

L. FAVRETTO e G. L. MORELLI

(dei Laboratori del Servizio Geochimico dell'Agip Mineraria) (*)

SULLA PRESENZA DI UN'ILLITE « ESPANDIBILE »
NELLE ARGILLE SCAGLIOSE PROVENIENTI
DA UNA PERFORAZIONE PETROLIFERA
DELL'APPENNINO EMILIANO

Riassunto. — In uno studio precedente su alcuni campioni argillosi, prevalentemente illitici, provenienti dalla formazione delle argille scagliose dell'Appennino settentrionale, venne riscontrata la presenza di un minerale di tipo illitico dalle insolite caratteristiche di espandibilità. All'analisi roentgenografica questo minerale è contraddistinto da una riflessione piuttosto allargata e diffusa attorno a 11 Å.

Successivamente è stato approfondito l'esame di uno dei campioni che risultava relativamente ricco del minerale in oggetto. Le ricerche roentgenografiche, termodifferenziali e chimiche eseguite hanno rilevato che questa illite « espandibile » è in realtà un'interstratificazione illite-montmorillonite, come è stato del resto confermato dall'esame della trasformata di Fourier delle riflessioni basali che la caratterizzano.

Abstract. — In a precedent study on argillaceous illitic samples, from the formation of argille scagliose of the Northern Apennines, has been found an illitic swelling mineral characterized in X-ray patterns by a broad reflection at 11 Å.

Then we have studied one of these samples, relatively rich in swelling mineral, by X-ray, D.T.A. and chemical methods.

The researches have revealed that this « swelling » illite is really an illite-montmorillonite interlamination, as shown by the examination of the Fourier transform of its basal reflections.

(*) Lavoro eseguito presso i Laboratori del Servizio Geochimico dell'Agip Mineraria, diretto dal Dr. Giordano Long, e presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano.

In uno studio precedente su alcuni campioni argillosi provenienti dalla formazione delle argille scagliose dell'Appennino Settentrionale (MORELLI, 1960) venne riscontrata la presenza di un minerale espandibile di tipo illitico.

Già da tempo era stata riconosciuta in vari materiali argillosi naturali la presenza di un minerale illitico denominato frequentemente « illite idrata » (GALLITELLI, 1955, DALTON, SWINEFORD e JEWETT, 1956) rivelata nei roentgenogrammi da una dissimetria più o meno appariscente del picco (001) dell'illite e precisamente da una banda continua che compare dopo i 10 Å e che si smorza lentamente verso i bassi angoli, talvolta sino a confondersi con la riflessione (001) a 14 Å della clorite (PELLIZZER e GUIDETTI, 1959). Con il riscaldamento la banda in parola si attenua sino a scomparire mentre contemporaneamente si esalta il massimo dell'illite a 10 Å.

Abbiamo approfondito lo studio di questo minerale ed i primi risultati ottenuti sono riportati nella presente nota, la quale va considerata quindi come un ulteriore contributo alla conoscenza delle argille scagliose appenniniche.

Provenienza e preparazione del campione

Il campione argilloso proviene da una carota di una sonda esplorativa ubicata presso la località di Baiso (Appennino emiliano). La carota è stata prelevata alla profondità di m 610,00-612,20.

Per le varie analisi è stata presa in considerazione la frazione inferiore a $0,5 \mu$ (ottenuta per centrifugazione di sospensioni argillose in acqua distillata) nella quale il minerale risulta particolarmente abbondante. Sono stati quindi preparati alcuni campioni orientati su vetrino portaoggetti, secondo la tecnica descritta nel lavoro già citato di MORELLI.

Analisi roentgenografica.

Le analisi sono state effettuate con l'apparecchiatura Philips in dotazione al Laboratorio Raggi X del Servizio Geochimico dell'Agip Mineraria. I diffrattogrammi, riportati nella fig. 1, sono stati eseguiti alle seguenti condizioni sperimentali:

Radiazione:	CuK (filtro Ni); 35 KV, 15 mA.
Fenditure:	div. 1°; ric. 0,006"; scatter 1°.
Fattore scala:	16.
Moltiplicatore:	1.
Costante di tempo:	2 sec
Velocità del goniometro:	0,50° (2 θ)/min.
Velocità della carta:	15"/h.

