti inorganici non minerali, quali sono in genere sali solubili in acqua, come cloruri, solfati e carbonati di alcali, di terre alcaline, alluminio e ferro ecc.: la loro conoscenza è necessaria perchè spesso essi possono agire da flocculanti dell'argilla impedendo quindi la dispersione di questa, necessaria per l'analisi delle dimensioni ed il frazionamento preliminare per la diagnostica dei minerali.

Infine nelle argille possono essere presenti, e spesso lo sono, anche sensibili quantità di sostanze organiche. Queste sono di due specie e cioè 1) frammenti di legno, di foglie, di spore e resti di vegetali in genere, di dimensioni da macroscopiche a microscopiche, e più o meno carbonizzati o comunque diagenetizzati e 2) molecole organiche adsorbite dalle particelle dei minerali argillosi. Non si può trascurare di considerare la presenza di tali sostanze organiche, sia perchè il contenuto organico spesso è importante nell'influenzare le proprietà delle argille, sia perchè la conoscenza delle reazioni fra sostanza organica e minerali delle argille può portare molta luce su alcuni importanti problemi sia strutturali che geologici.

Volendo quindi classificare tutte le sostanze componenti le argille si debbono comprendere non solo i minerali, ma anche le varie altre sostanze inorganiche od organiche che possono essere presenti. Tenendo conto di quanto esposto, ho tentato una classifica dei componenti le argille in pochi gruppi, differenziabili con mezzi rapidi di indagine.

In tale classifica ho anzitutto tenuto distinto il materiale organico dall'inorganico: la determinazione quantitativa delle sostanze organiche è facile in quanto si ottiene semplicemente per differenza tra la perdita totale al fuoco e la perdita di acqua, zolfo ed altre

sostanze volatili inorganiche. La determinazione qualitativa è molto più difficoltosa. Infatti, a volte le particelle isolate sono relativamente grandi e possono essere identificate ad occhio o al microscopio e la tecnica di diffrazione dei raggi X permette la determinazione delle molecole organiche adsorbite: invece allo stato attuale della tecnica, non è praticamente possibile la identificazione dei componenti organici presenti sia isolati che adsorbiti, quando essi sono in piccole quantità o hanno dimensioni piccolissime. Tuttavia in genere non è richiesta la determinazione specifica dei componenti organici nello studio di un'argilla, benchè questa potrebbe fornire utili informazioni sulle proprietà del materiale argilloso e sui suoi rapporti con la sostanza organica.

Le sostanze inorganiche, a loro volta, vengono suddivise in minerali insolubili e sali solubili in acqua: la determinazione qualitativa e quantitativa delle sostanze solubili è semplice ed i risultati ottenuti sono utili tra l'altro per stabilire l'ulteriore trattamento cui sottoporre le argille per lo studio della loro composizione mineralogica e granulometrica.

I minerali vengono suddivisi in due gruppi: a) minerali silicei e silicatici; b) gli altri minerali.

Con questa suddivisione si separa dai silicati e dalla silice libera la maggior parte dei minerali non essenziali ma spesso presenti e la cui determinazione qualitativa e quantitativa, non sempre necessaria si può effettuare più o meno rapidamente con metodi specifici di analisi. Nell'ambito di questi minerali a seconda delle necessità possono farsi ulteriori suddivisioni in carbonati, ossidi (meno silice), fosfati, solfuri metalliferi ecc.. Ho ritenuto utile riunire le diverse forme della silice con i silicati piuttosto che con gli altri ossidi in vista soprattutto dei metodi di analisi comunemente adottati, ma anche del legame chimico, strutturale e soprattutto genetico esistente fra le diverse forme di silice e molti (se non tutti) i silicati.

Tuttavia successivamente è opportuno separare la silice dai silicati. Ciò è abbastanza facile se le dimensioni delle particelle non sono estremamente piccole, ma può presentare difficoltà notevoli al diminuire delle dimensioni delle particelle a causa della variazione della solubilità della silice e dei silicati nei vari reagenti.

I silicati debbono poi distinguersi in amorfi e cristallini: tale suddivisione è necessaria in quanto ancora si ammette l'esistenza

di allofane e la non cristallinità della hisingerite e di pochi altri silicati.

I silicati cristallini vengono poi ulteriormente suddivisi in due gruppi. Nel primo si comprendono tutti i silicati esclusi quelli con struttura a strati cioè i fillosilicati; nel secondo soltanto questi ultimi. Questa suddivisione tiene conto del fatto che i minerali argillosi ricadono soltanto nel gruppo — più ampio — dei fillosilicati nel quale rientrano insieme a minerali non argillosi. La separazione dei due gruppi viene notevolmente semplificata dal fatto che i silicati a struttura non piana si presentano, per lo più, in dimensioni sufficientemente elevate, perchè di essi possa eseguirsi la determinazione ottica o röntgenografica. D'altra parte, la opportunità di riunirli insieme, sebbene siano strutturalmente diversi, scaturisce dal fatto, già ricordato, che spesso non occorre determinarne la natura. Nell'ambito del gruppo tuttavia possono prevedersi ulteriori più dettagliate suddivisioni.

E' necessario mettere in evidenza che attualmente nelle classifiche dei minerali nelle argille alcuni autori preferiscono suddividere i relativi silicati in due gruppi, il primo dei quali comprende neso-soro e tectosilicati, mentre l'altro comprende ino- e fillosilicati. Nell'ambito del secondo gruppo poi distinguono gli ino- dai fillosilicati.

Questa tendenza è dovuta al fatto che tali autori ammettono l'esistenza anche di minerali argillosi (attapulgitte, sepiolite e paligorskite) anche fra gli inosilicati.

A questo proposito, ritengo opportuno precisare quanto segue.

Relativamente alla struttura della attapulgitte e della sepiolite non si hanno ancora conoscenze sufficientemente esatte. Secondo l'ultimo lavoro sulla sepiolite ⁽¹⁾, la struttura di questo minerale sarebbe riportabile a quella della attapulgitte, ma esisterebbero ancora notevoli incertezze sia per quanto riguarda il suo gruppo spaziale, sia per quanto riguarda la posizione degli ioni magnesio.

Per l'attapulgitte e gli altri minerali di questo gruppo i diversi autori non sono d'accordo rispetto alla struttura: infatti, mentre Strunz li riguarda come inosilicati del gruppo del crisotilo e Longchambon come inosilicati tipo orneblenda, De Lapparent li considera come fillosilicati tipo micaceo.

