

RICCARDO SERSALE

Istituto di Chimica Industriale dell'Università di Napoli

RICERCHE SPERIMENTALI SULLA COSTITUZIONE,
SULLA GENESI E SUL COMPORTAMENTO CHIMICO
DEI TUFI VULCANICI

Riassunto. — L'autore dà conto dei risultati delle ricerche effettuate sottoponendo a differenti indagini parecchi campioni di tufi vulcanici, appartenenti a vari distretti eruttivi.

Pone, in primo luogo, in luce che la massa di fondo, cementante, dei tufi litoidi studiati è di natura zeolitica e che i termini zeolitici predominanti sono risultati: *herschelite*, *cabasite* e *phillipsite*.

Successivamente dimostra che è possibile riprodurre alcuni tipi di tufi vulcanici, sottoponendo a trattamento idrotermale — in ambiente debolmente alcalino ed in condizioni fisiche appropriate — dei materiali piroclastici, nonché delle ossidiane di differente composizione chimica, concludendo che la genesi dei detti tufi è da attribuirsi ad un processo di zeolitizzazione che ha interessato la base vetrosa, altamente reattiva, dei detti materiali piroclastici, incoerenti, provocando la conseguente cementazione.

Accerta ancora che il passaggio: materiale incoerente → materiale litoide non comporta la perdita di alcune peculiari caratteristiche — fra le quali, principalmente, l'attività fissatrice della calce — che le tipiche pozzolane possiedono in larga misura in virtù della particolare instabilità acquisita per effetto dell'energica tempra subita, ma che, al contrario, detta attività risulta, in generale, esaltata.

Rileva infine che la su ricordata attività « pozzolanica » non è da porsi in relazione che solo marginalmente con l'attitudine allo scambio delle basi, acquisita dal materiale a seguito del processo di zeolitizzazione, ma, principalmente, con la reattività, particolarmente alta, caratteristica della struttura zeolitica.

Nel quadro delle ricerche che veniamo svolgendo sui materiali naturali a comportamento « pozzolanico », ho avuto modo di prendere in esame numerosi campioni di tufi vulcanici appartenenti a differenti distretti eruttivi e di constatare che la loro attività « pozzolanica » — l'attitudine, cioè, a reagire con l'idrossido di calcio, in presenza d'acqua, con conseguente formazione di composti dotati di proprietà cementanti — supera, in linea generale, quella riscontrabile per le corrispondenti tipiche pozzolane.

Questa interessante constatazione mi ha spinto a rivolgere la mia attenzione, prima di tutto, allo studio della costituzione mineralogica e chimica dei campioni di tufo esaminati, a propormi, successivamente, il problema della loro riproduzione a partire dai corrispondenti materiali piroclastici ed infine a cercare d'interpretare il meccanismo che presiede all'elevata attività « pozzolanica » che essi dimostrano.

Dell'insieme delle ricerche eseguite, nonchè delle relative conclusioni, riferisco succintamente nel corso della presente nota.

• • •

I campioni di tufo vulcanico che ho sottoposto ad indagine sono riportati quì di seguito, corredati delle notizie necessarie alla loro individuazione.

<i>Tufi alcali - trachitici flegrei</i>	}	a) Tufo giallo napoletano (1)
		b) Tufo verde, rione delle Mofete (2)
		c) Tufo verde ischitano, M. Epomeo (3)
<i>Tufi alcali - trachitici renani</i>		d) Tufo della regione dell'Eifel (4)
<i>Tufi alcali - trachitici delle Isole Canarie</i>		e) Tufo giallo della Gran Canaria (5)
<i>Tufi leucitici dei vulcani del Lazio (da vicoitici a leucititici)</i>	}	f) Tufo « lionato » dei Colli Albani (6)
		g) « Peperino » dei Colli Albani (7)
		h) Tufo rosso a scorie nere della regione Sabazia (8)
		i) Tufo rosso a scorie nere della regione Cimina (9)
<i>Tufi nefelimitici - leucitici del Monte Vulture</i>		l) Tufo « carpato » di Melfi (10).

Tutti i sopra elencati campioni sono stati in primo luogo sottoposti alle analisi: chimica, ottica e roentgenografica, nonchè ad indagini complementari, quali: analisi termo-differenziale e termoponderale.

L'analisi chimica ha sostanzialmente posto in luce, accanto a sensibili quantità di alcali e, talvolta di calcio, tenori abbastanza elevati, per quasi tutti i campioni esaminati, di acqua stabilmente fissata (cfr. tab. 1).