Il diffrattogramma A si riferisce al campione « tal quale ». Vi si può notare la presenza di tre diversi minerali argillosi:

a) *clorite*, rivelata dalle riflessioni basali in sequenza razionale a 14,4 (001), 7,10 (002), 4,74 (003) e 3,54 Å (004);

b) *caolinite*, rivelata dai suoi due picchi caratteristici, uno a 7,10 Å (001), sovrapposto alla (002) della clorite, e l'altro a 3,59 Å (002), facilmente distinguibile dalla (004) della clorite;

c) *illite*, alla quale si possono attribuire i picchi in sequenza razionale a 10,0 (001), 4,97 (002) e 3,32 Å (003).

Nel diffrattogramma si notano inoltre altre riflessioni (riportate nella tabella 1, campione « tal quale ») le quali non si spiegano se non ammettendo la presenza di un minerale a strati misti.

La successiva glicolazione ha provocato un generale spostamento di queste riflessioni verso i bassi angoli. Come si può vedere infatti dalla fig. 1 B e dalla tabella 1 (campione glicolato), il massimo a 32 Å si è spostato a 37 Å e si nota pure uno spostamento delle corrispondenti riflessioni di ordine superiore. Nella tabella 1 l'ordine delle riflessioni è stato indicato con n.

Infine un progressivo riscaldamento ha determinato le seguenti modificazioni:

a) dopo riscaldamento a 400°C per 2 h, la (001) dell'illite è più netta ed è aumentata di intensità mentre sono scomparse completamente le riflessioni ai bassi angoli ed i corrispondenti effetti di ordine superiore;

b) nel campione riscaldato a 600°C per 24 h sono scomparse anche le riflessioni della caolinite e le riflessioni di ordine superiore al primo della clorite (fig. 1 C).

TABELLA I

Riflessioni basali del minerale a strati misti dell'argilla di Baiso 1

Campione « tal quale »		
d (Å)	n	nd
32	1	32,0
16,1	2	32,2
10,8	3	32,4
7,96	4	31,8
5,33	6	32,0
3,18	10	31,8
Media:		32,0

Campione glicolato		
d (Å)	n	nd
37	1	37,0
18,4	2	36,8
12,3	3	36,9
9,50	4	38,0
7,30	5	36,5
6,18	6	37,1
5,22	7	36,5
4,56	8	36,5
3,67	10	36,7
Media:		36,9

Campione glicolato dopo riscaldamento a 600°C per 24 h		
d (Å)	n	nd
34	1	34,0
17,0	2	34,0
12,1	3	36,3
8,49	4	34,0
6,80	5	34,0
4,87	7	34,1
4,22	8	33,8
3,40	10	34,0
Media:		34,3

Glicolando il preparato riscaldato a 600°C si attenua la (001) dell'illite mentre contemporaneamente ricompaiono le riflessioni a bassi