(1) Presentato quest'anno da Nagy e Bradley, al Colloquio Internazionale delle Argille a Parigi.

Riferendosi alla struttura dell'attapulgitite proposta da Bradley e che è quella comunemente accettata e secondo la quale " *l'attapulgitite consiste di catene doppie di silice che si sviluppano parallelamente all'asse c, legate insieme per mezzo di ossigeni e con gli apici dei tetraedri da banda opposta nelle catene successive* „ si deve concludere che da un punto di vista strutturale una tale disposizione è da ascrivere ai fillosilicati e non agli inosilicati. Si tratta in realtà di silicati caratterizzati da una successione di maglie a sviluppo piano di tetraedri $[\text{SiO}_4]$; la posizione del quarto vertice dei tetraedri $[\text{SiO}_4]$ di questi piani non è sufficiente per considerare tali piani composti di catene isolate; le catene, infatti, sono fra di loro legate per mezzo di ioni ossigeno e non per mezzo di ioni metallici.

Anche il fatto che questi minerali hanno uno sviluppo fibroso dovuto, secondo la struttura ammessa, alla posizione degli ioni Mg e Al con coordinazione ottaedrica, non è elemento sufficiente per attribuire questi minerali agli inosilicati.

In conclusione si può affermare che le strutture reticolari della sepiolite, attapulgitite, paligorskite ecc. non sono ancora ben determinate, ma che, stando a quanto si ammette comunemente, questi minerali debbono essere considerati dei fillosilicati.

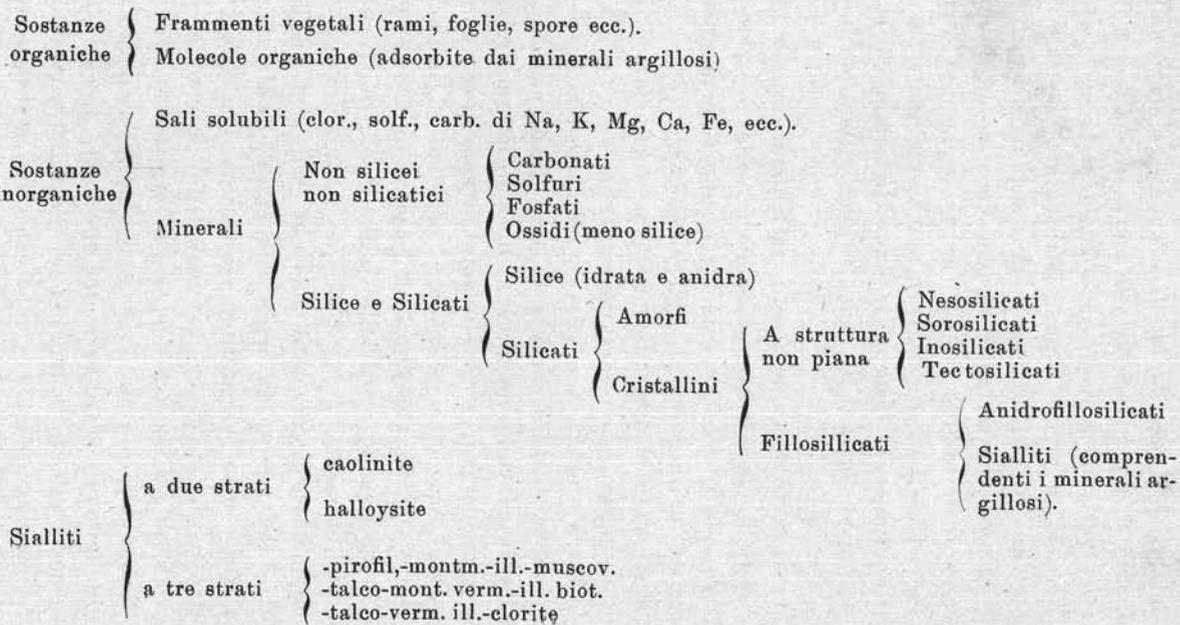
I fillosilicati vengono poi, a loro volta, suddivisi a seconda che contengano o non gruppi o piani ottaedrici con centri di coordinazione Mg, Al e con ossigeno e ossidrilico, a seconda cioè, che contengano o non un discreto quantitativo di acqua: i fillosilicati si suddividono perciò, in idrofillosilicati detti comunemente sialliti e in anidrofillosilicati.

E' da mettere in evidenza che nel gruppo dei fillosialliti rientrano oltre tutti i minerali argillosi anche molti altri minerali quali miche, cloriti, talco, pirofillite, serpentina, ecc. che non sono da considerare argillosi. Ne si ritiene utile prevedere un'ulteriore suddivisione fra sialliti argillosi e non argillosi.

Ciò è una logica conseguenza di quanto ammetto sulla costituzione dei minerali argillosi e cioè che molti di essi sono dei termini intermedi delle serie talco-mica, pirofillite-mica, e clorite-talco.

Una classifica naturale e organica deve distinguere un gruppo omogeneo nel quale rientrano tutti i minerali argillosi dagli altri gruppi, ma non può fare una netta separazione fra minerali appartenenti sostanzialmente ad una stessa serie omogenea, anche

COMPONENTI DELLE ARGILLE



se alcuni hanno caratteristiche per cui debbono considerarsi argillosi ed altri non.

Per spiegare meglio quanto sopra, è opportuno che mi soffermi a parlare alquanto della struttura dei minerali argillosi, mettendo in vista i progressi che in questi ultimi anni si sono compiuti.

Struttura cristallina dei sialliti.

Gli idrofillosilicati o sialliti, dal punto di vista strutturale possono essere a *due strati*; cioè con motivo strutturale costituito di uno strato tetraedrico e di uno strato ottaedrico e a *tre strati* cioè con motivo strutturale costituito di due strati tetraedrici e di uno strato centrale ottaedrico.

Esamino separatamente questi due gruppi.