TABELLA 1
(percentuale sul secco a 105°C)

	H ₂ O ⁺
Tufo giallo napoletano	9,11
Tufo verde, rione delle Mofete	3,38
Tufo verde ischitano	3,81
Tufo dell'Eifel	8,73
Tufo della Gran Canaria	6,28
Tufo « lionato » via Casilina (fra Labico e Valmontone)	10,00
« Peperino », parco Chigi, Ariccia	5,82
Tufo rosso, Prima Porta (reg. Sabazia)	10,85
Tufo rosso, Anfiteatro di Sutri (reg. Cimina)	8,02
Tufo « carpato », cava « Gen. Severini »	10,09

L'analisi termo-ponderale ha consentito di rilevare che detta acqua stabilmente fissata viene espulsa con andamento del tutto regolare senza, cioè, presenza di punti singolari nei diagrammi di demolizione termica (cfr. figg. 1 a ed 1 b).

L'analisi termo-differenziale, in accordo con quella termo-ponderale, localizzando con maggior precisione la temperatura che interessa l'effetto endotermico principale, ha consentito di rilevare per alcuni campioni anche la presenza di modesti quantitativi di costituenti accessori, quali, in primo luogo, « minerali delle argille », sfuggiti alle altre indagini, nonchè carbonato di calcio (cfr. figg. 2 a, 2 b, 2 c, 2 d).

L'analisi roentgenografica, che è stata eseguita sulla massa di fondo dei tufi in oggetto — dopo accurato allontanamento dei differenti inclusi che essa cementa — ha consentito poi di stabilire chiaramente che per tutti i campioni esaminati essa è di natura zeolitica.

I diffrattogrammi di raggi X ⁽¹⁾ rilevati per il tufo giallo napoletano e per quello della regione dell'Eifel consentono infatti di rico-

(¹) Tutti i roentgenogrammi che compaiono nella presente nota sono stati ottenuti adoperando una camera del diametro di cm. 114,59 e la radiazione Cu K.

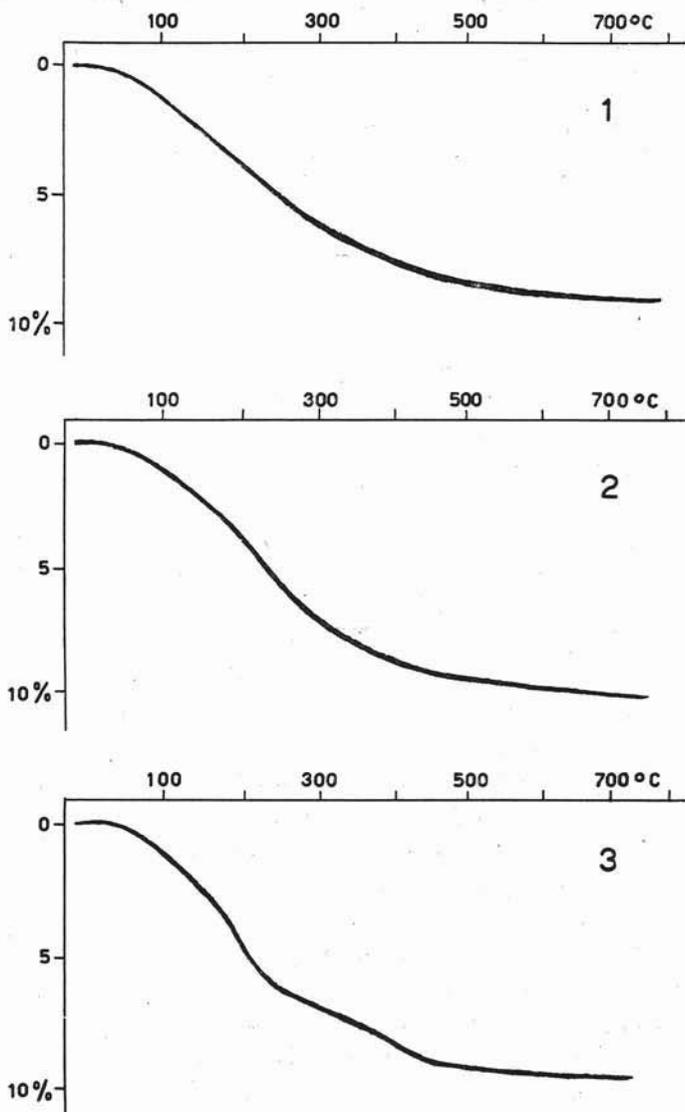


Fig. 1 a. — Diagrammi perdita di peso/temperatura. (1) Tufo giallo napoletano; (2) Tufo renano dell'Eifel; (3) Tufo giallo della Gran Canaria.