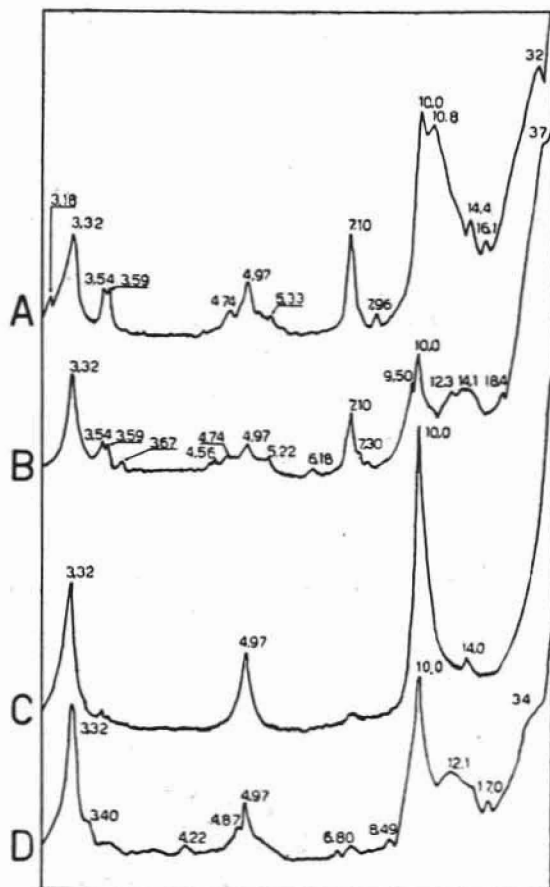


Fig. 1. — Diffratogrammi dell'argilla di Baiso 1 (frazione $< 0,5 \mu$).
 A: campione « tal quale »; B: campione glicolato; C: campione riscaldato a 600°C per 24 h; D: campione riscaldato a 600°C per 24 h e successivamente glicolato.

angoli seguite da alcuni effetti di ordine superiore (fig. 1 D). Tuttavia in questo caso lo spostamento osservato risulta leggermente inferiore a quello già riscontrato nella glicolazione del campione « tal quale ».

Analisi termodifferenziale

L'analisi è stata eseguita con l'impianto DTA montato presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Milano. Sono stati impiegati circa g 0,2 di sostanza in porta campioni standard di nichel puro. Velocità di riscaldamento: 10°C/min.

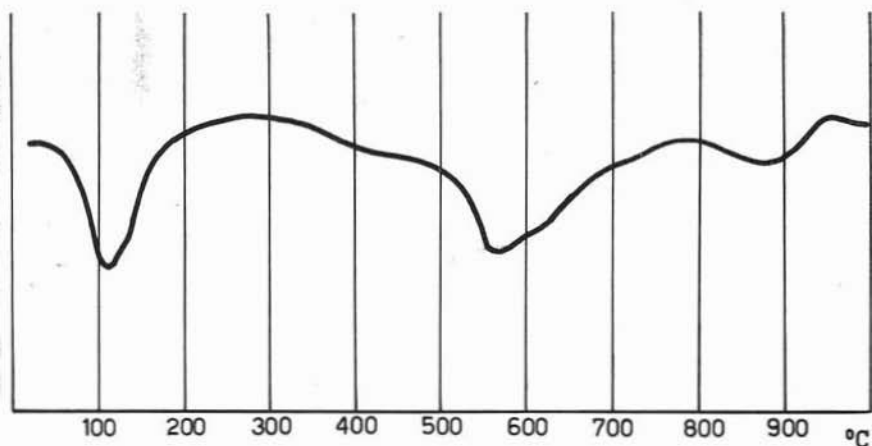


Fig. 2. — Curva termodifferenziale dell'argilla di Baiso 1 (frazione $< 0,5 \mu$).

La curva ottenuta è riportata nella fig. 2 e in essa si notano:

a) un minimo endotermico a 90-120°C, dovuto principalmente alla presenza dell'illite. Esso si presenta relativamente intenso e corrisponde alla perdita dell'acqua non ossidrilica;

b) un minimo endotermico tra 550 e 630°C, alquanto allargato per la sovrapposizione degli effetti termici dell'illite, della caolinite e della clorite. Verso queste temperature si verifica in tutti e tre i minerali la perdita (totale o parziale) dell'acqua ossidrilica reticolare;

c) un minimo endotermico verso 880°C seguito da un massimo esotermico a 920-940°C, dovuti alla completa disidratazione dell'illite e della clorite, con profonde alterazioni reticolari.

In conclusione i risultati concordano con quelli ottenuti con l'analisi ai raggi X. L'intensità dei vari effetti termici indicherebbe inoltre

che il minerale più abbondante è l'illite, la quale si presenta piuttosto idratata; il suo comportamento termico però non è molto accentuato in conseguenza della bassa cristallinità del materiale esaminato.