A — *Sialliti a due strati.*

Per questi minerali esiste un notevole disaccordo nelle opinioni dei vari studiosi. Così nella conferenza generale sulla classifica al Colloquio Internazionale sulle argille del 1954 è stato proposto di suddividere queste sialliti in due sottogruppi a seconda che lo strato ottaedrico è di- o triottaedrico; nel primo sottogruppo verrebbero riuniti i minerali argillosi del gruppo della caolinite e della halloysite, nel secondo verrebbero riunite alcune serpentine (antigorite-crisotilo) e alcune cloriti (amesite-jenkisite ecc.). Ora, sebbene le cloriti e le serpentine abbiano gli strati tetraedrici in numero uguale a quelli ottaedrici, il loro motivo strutturale non è una successione di uno strato ottaedrico e di uno tetraedrico come nella caolinite; si ha invece una successione di un complesso a tre strati e di uno strato ottaedrico: le serpentine e le cloriti non debbono pertanto essere riportate al tipo a due strati. Una suddivisione dei fillosialliti a due strati in di- e triottaedrici non è pertanto nè lecita nè necessaria. Potrebbe farsi soltanto se si constataste in natura la presenza di minerali rispondenti alla formula $R''_6 [(OH)_8 Si_4 O_{10}]$ con $R = Mg, Fe'', Mn''$ ecc. e aventi struttura geometricamente simile (controllabile mediante per es. lo spettro delle polveri) a quella della caolinite. Ma tali minerali non sono noti in natura; inoltre dalle sintesi finora eseguite risulterebbe che nelle condizioni di formazione dei minerali argillosi, da miscele di MgO, SiO_2, Al_2O_3 e H_2O in varie proporzioni si forma caolinite e montmorillonite, ma mai minerali con la struttura della

caolinite con il Mg al centro degli ottaedri. Si deve pertanto ritenere che i sialliti del tipo a due strati (1:1) sono soltanto diottaedrici e comprendono soltanto i minerali argillosi del gruppo della caolinite e della halloysite.

Gruppo della caolinite. - Ben nota è la struttura dei minerali del gruppo della caolinite e pertanto ritengo superfluo soffermarmi sulla sua descrizione. Credo tuttavia opportuno precisare quanto segue:

1) I minerali con rapporto $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ inferiore a 2 possiedono ancora la struttura della caolinite e la deficienza, d'altronde molto limitata, di Si si spiega con una parziale sostituzione di Si con Al; pertanto oggi nei testi più aggiornati si consiglia, come già proposi nel '45, di non fare una distinzione fra folerite e caolinite e di abbandonare il termine di folerite.

2) L'anauxite si distingue dalla caolinite per il fatto che alcune posizioni di Al non sono occupate, e di conseguenza alcuni OH sono sostituiti da H_2O .

A proposito della anauxite non sembra accettabile l'idea di Hendricks che l'eccesso di silice sia dovuto ad una interlaminazione di strati di caolinite con delle unità strutturali costituite da un doppio strato di piani tetraedrici di silicio.

L'ipotesi, infatti, della esistenza di particolari entità strutturali (piani tetraedrici doppi di silicio) non trova appoggio nella esperienza e non è stata accertata in alcun composto di silicio e neppure in alcune delle varie forme di silice libera.

Non è di sufficiente sostegno a questa interpretazione il fatto che l'ipotetica presenza di tali interlaminazioni non apporterebbe variazioni nè röntgenografiche nè ottiche.

Ritengo invece attendibile l'idea su espressa che l'anauxite sia una caolinite povera in alluminio, nella quale cioè alcune posizioni di alluminio non sono occupate e per ogni Al mancante tre OH sono sostituiti con altrettante molecole d'acqua.

Tale interpretazione non introduce nuove ipotetiche entità strutturali, è logica da un punto di vista stereochimico, non è in contrasto con la densità della anauxite e rende conto del comportamento dell'acqua.

Secondo tale idea, le caratteristiche particolari della anauxite deriverebbero da un disordine e più precisamente, da una non perfetta cristallizzazione della anauxite rispetto alla caolinite. Ne

deriva quindi che anche il termine di anauxite potrebbe, forse, essere abbandonato o tutto al più inteso ad indicare "caolinita povere di alluminio".

Gruppo della halloysite. - Per quanto riguarda la halloysite, ancora non si conosce la sua struttura cristallina. Gli studiosi non accettano nè la struttura di Mehmel nè quelle più recentemente proposte da Edelman e Faveje, da Stout, ecc..

L'idea che attualmente trova maggior consenso, e che è dovuta ad Hendricks, è che nella halloysite l'unità strutturale è identica a quella della caolinita; le singole unità (uno strato tetraedrico ed uno ottaedrico) sarebbero però disposte senza ordine nelle direzioni *a* e *b* e sarebbero separate da strati di una molecola di acqua; strati questi ultimi che, a loro volta, sarebbero collegati alle prime mediante legami di idrogeno.

Secondo questa interpretazione resterebbe ancora però da spiegare la natura "tubolare" della halloysite, messa in vista dalle fotografie al microscopio elettronico.

E' da segnalare che nel campo della nomenclatura, ove finora, per quanto riguarda la halloysite, ha regnato una notevole confusione, vi è la tendenza a giungere ad una chiarificazione.

In un primo tempo infatti, seguendo Mehmel, si è chiamato "halloysite" il minerale completamente idratato e methalloysite il minerale parzialmente idratato. Successivamente, nel 1943, Alexander suggerì di chiamare halloysite la forma parzialmente idratata e endellite la forma completamente idratata. Ora in seguito alle discussioni fatte al Congresso della Soil Science ad Amsterdam nel 1950 sembra si sia orientati ad usare il solo termine di halloysite con l'aggiunta, quando necessario, dei termini "idratata", "semi idratata", halloysite 7Å, 10Å ecc..

B — Sialliti a tre strati.

In questo gruppo vengono da me riuniti tutti i sialliti che hanno un complesso strutturale costituito di due piani tetraedrici e di uno centrale ottaedrico, vengono riuniti insieme, cioè, sia i minerali con struttura tipo talco o pirofillite con i complessi di tre strati separati l'uno dall'altro, sia i minerali tipo mica, nei quali i suddetti complessi sono uniti tramite grossi cationi (K ecc.) che costituiscono dei piani di grossi cationi intercalati tra i suddetti

complessi, sia infine i minerali tipo clorite nei quali i complessi di tre strati sono intercalati regolarmente con strati di altro tipo.

Questo modo di procedere non è in accordo con quanto di solito viene fatto dai diversi studiosi, ma esso è una conseguenza, del fatto che io considero questi tre gruppi non completamente chiusi e isolati, ma all'incontro, sconfinanti gli uni negli altri.