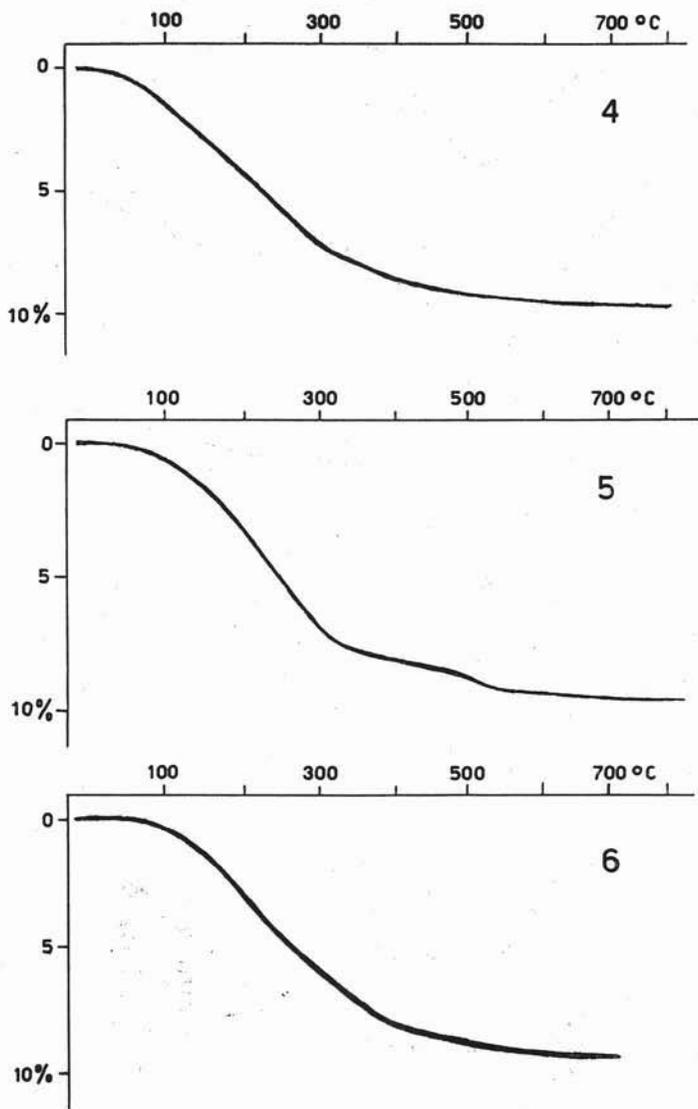


Fig. 1 b. — Diagrammi perdita di peso/temperatura. (4) Tufo « lionato », via Casilina fra Labico e Valmontone; (5) Tufo rosso a scorie nere, Sutri (Anfiteatro); (6) Tufo « carpato », Melfi (cava Gen. Severini).

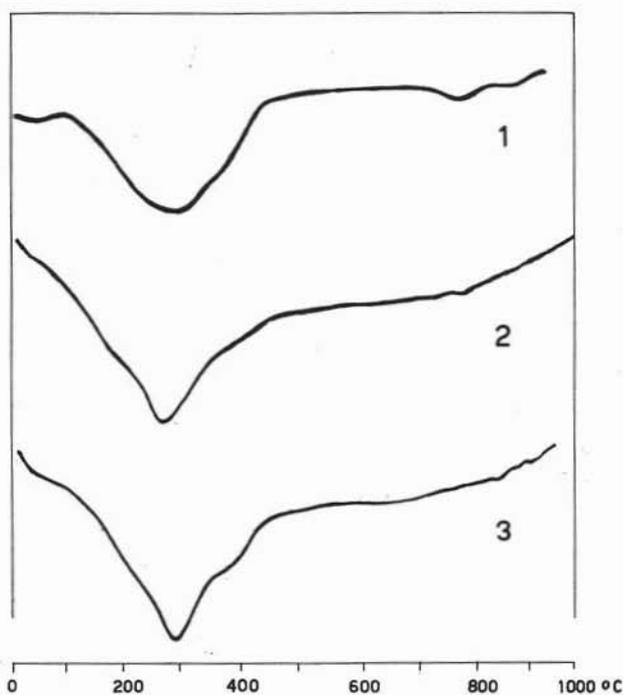


Fig. 2 a. — Diagrammi termo-differenziali. (1) Tufo giallo napoletano; (2) Tufo giallo della Gran Canaria; (3) Tufo «lionato», via Casilina.