Analisi chimica.

L'analisi chimica è stata effettuata su un'aliquota del medesimo campione sottoposto ai raggi X ed alla DTA.

I risultati sono i seguenti:

		Rapporti molecolari
SiO ₂	51,52%	0,8578
TiO ₂	2,09	0,0261
Al ₂ O ₃	21,29	0,2088
Fe ₂ O ₃	} 4,82	0,0302
FeO		
MnO	tracce	
CaO	0,64	0,0114
MgO	3,24	0,0804
Na ₂ O	0,93	0,0150
K ₂ O	4,14	0,0439
H ₂ O ⁻	5,62	
H ₂ O ⁺	5,68	
S tot.	tracce	
P ₂ O ₅	0,27	0,0018
	<hr/>	
	100,24	
	SiO ₂	
	<hr/>	
	R ₂ O ₃	= 3,59

Non è stato possibile determinare la percentuale di FeO perchè la frazione argillosa a disposizione era troppo esigua.

Osserviamo che il contenuto in acqua dimostra come la frazione argillosa esaminata si presenti piuttosto idratata. Inoltre, poichè si può pensare che la quasi totalità del potassio sia contenuta nel minerale illitico, si può calcolare con larga approssimazione l'illite presente

nel campione considerato (GALLITELLI, 1955). Il contenuto medio di K_2O dell'illite pura è circa il 6,5% ⁽¹⁾: in base a questo dato abbiamo calcolato che il nostro campione, contenente 4,14% di K_2O , è costituito almeno per il 65% circa di illite.

Discussione dei risultati.

Il campione esaminato è costituito da una miscela di clorite, caolinite ed illite con netta prevalenza di quest'ultimo minerale. E' presente inoltre un minerale espandibile a strati misti.

Per quanto riguarda la struttura di questo minerale l'esame degli effetti di diffrazione fa pensare che un'unità strutturale del reticolo a strati misti sia di tipo illitico mentre l'altra unità partecipante all'interlaminazione è rappresentata da una struttura espandibile. Infatti la scomparsa in seguito al riscaldamento di tutte le riflessioni che caratterizzano questo minerale, è dovuta alla contrazione del reticolo espandibile in seguito alla perdita dell'acqua reticolare. Inoltre parte di essa risulta piuttosto labilmente legata in considerazione del fatto che la disidratazione si manifesta già a temperatura relativamente bassa, come indicano i risultati della DTA. La constatazione che il minerale espanso decade per riscaldamento a 10 Å (aumenta infatti l'intensità della (001) dell'illite) suggerisce l'idea che l'altra unità strutturale interlaminata all'illite sia di tipo montmorillonitico ⁽²⁾. Infatti i roentgenogrammi eseguiti sul campione « tal quale » rivelano a bassi angoli una debole riflessione a 32 Å circa, probabilmente dovuta alla presenza di un'interlaminazione regolare del tipo AAB: se una unità di questa, cioè A, è costituita di illite ($d_{001} = 10 \text{ Å}$), l'altra unità, cioè B, dovrebbe

⁽¹⁾ Questo valore è stato calcolato come media di 6 analisi di illiti tipiche pure, riportate da GRIM (1953) e da RANKAMA e SAHAMA (1950).

⁽²⁾ Proprietà espandibili sono presentate anche da minerali a strati misti di tipo vermiculitico. Nel nostro caso tuttavia, è da escludere la loro presenza sia perchè non si osservano le riflessioni caratteristiche, sia perchè il nostro campione fatto bollire a lungo con nitrato ammonico N non rivela alcuna sensibile variazione nella posizione, nella forma e nell'intensità delle righe attorno a 10 e 14 Å (GALLITELLI, 1955; BROWN, 1953).

avere uno « spacing » basale $d_{001} = 12 \text{ \AA}$. Analoghe considerazioni possono essere fatte sul campione glicolato nel quale si osserva una riflessione a 37 \AA . Il reticolo espandibile glicolato dovrebbe avere perciò $d_{001} = 17 \text{ \AA}$, che corrisponde allo « spacing » basale della montmorillonite glicolata.