In questo gruppo vengono riuniti oltre i minerali non "argillosi", ricordati (talco, pirofillite, miche, clorite ecc.), anche dei minerali "argillosi", quali la montmorillonite ed i minerali del suo gruppo, le varie illiti ed almeno una parte delle vermiculiti. Esiste cioè una intima relazione strutturale tra questi minerali, argillosi o non, nonostante le notevoli differenze nel loro comportamento fisico e chimico-fisico.

Questa opinione che io vado sostenendo da molti anni si sta ormai diffondendo sempre più e ciò perchè, mentre non sono emersi elementi contrastanti, essa ha permesso di spiegare molti particolari comportamenti, altrimenti non del tutto comprensibili.

Riassumo pertanto le conclusioni alle quali sono pervenuto relativamente alla struttura dei minerali argillosi che rientrano in questo gruppo ed alle relazioni con i minerali non argillosi dello stesso gruppo.

Quanto ai minerali del gruppo della montmorillonite, l'ipotesi di Hofmann e altri, di Marshall e Hendricks, non rende conto di tutte le proprietà di questi minerali e soprattutto della loro capacità di adsorbimento, del loro potere di scambio basi e delle reazioni con le sostanze organiche.

Lo studio del comportamento rigonfiante di alcune argille plioceniche italiane costituite prevalentemente da minerale tipo micaceo, e certamente non montmorillonitico, mi indusse ad ammettere, sia pure come ipotesi preliminare, che la struttura delle montmorilloniti possa considerarsi, più che pirofillitica, micacea. E ciò nel senso che le montmorilloniti sarebbero costituite, oltre che da strati pirofillitici, anche da pochi grossi cationi monovalenti e bivalenti (ioni alcalini o alcalino-terrosi); tali cationi compenserebbero la deficienza di carica nata, come nelle miche, per effetto della sostituzione dell'Al al Si nella coordinazione tetraedrica. Come esistono miche costituite da strati pirofillitici (diottaedriche) e miche costituite da strati talcosi (triottaedriche), così è possibile la esistenza di montmorilloniti diottaedriche e di

montmorilloniti triottaedriche e sebbene, come nelle miche, prevalga l'uno o l'altro dei due tipi, è possibile una parziale sostituzione di Al con Mg nei piani idrargillitici degli strati pirofillitici e quella di Mg come Al nei piani brucitici degli strati talcosi. Si spiegano così le differenze riscontrate nelle caratteristiche fisiche tra la montmorillonite e la pirofillite (o talco) da una parte, e la mica dall'altra.

Infatti, nella pirofillite (o nel talco) i singoli strati hanno un orientamento periodico fisso e nelle miche gli stessi strati sono collegati, mediante grossi ioni i quali, per la coordinazione che assumono, impongono una disposizione ordinata agli strati successivi. Nel caso della montmorillonite (minor quantità di Al a coordinazione tetraedrica) i legami fra strati successivi dovuti a K, Na, Ca ecc. sono in numero inferiore a quelli della mica e perciò i relativi strati tendono a rimanere staccati gli uni dagli altri.

I singoli ioni K, Na, Ca, ecc. assumono allora una coordinazione asimmetrica e possono intervenire anche in numero maggiore di quello stechiometrico. I singoli strati risultano allora carichi positivamente e fissano ioni OH i quali completano la coordinazione dei grossi cationi.

E' da osservare a questo punto che, sebbene nelle miche i singoli strati pirofillitici o talcosi siano fra loro collegati da grossi cationi, sulla superficie delle singole lamelle si verifica qualcosa di analogo a quello che si verifica tra strato e strato nella montmorillonite. E' spiegabile allora che gruppi di lamelle micacee giustapposte fra di loro siano capaci di adsorbire l'acqua e di rigonfiare; il fenomeno sarà molto meno vistoso che nelle montmorilloniti perchè in queste ultime l'acqua viene fissata non soltanto dalle superfici periferiche delle lamelle, ma anche nell'interno delle singole lamelle.

Il concetto di gruppo di lamelle micacee estremamente piccole, cioè delle cosiddette miche "non ben cristallizzate", passa gradualmente a quello del minerale argilloso denominato argilla micacea, minerale sericite-like, idromica, illite, ecc..

In definitiva, si deve ammettere che tra la pirofillite (o il talco) da una parte, e le miche, dall'altra, esiste tutta una serie di termini intermedi, "non ben cristallizzati", le cui particolari proprietà di scambio basi e di rigonfiamento sono conseguenza dello squilibrio delle cariche esistenti sulle superfici delle loro lamelle.

La differenza di comportamento tra pirofillite (o talco), da una parte, e illiti, dall'altra, è dovuta soltanto alla grande differenza della estensione superficiale, dovuta, a sua volta, al numero delle superfici periferiche libere (001) per unità di volume o di massa.

Quanto detto spiega anche l'esistenza di minerali naturali "a strati misti", di illiti e montmorillonite.

Gli studi recenti sulle vermiculiti hanno portato nuovi elementi di conforto a questo modo di vedere e permettono anche di estendere ad un campo più vasto le idee relative.

Le vermiculiti, infatti, presentano una struttura costituita di strati talcosi separati da strati di molecole d'acqua: gli strati talcosi presentano però, come nelle niche, delle cariche non bilanciate dovute alla sostituzione di Al^{3+} ad Si^{4+} nella coordinazione tetraedrica; tale deficienza di carica è compensata da cationi scambiabili.

Anche per le vermiculiti dunque, come per le montmorilloniti, si riconosce una struttura micacea nel senso che, oltre a strati pirofillitici, sono presenti cationi che compensano la deficienza di carica dello strato silicatico. Le vermiculiti pertanto, costituirebbero un altro termine della serie talco-miche e sarebbero comprese fra le montmorilloniti e le illiti.

La consanguineità fra montmorilloniti, vermiculiti e miche, è dimostrata anche dai frequenti ritrovamenti in natura di minerali a strati misti di mica e vermiculite.

Tuttavia esistono delle differenze fra i minerali del gruppo della montmorillonite e le vermiculiti; anzitutto le montmorilloniti possono essere sia diottaedriche (a strato pirofillitico) che triottaedriche (a strato talcoso), mentre le vermiculiti sono sempre triottaedriche; inoltre a differenza delle miche e delle montmorilloniti, nelle vermiculiti il catione bilanciante le cariche in eccesso dello strato silicatico non è potassio o sodio, ma prevalentemente magnesio; tale magnesio tende a completare la propria coordinazione venendo così a costituire uno strato sia pure incompleto, brucitico.