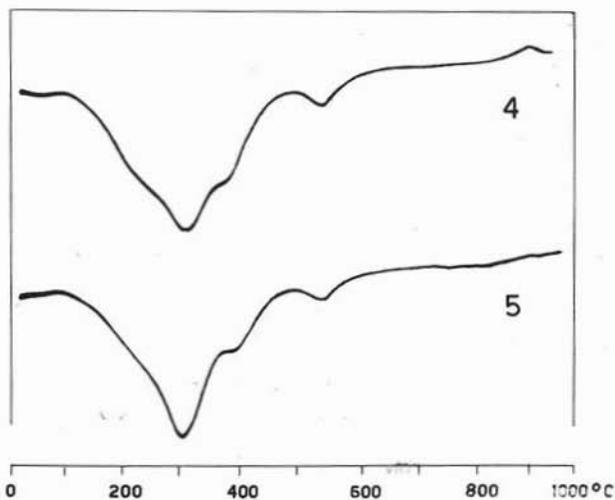


Fig. 2 b. — Diagrammi termo-differenziali. (4) Tufo «lionato», via Ardeatina; (5) Tufo «lionato», via Casilina.

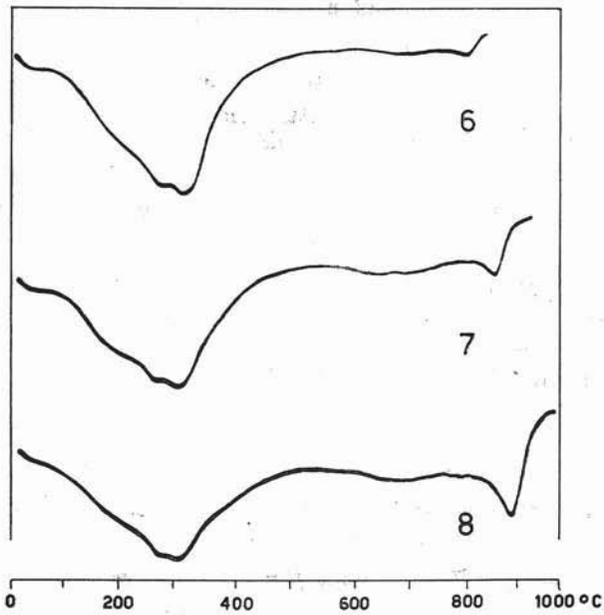


Fig. 2 c. — *Diagrammi termo-differenziali.* (6) « Peperino » romano, strada Ariccia Albalonga, Km. 10; (7) « Peperino » romano, Cave Petrare a sud di Marino; (8) « Peperino » romano, Parco Chigi Ariccia.

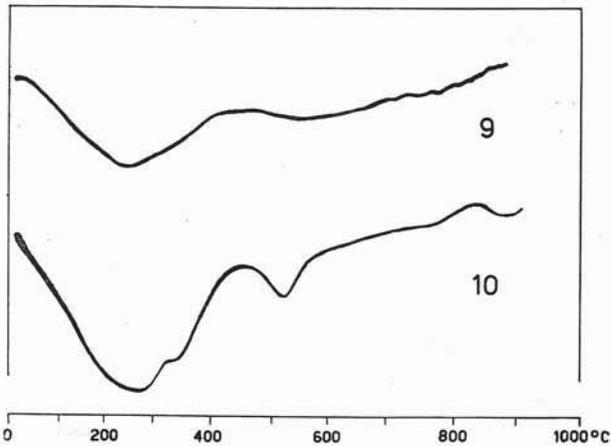


Fig. 2 d. — *Diagrammi termo-differenziali.* (9) Tufo giallo renano dell'Eifel; (10) Tufo rosso a scorie nere, Sutri (Anfiteatro).

noscere chiaramente la presenza delle principali righe dello spettro della herschelite, un termine ad alto contenuto di potassio della serie delle cabasiti (cfr. fig. 3).