Inoltre il comportamento del minerale al riscaldamento ed alla successiva glicolazione inducono a concludere che la struttura sia stabile almeno sino a 600°C , perchè anche dopo riscaldamento prolungato a quella temperatura conserva quasi inalterate le proprietà espandibili.

In conclusione la struttura espandibile che partecipa all'interlaminazione dovrebbe essere di tipo montmorillonitico, caratterizzata nella sua fase idratata da uno « spacing » basale medio di 12 \AA che per glicolazione passa a 17 \AA circa.

GALLITELLI (1955) in uno studio sulle argille scagliose della zona di Varana, Sassomorello e Castelvechio (Appennino Modenese) ebbe occasione di osservare nei diffrattogrammi eseguiti sulle frazioni argillose più fini ($5-1 \mu$) una banda di diffrazione tra $9,9$ e $14,2 \text{ \AA}$ che corrisponde pressapoco al massimo da noi osservato. Questo Autore così conclude le sue osservazioni al riguardo:

« La presenza della larga banda $9,9-14 \text{ \AA}$ deve essere interpretata come l'espressione di una scarsa periodicità nella successione degli strati reticolari paralleli a (001) dell'illite: la quale risulta fortemente idrata. Con la perdita di una parte dello ione potassio si accompagna, nell'illite, un rilassamento dei legami fra i foglietti reticolari paralleli a (001) e la possibilità che fra i foglietti stessi prenda posto un numero di molecole di acqua maggiore di quello che si osserva nella mica inalterata. La banda $9,9-14 \text{ \AA}$ starebbe perciò ad indicare l' 'apertura' del reticolo micaceo ».

A nostro parere la proprietà del reticolo illitico di ritenere una quantità maggiore di acqua è spiegabile solamente ammettendo che esso sia carente di ioni potassici rispetto all'illite normale e che nei vuoti che in tal modo si creano trovino posto le molecole di acqua, dando origine in tal modo ad una struttura montmorillonitica.

Abbiamo calcolato infine una trasformata di Fourier unidimensionale, secondo il metodo proposto da MAC EWAN (1956 a, 1956 b) tenendo conto delle riflessioni basali del campione «tal quale». Poichè l'intensità delle righe è stata valutata con una certa approssimazione, i risultati ottenuti, illustrati nella fig. 3, hanno valore puramente qualitativo. La curva rivela due massimi a 10 e 12 Å che corrispondono

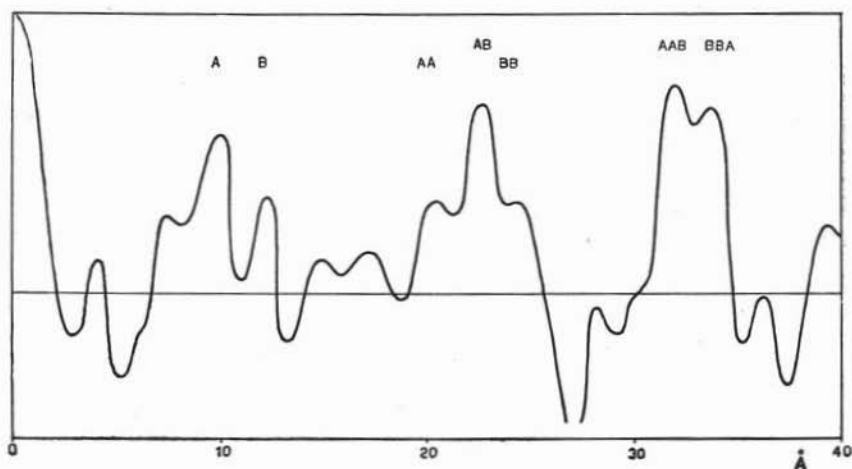


Fig. 3. — Trasformata di Fourier delle riflessioni basali del minerale a strati misti dell'argilla di Baiso 1 (frazione $< 0,5 \mu$; campione «tal quale»).
A: illite; B: illite espandibile.