Le vermiculiti potrebbero, quindi, essere considerate come particolari montmorilloniti triottaedriche, con minore squilibrio nei piani silicatici e con il magnesio anziché il potassio o il sodio compensante tale squilibrio. E' però da notare che la presenza di strati, sia pure incompleti, brucitici fra strati talcosi può far considerare, almeno da un punto di vista formale, le vermiculiti anche come delle cloriti "non ben cristallizzate".

Come esiste la possibilità che le miche abbiano tutti i termini di passaggio alla pirofillite o al talco, così analoghi termini di passaggio possono esistere fra cloriti e talco. La superficie di una lamella libera di clorite sarà, infatti, costituita o da uno strato tipo talcoso o da uno strato tipo brucitico. Se, come è il caso generale nella clorite, lo strato talcoso non è equilibrato (a causa della sostituzione di Si con Al e questa deficienza di carica è bilanciata da un eccesso di carica nello strato brucitico), è presumibile che la superficie della lamella di clorite sarà costituita dallo strato talcoso che lega parte del magnesio dello strato brucitico. Diminuendo lo spessore della lamella cloritica e considerando un numero abbastanza grande di lamelle più o meno orientate, passando cioè gradualmente alle cloriti "non ben cristallizzate", analogamente a quanto si è ammesso per le miche, si giungerebbe, prima, a delle illiti cloritiche e, poi, per lamelle costituite di un solo strato talcoso, si giungerebbe alle vermiculiti.

Secondo questo modo di vedere le vermiculiti sarebbero pertanto nella serie talco-clorite i termini corrispondenti della montmorillonite nella serie talco-mica.

In accordo con questo punto di vista è il frequente ritrovamento in natura di strati misti di clorite (illite cloritica) e di vermiculite in parallelismo con i ritrovamenti misti di mica (illite) e di montmorillonite.

Riassumendo, quindi, quanto fin qui detto, ritengo che la serie dei minerali dalla pirofillite alla muscovite è continua, come pure continue sono le serie dal talco alla biotite e quella dal talco alle cloriti; ma i loro campi si compenetrano in modo tale che non sempre è possibile distinguere fra membri corrispondenti di serie differenti.

Si può pertanto concludere da quanto fin qui detto, che montmorilloniti, illiti e vermiculiti sono termini "non ben cristallizzati", intermedi fra miche e cloriti da una parte e pirofilliti e talco dall'altra e che le differenti proprietà dei minerali argillosi di questo gruppo — fra loro e soprattutto rispetto ai termini ben cristallizzati delle serie — sono dovute alla imperfezione della loro cristallizzazione.

La riconosciuta esistenza, sia di una serie pirofillite-montmorillonite-illite-muscovite, sia di una serie talco-montmorillonite-vermiculite-illite-biotite, sia, infine, di una serie talco-vermiculite-illite cloritica-clorite induce ad introdurre una ulteriore suddivi-

sione di questo gruppo in minerali diottaedrici e minerali triottaedrici. Ed una tale suddivisione appare tanto più logica, in quanto numerose analisi hanno mostrato che nelle montmorilloniti, nelle illiti e nelle miche, gli strati ottaedrici sono sempre quasi completamente diottaedrici o triottaedrici.

Questa suddivisione, mette in evidenza l'esistenza di due diversi tipi di montmorilloniti e di illiti (che possono dirsi diottaedriche e triottaedriche, pirofillitiche e talcose, sericitiche e biotitiche ecc.).

Non si ritiene, però, opportuno introdurre dei termini nuovi per distinguere i termini montmorillonitici delle due serie, come non si ritiene utile fare troppe distinzioni nell'ambito dei termini argillosi di una stessa serie. A questo riguardo è da segnalare come nell'uso comune, nel campo della nomenclatura, si tende ad abbandonare quei termini, come per es. *beidellite* ecc., che sono generalmente usati per minerali non nettamente distinguibili dalla montmorillonite.

Per quanto riguarda i sialliti a tre strati con strato centrato triottaedrico, si ritiene che è da mettere in vista la esistenza di due serie ben distinte: quella, cioè, talco-mica e quella talco-clorite. I termini intermedi delle due serie (illite micacea e illite cloritica, vermiculite micacea o vermiculite illitica) non sono sempre nettamente distinguibili fra loro; non credo pertanto che sia il caso di introdurre dei termini nuovi per distinguerle. Dal punto di vista concettuale, però, ritengo che la distinzione fra le due serie presenti notevole interesse, perchè serve a chiarificare che esistono anche dei minerali argillosi strettamente collegabili alle cloriti contrariamente a quanto una volta comunemente considerato.

C — Minerali a strati misti.

E' da tempo acquisito che le argille possono essere costituite sia da un solo minerale "argilloso", sia più frequentemente da più di uno di tali costituenti. In alcuni casi le singole particelle di un minerale argilloso non hanno alcuna orientazione preferenziale rispetto alle particelle degli altri minerali argillosi ed allora si ha un semplice miscuglio dei diversi minerali.

Ma esistono dei casi, che gli studi degli ultimi anni hanno dimostrato essere molto frequenti, nei quali si ha una vera e propria interstratificazione di minerali argillosi con le singole particelle

costituite soltanto di uno o di pochi piani allumosilicati: si hanno cioè quelle strutture che sono dette *strutture a strati misti*. Esse sono una conseguenza della somiglianza degli strati dei differenti minerali argillosi.

Non si comprendono comunemente con la espressione "strutture a strati misti", le interstratificazioni regolari, nelle quali, lungo l'asse *c* si ha una successione regolare di strati differenti, perchè in tali casi (per es. cloriti) la struttura risultante è quella di un vero e proprio singolo minerale con caratteristiche distintive, riflessioni regolari secondo (001) con lunghezza della cella unitaria equivalente alla somma degli strati componenti.