Il diffrattogramma del tufo giallo della Gran Canaria, anch'esso alcali-trachitico, mostra con tutta evidenza la presenza delle righe dello spettro della phillipsite, e, parimenti, tale minerale zeolitico risulta essere il costituente fondamentale della massa di fondo di alcuni campioni di tufo « lionato », leucititico (cfr. fig. 4).

Per altri campioni di tufo « lionato », detto costituente fondamentale è risultato essere la cabasite, analogamente a quanto è riscontrabile per il tufo rosso a scorie nere di Prima Porta (regione Sabazia) e per quello dell'Anfiteatro di Sutri (regione Cimina) (cfr. fig. 5).

Per il « peperino » di Ariccia (cfr. fig. 3) il costituente zeolitico predominante nella massa di fondo, sempre dopo conveniente allontanamento degli inclusi, è risultato essere l'herschelite, mentre nella massa di fondo del tufo « carpato » di Melfi prevale la cabasite.

Per i tufi verdi della regione flegrea, alcali-trachitici, il diffrattogramma di raggi X, eseguito sul « tout venant », ha rilevato chiaramente la presenza delle righe principali dello spettro dell'analcime, con righe estranee appartenenti a quello dell'ortoclasio. Lo spettrogramma, infine, della materia verde più carico, ottenuta per separazione meccanica, ha inoltre consentita l'individuazione delle principali righe dello spettro della glauconite ⁽¹⁾, (cfr. fig. 6).

L'esame ottico, eseguito su tutti i campioni di tufo precedentemente elencati, ha permesso di riconoscere e classificare con sicurezza i differenti frammenti cristallini e, quando presenti, le pomici distribuite nell'impasto. La sostanza interstiziale, cementante, nella quale si trova il costituente od i costituenti zeolitici, è però, apparsa, per quasi tutti i campioni esaminati, costantemente isotropa.

Minerali appartenenti alla famiglia delle zeoliti sono risultati tuttavia riconoscibili sicuramente per via ottica soltanto esaminando sezioni sottili ricavate dai campioni di tufo « lionato » e di « peperino » studiati. Infatti, le cavità di dette rocce appaiono frequentemente tappezzate di tali cristalli; essi si trovano altresì presenti in venule ed in

⁽¹⁾ Si ricordi che celadonite e glauconite sono costantemente accompagnate da zeoliti.

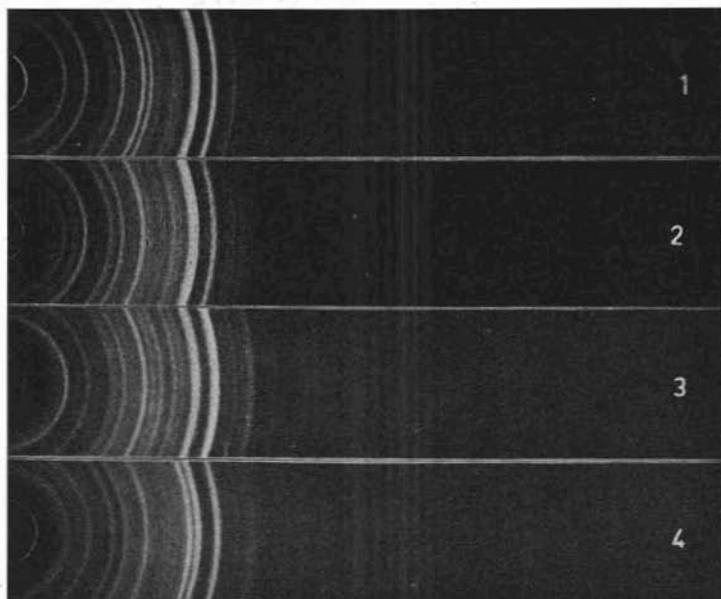


Fig. 3. — (1) Herschelite di Aci Castello (Catania); (2) Tufo giallo napoletano; (3) «Peperino» di Ariccia; (4) Tufo giallo dell'Eifel.