agli « spacings » basali dell'illite della montmorillonite monoidrata (A) e (B). Compaiono inoltre i massimi relativi ai multipli e alle combinazioni di queste due unità fondamentali; tra questi è da rilevare l'ampiezza del massimo (allargato e poco risolvibile) a 32-34 Å che corrisponde in parte all'esistenza di periodicità del tipo AAB e BBA. Tale massimo è del resto in accordo con la presenza dei massimi a 20 (AA) e 24 Å (BB).

L'esame della trasformata di Fourier indica infine che la successione degli strati non è in complesso molto disordinata: esiste cioè una discreta tendenza all'interlaminazione regolare, come è dimostrato dal fatto che il massimo AA è marcatamente minore di quello A (Mac

EWAN, 1956 a). Infine nell'alternanza della stratificazione predominano probabilmente motivi tripli, del tipo AAB e BBA.

In conclusione l'illite « espandibile » presente nei campioni di argille scagliose provenienti dalla perforazione di Baiso è un'interlaminazione illite-montmorillonite, che in molti roentgenogrammi è rivelata semplicemente da una dissimmetria più o meno evidente del picco (001) dell'illite.

Attualmente sono in corso di completamento alcuni studi strutturalistici su questo minerale. Ci riserviamo di esporre i risultati ottenuti in una prossima nota.

* * *

Gli autori esprimono la loro riconoscenza al Dr. G. Long, Capo del Servizio Geochimico dell'Agip Mineraria, ed al Dr. D. Storer, Capo della Sezione Petrofisica del Servizio, che hanno patrocinato l'attuazione della presente ricerca.

Inoltre ringraziamo vivamente il Prof. G. Schiavinato, che ha curato personalmente la revisione di questo lavoro, ed il Prof. G. Fagnani che si è interessato dell'esecuzione della DTA.

Infine desiderano rivolgere un particolare ringraziamento al Dr. M. Cesari, dei Laboratori Riuniti Studi e Ricerche dell'ENI, per il sostanziale aiuto fornito nello sviluppo conclusivo del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- BROWN G., (1953) - *The dioctahedral analogue of vermiculite*. Clay Miner. Bull., vol. 2, pg. 63.
- DALTON J. A., SWINEFORD A., JEWETT J. M., (1956) - *Clay Minerals at a Pennsylvania disconformity*. Proc. 5th Nat. Conf. on Clays and Clay Miner., pg. 242.
- GALLITELLI P., (1955) - *Ricerche su alcune argille della formazione argilloscistosa appenninica*. Mem. Soc. Tosc. Sci. Nat., vol. 62, pg. 88.
- GRIM R. E., (1953) - *Clay mineralogy*, pg. 372. Mc Graw-Hill, New York.
- MAC EWAN D. M. C., (1948) - *Complexes of Clay with organic compounds*. Trans. Faraday Soc., vol. 44, pg. 349.
- MAC EWAN D. M. C., (1956 a) - *A study of an interstratified illite-montmorillonite clay from Worcestershire, England*. Proc. 4th Nat. Conf. on Clays and Clay Miner., pg. 166.

- MAC EWAN D. M. C., (1956 b) - *Fourier transform methods for interpreting X-ray diffraction from lamellar systems*. Koll. Zeits., vol. 149, fasc. 2-3, pg. 96.
- MORELLI G. L., (1960) - *Ricerche mineralogiche sulle argille scagliose provenienti da perforazioni petrolifere del Preappennino settentrionale*. Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lett., vol. 94, pg. 467.
- PELLIZZER R., GUIDETTI G., (1959) - *Ricerche sulle argille scagliose della zona di S. Clemente nella media Val Sillaro (Appennino Emiliano)*. Rend. S.M.I. pg. 191.
- RANKAMA K., SAHAMA TH. G., (1950) - *Geochemistry*, pg. 206. The University of Chicago Press., Chicago.