Si intendono cioè per "strutture a strati misti", in senso più ristretto soltanto le strutture dovute ad una interstratificazione *irregolare* di strati. Tali strutture, ammesse per la prima volta da Gruner e successivamente da Hendricks, Teller e Bradley sono oggi considerate molto comuni nei materiali argillosi; particolarmente frequenti sono le strutture a strati misti di illite e montmorillonite e di quelli di clorite e vermiculite. Probabilmente un gran numero di nomi che individuano "specie", successivamente discreditate e comunque discutibili sono da riferirsi a combinazioni di strati misti (così beidellite, leverrierite, monotermita ecc.).

Per queste strutture a strati misti, stabilita la loro grande diffusione sono attualmente in discussione sia la nomenclatura sia i metodi per la loro identificazione.

Molti suggerimenti relativi alla nomenclatura sono stati dati a tutt'oggi e già cominciano a sorgere nuovi nomi che spesso creano notevole confusione. Credo d'accordo con altri studiosi che, poichè una grande variabilità è insita nella loro natura, e poichè è spesso difficile la loro identificazione precisa, a queste strutture a strati misti non debbano darsi dei nomi particolari.

Esse debbono essere designate semplicemente come miscele dei minerali che li compongono senza fare troppe specificazioni: può parlarsi cioè di una mica cloritica, di una mica vermiculitica o di una montmorillonite-illitica senza che, come alcuni già vorrebbero, questi termini esprimano un rapporto quantitativo fra strati di mica, di clorite, ecc.

Per quanto riguarda la identificazione di queste strutture a strati misti, si può senz'altro affermare che essa è un problema molto complesso specie se sono presenti più componenti. E' stato

tentato da varie parti di giungere alla messa a punto di qualche metodo semplice di analisi, di studiare cioè qualche reazione chimica particolare. A tutt'oggi si può dire che per avere delle indicazioni precise occorre fare la descrizione, più esatta possibile dello stato in cui si trovano, e bisogna farne l'analisi più completa possibile. L'analisi termica differenziale a volte può dare delle utili indicazioni. Anche la diffrazione dei raggi X è utilissima ma soltanto se si ricorre a tecniche particolari.

Comunque, allo stato attuale risulta che perchè si possano avere indicazioni quantitative sufficientemente rigorose occorre perfezionare i metodi sperimentali attualmente non completamente adatti.

Reazioni fra minerali argillosi e composti organici.

Oltre la importante questione della sistematica dei costituenti le argille ed oltre il problema della struttura dei minerali argillosi e delle sue relazioni con altri sialliti non argillosi grande importanza ha assunto specie in questi ultimi anni lo studio delle reazioni fra minerali argillosi e sostanze organiche.

Si può dire infatti che moltissime delle applicazioni industriali delle argille (smettiti, bentoniti ecc.) come molti dei metodi di identificazione sono basati su queste reazioni.

Così da molto tempo è nota l'azione di depurazione e decolorazione degli olii da parte di alcune argille (smettiche), azione dovuta all'adsorbimento da parte dei componenti argillosi di qualche componente dell'olio con conseguente variazione della natura dell'olio stesso. Egualmente è noto da tempo che alcuni costituenti delle argille influiscono profondamente sulle caratteristiche pedologiche di un terreno in quanto riescono a fissare l'acido humico ed altri composti organici del terreno formando dei veri e propri complessi.

Inoltre, già dal 1934, Hofmann, ha mostrato che i minerali argillosi del gruppo della montmorillonite possono adsorbire composti organici aventi gruppi polari attivi (alcol, acetone, etere, ecc.), cambiando profondamente alcune loro grandezze fisiche caratteristiche (come dimensione nella direzione dell'asse c, indice di rifrazione ecc.).

Tuttavia, soltanto quando è stata riconosciuta, almeno nelle linee essenziali, la struttura cristallina dei minerali argillosi, si sono

avuti gli elementi per studiare le reazioni dei minerali argillosi con le sostanze organiche su basi rigorosamente scientifiche.

Gli studi si sono sviluppati dapprima per i minerali tipo montmorillonite e per quelli tipo halloysite e solo successivamente si sono estesi anche agli altri minerali argillosi.

Si è potuto così stabilire che le reazioni fra minerali argillosi tipo montmorillonite e basi organiche sono delle reazioni di scambio, per cui i complessi organici vengono fissati principalmente dalle superfici dei piani basali dei minerali argillosi. E' stato inoltre dimostrato che possono essere adsorbiti dai materiali argillosi oltre che composti organici con gruppi ionici, polari attivi anche molecole organiche, non ioniche, di carattere polare.

Tra l'adsorbimento di sostanze organiche ioniche e quello di sostanze organiche dipolari è stata tuttavia constatata una notevole differenza e cioè con l'aumentare del numero di atomi di carbonio del complesso organico adsorbito la dimensione *c* della montmorillonite aumenta nel tipo ionico, mentre diminuisce nel tipo polare. Ciò perchè nel tipo ionico le molecole organiche debbono essere in numero sufficiente per neutralizzare le cariche della montmorillonite, quindi se esse sono più grandi, occuperanno uno spazio maggiore; nel tipo polare invece, il numero di strati di molecole organiche è determinato dall'energia di adsorbimento che diminuisce all'aumentare della parte non polare della molecola.

Per quanto riguarda le reazioni ioniche si può ritenere acquisito quanto segue:

a) La fissazione di composti organici provoca una corrispondente diminuzione della capacità di scambio basi (C.S.B.) del minerale argilloso e della proprietà di adsorbimento dell'acqua: tali variazioni possono dare delle indicazioni a volte molto precise del valore della verificata fissazione dei composti organici. Naturalmente le diverse sostanze organiche non agiscono ugualmente sulla riduzione della capacità dello scambio basi. Così, per es., mentre molecole organiche relativamente piccole provocano un effetto approssimativamente uguale a quello provocato dallo spostamento dello ione H per opera dello ione Ba, basi organiche estremamente deboli, come la *o-e-m*-nitroanilina non formano sali con la montmorillonite (e quindi non modificano la C. S. B.) e grandi molecole (come la co-deina) agiscono meno intensamente per es., della anilina e benzidina, anche se sono basi più forti.

b) Per quanto riguarda le forze di legame tra tali composti ionici e i minerali argillosi i pareri sono alquanto diversi. Infatti, mentre Hendricks ritiene che gli ioni organici sono legati da forze di Van der Waal e da forze coulombiane, Bradley e Grim ritengono che i legami sono in parte dovuti a forze coulombiane ed in parte sono legami di idrogeno tra le molecole organiche e la superficie dei minerali argillosi. Io infine, sulla base della relazione esistente fra riduzione della capacità scambio basi e adsorbimento di sostanze organiche, ed in base alla constatazione che l'adsorbimento avviene sulle superfici dei piani basali, ritengo che la fissazione di ioni organici è dovuta alle stesse forze che fissano i grossi cationi (K, Ba, Ca, ecc.): trattasi cioè di veri e propri legami chimici, che comprendono anche i legami di idrogeno, ma non si limitano ad essi.

c) L'adsorbimento di ioni organici avviene essenzialmente sulle superfici dei piani basali, ciò è dimostrato sia dalla variazione della dimensione *c*, sia dalla constatazione che nei minerali tipo caolinite nei quali possono intervenire soltanto le superfici periferiche della singola lamella (e non quelle interreticolari) tale adsorbimento è molto ridotto, sia infine dalla variazione della C. S. B. e della proprietà di fissazione dell'acqua. E' inoltre dimostrato che i gruppi ionici organici tendono a disporsi fra i singoli piani in modo da apportare il minimo aumento alla dimensione *c* e che essi possono distribuirsi anche in più di uno strato.

Per quanto riguarda le molecole dipolari organiche, quali glicol, eteripoliglicol ecc., esse si comportano come le molecole inorganiche dipolari; anch'esse cioè sono adsorbite sui piani basali della montmorillonite, senza spostare necessariamente i grossi cationi inorganici presenti; possono invece spostare l'acqua poichè la loro energia di adsorbimento è in generale maggiore.

Considerazioni sulla struttura dei complessi organico-montmorillonitici.

Le reazioni fra la montmorillonite ed i composti organici sono importanti in molte delle applicazioni delle argille. Ho già ricordato per es. le diverse operazioni di depurazione e di fullonatura, l'influenza dei composti organici sui terreni argillosi da un punto di vista agrario ecc.. Si può anche ricordare l'influenza della mont-

morillonite sulla alterabilità delle proteine ⁽¹⁾, le applicazioni dipendenti dal differente potere di dispersione di una argilla in liquidi organici diversi ⁽²⁾.

Ma oltre queste ed altre applicazioni le reazioni fra composti organici e minerali argillosi hanno un grande interesse in quanto forniscono delle indicazioni relative alla struttura dei minerali argillosi. Riporto sommariamente le conclusioni alle quali si è potuto per questa strada pervenire.

1) Secondo Berger, la metilazione della H montmorillonite essicata all'aria, ad opera del diazometano, mostra la necessità della presenza di ossidrilici acidi sulle superfici basali della montmorillonite e pertanto dimostra che la struttura proposta da Hofmann non soddisfa più.

2) La stessa metilazione sarebbe al contrario a sostegno della struttura di Edelman e Favejee, poichè questa implica una abbondanza di ossidrilici sulle superfici basali: tuttavia la capacità di metilarsi della montmorillonite, determinata da Berger, richiederebbe la inversione di soltanto $1/3$ del numero di tetraedri $[SiO_4]$ originariamente postulato da Edelman e Favejee.

3) Anche Giesecking, che ha studiato le reazioni della montmorillonite essicata all'aria, con cloruro di acetile e Deuel, sulla base della esterificazione della H — montmorillonite (con 1,2 — epossidi), concludono ammettendo l'esistenza nei piani basali di ossidrilici (OH) e quindi propendono per la struttura di Edelman e Favejee.

D'altra parte è noto che la struttura di Edelman e Favejee è in disaccordo con i dati di diffrazione dei raggi X per la montmorillonite.

(¹) È stato constatato che i complessi proteine-montmorillonite sono molto più resistenti alla decomposizione microbiologica delle proteine semplici. Ciò si spiega, sia ammettendo che gli enzimi sono parzialmente adsorbiti e perciò resi in parte inattivi, sia che le molecole di proteine quando sono adsorbite sui piani basali della montmorillonite si orientano in modo tale che i gruppi attivi sono inaccessibili agli enzimi.

(²) E' noto che il potere di dispersione dipende dalla energia di adsorbimento del liquido da parte dell'argilla e dalla energia di solvatazione del liquido per il rivestimento organico: quindi liquidi come il nitrobenzene o miscele di liquidi, come per es. toluene-alcool, che presentano queste due condizioni rispetto all'argilla, permettono di ottenere dei geli con volumi molto grandi.

Pertanto mentre la struttura di Hofmann deve ritenersi in contrasto con le reazioni fra sostanza organica e montmorillonite, la struttura di Edelman e Favejee non è in contrasto con dette reazioni, ma viceversa con i dati di diffrazione dei raggi X.

Le reazioni fra sostanze organiche e montmorillonite portano, quindi, a ritenere che deve essere trovata un'altra spiegazione in accordo sia con i dati dei raggi X, sia con quelli delle reazioni di Berger, Giesecking e Deuel.

E' opportuno mettere in evidenza che a queste condizioni soddisfa completamente la struttura dei minerali argillosi da me proposta. Infatti, come ho già messo in vista secondo tale struttura sopra i singoli piani basali esistono degli ioni di ossigeno con le cariche non completamente saturate da cationi Si e Al, tali cariche sono poi saturate o dai grossi cationi (K, Na, Ca, ecc.) od anche semplicemente da idrogeno. Ogni strato montmorillonitico è cioè formato da un radicale acido (saturato da K, Na, Ca, H ecc.) attivo sulle superfici dei piani basali che ha tutti i requisiti per poter intervenire nelle reazioni studiate da Berger, Giesecking, Deuel ecc.

Tecnica analitica basata sulle reazioni organico-argillose.

Prima di chiudere l'argomento relativo alle reazioni tra sostanze organiche e minerali argillosi ritengo opportuno segnalare che si sta diffondendo sempre più una tecnica di analisi, basata essenzialmente su tali reazioni.

I tentativi fatti in questo senso sono numerosi, ma non tutti hanno avuto successo.

Comunque allo stato attuale pare si possano ritenere acquisiti dalla letteratura i seguenti punti essenziali.

1) I complessi della montmorillonite con alcune sostanze organiche quali glicerol e glicol etilenico ecc. anche in piccole percentuali sono riconoscibili roentgenograficamente molto più della semplice montmorillonite.

2) Gli effetti nell'analisi termica differenziale sono molto maggiori nei complessi organico-montmorillonitici che non nella montmorillonite.

3) La fissazione da parte della montmorillonite di molte molecole organiche provoca variazioni notevoli del suo indice di rifrazione.

4) La variazione di colore in una soluzione standard di bleu di metilene, prodotta dall'adsorbimento da parte dell'argilla può essere utilizzata per una determinazione rapida della capacità di scambio basi dell'argilla stessa.

5) Le reazioni di adsorbimento con molecole polari in sistemi sotto vuoto e negli stessi sistemi dopo riscaldamento ad opportuna temperatura possono essere impiegate per una determinazione rapida della superficie totale, della superficie esterna e per differenza della superficie interna delle argille.

6) Lo studio dei complessi argilloso-organici forniscono a volte utili indicazioni sulle caratteristiche e proprietà delle sostanze organiche: così per es. lo spazio richiesto dalle molecole organiche fra gli strati di montmorillonite dà informazioni sullo spessore, sviluppo ed a volte distribuzione di legame delle molecole organiche.

Sulla base delle reazioni argilloso-organiche si è tentato di mettere a punto dei metodi per il riconoscimento rapido e sistematico dei minerali argillosi. Si utilizzano in genere le variazioni di colore che le argille naturali, o trattate chimicamente o riscaldate, possono presentare per azione di reazioni acido-basiche con sostanze organiche quali il trifenilmetano, l'azina, l'azo-dyes ecc. o per reazioni di ossidazione-riduzione con sostanze come la benzidina ed altre amine aromatiche. I risultati non sono ancora completamente soddisfacenti, ma in questo senso si sta lavorando intensamente.

Scambio anionico.

Nello studio delle argille si è data sempre molta importanza alle reazioni di scambio di cationi, mentre minore interesse hanno destato in generale le reazioni di scambio di anioni. Ciò è dovuto al fatto che mentre per talune argille (montmorillonite ecc.) la proprietà di scambio basi assume dei valori molto grandi, per tutte le argille (montmorillonitiche e caolinitiche), l'entità dello scambio anionico è molto basso, dell'ordine cioè di quella di scambio cationico nei minerali argillosi tipo caolinite.

Tuttavia reazioni di scambio anionico assumono notevole importanza in relazione sia alla fissazione dei fosfati nel suolo, sia alle informazioni che possono trarsi sulla struttura dei minerali argillosi.

Senza entrare in troppi dettagli ritengo utile fare le seguenti precisazioni:

1) Lo scambio anionico in genere avviene soltanto alla superficie periferica dei minerali argillosi ⁽¹⁾. Si spiega così che nel caso della caolinite le capacità di scambio cationico e anionico sono approssimativamente le stesse, mentre nella montmorillonite la capacità di scambio anionico è soltanto una piccola frazione di quella cationica. Si spiega anche come la capacità di scambio anionico sia proporzionale allo sviluppo superficiale e dipendente quindi dalle dimensioni delle singole lamelle. Alcuni studiosi, tuttavia, ritengono che in casi particolari, quando cioè esistono delle cariche non bilanciate dovute ad eccesso di alluminio nelle posizioni ottaedriche, non possano escludersi delle reazioni di scambio anionico sulle superfici interlamellari.

2) La fissazione di anioni può avvenire in due differenti modi e cioè:

a) per sostituzione di ioni OH: tale sostituzione (per es. con fluoro) è stata dimostrata sia usando ossidrilici contenenti deuterio, sia determinando la variazione dell'alcalinità delle sospensioni. La sostituzione di (OH) con F è favorita dal fatto che F⁻ e (OH) hanno approssimativamente la stessa grandezza ionica e quindi lo scambio non provoca variazioni di dimensioni reticolari.

b) Gli anioni fosfati, arseniati, borati ecc., poichè hanno approssimativamente la stessa grandezza e la stessa forma dei tetraedri di Si, possono essere fissati ai bordi dei piani tetraedrici ed accrescere l'estensione di questi piani. In questo caso non si tratta di una reazione di scambio anionico, ma semplicemente di una fissazione. Naturalmente, mentre la sostituzione degli ioni (OH) dipende della maggiore o minore presenza di tali ioni accessibili e quindi dallo sviluppo perimetrale dei piani ottaedrici, la fissazione di anioni fosfatici ecc. dipende da quelli dei piani tetraedrici.

Lo studio della fissazione o dello scambio anionico, ed in particolare dello ione fosfato, presenta notevoli difficoltà per il fatto che spesso ioni liberi o scambiabili come Fe, Al, terre alcaline ecc. presenti nell'argilla, possono formare con i suddetti ioni dei sali

(1) Tra gli altri a questo proposito Goldsztaub, Henin e Wey hanno mostrato che l'adsorbimento di ioni fosfati non modifica le proprietà di rigonfiamento della montmorillonite.

insolubili di modo che risulta difficile separare gli effetti dovuti a tali reazioni da quelli dovuti alla fissazione sui minerali argillosi.

Così alcuni AA. (1) ritengono che la fissazione in ambiente acido è influenzata dal valore del p H, è cioè forte per p H compreso fra 3 e 6 e massimo per p H 4; essi ritengono inoltre che l'adsorbimento da parte delle argille è indipendente dai grossi cationi dipendendo soltanto dall'alluminio. La fissazione in ambiente neutro o basico dipenderebbe secondo questi AA. dalla natura del catione presente nella sospensione in quanto si formerebbero dei composti insolubili del tipo idrossi-apatite.

Altri AA. invece ritengono che la fissazione dello ione fosfato in ambiente acido sia dovuta alla formazione di sali insolubili di Fe e Al, mentre in ambiente fortemente basico la fissazione sia dovuta principalmente alla formazione di sali insolubili di terre alcaline. L'adsorbimento dello ione fosfato da parte dei minerali argillosi spiegherebbe invece la fissazione nelle condizioni prossime alla neutralità (pH = 7).

Lo studio dell'adsorbimento di ioni fosfati e più in generale dello scambio anionico si può dire è appena agli inizi. Ho tuttavia ritenuto utile accennare brevemente ad esso perchè già si intravede la sua importanza, nella spiegazione del comportamento di alcuni "terreni" e perchè già si stanno mettendo a punto alcuni metodi sperimentali basati su detto scambio anionico.

(1) Vedi comunicazione presentata da Goldsztaub, Henin e Wey al Colloquio Internazionale delle Argille a Parigi (1954).