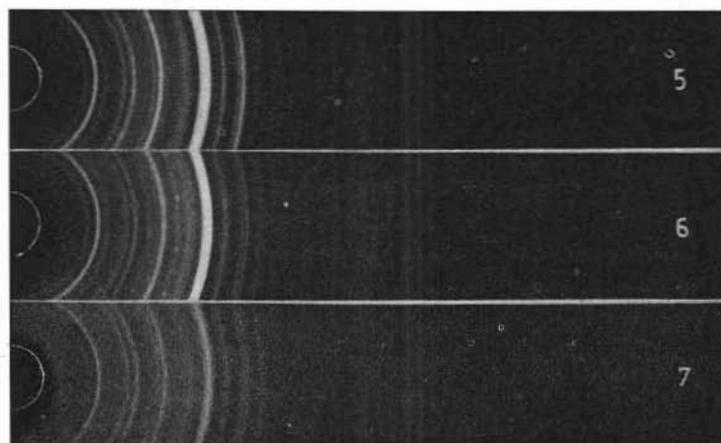


Fig. 4. — (5) Phillipsite, Monte Somma; (6) Tufo giallo della Gran Canaria; (7) Tufo «lionato», via Casilina.

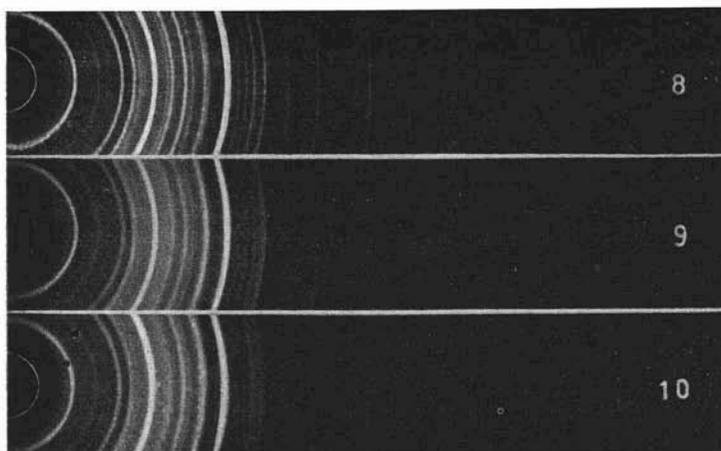


Fig. 5. — (8) Cabasite, Rubendörfel (Cecoslovacchia); (9) Tufo « lionato », via Ardeatina; (10) Tufo « lionato », via Casilina.

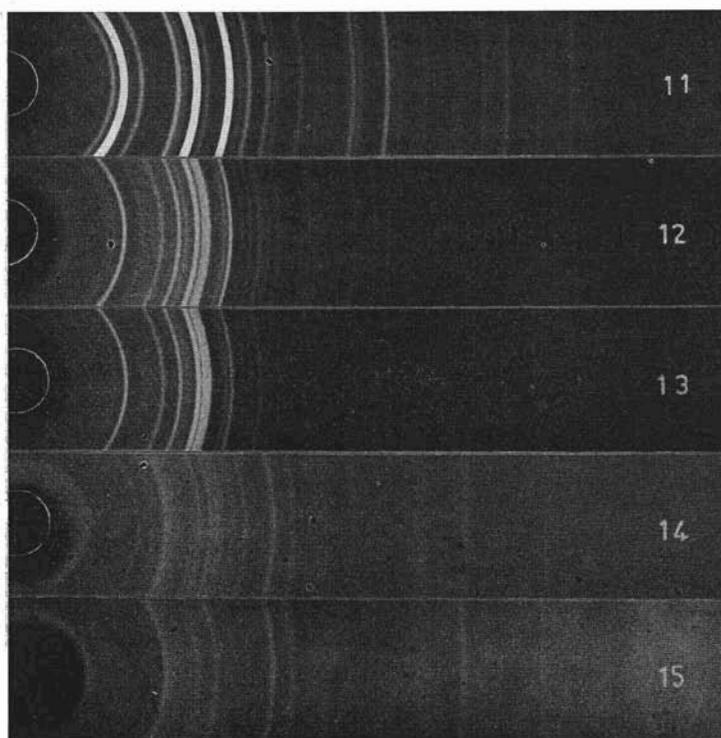


Fig. 6. — (11) Analcime, Isola dei Ciclopi (Catania); (12) Tufo verde, Ischia M. Epomeo; (13) Tufo verde, Rione Mofete Campi Flegrei; (14) Sabbia verde glauconitica; (15) Tufo verde ischitano, frazione verde più carico.

nidi, specie nelle cellette delle scorie (cfr. fig. 7). Come già evidenziato, la sostanza interstiziale appare, anche per detti campioni, isotropa.

Ho creduto utile confermare i risultati dell'indagine roentgenografica, ricercando nelle rocce in esame qualcuna delle più significative

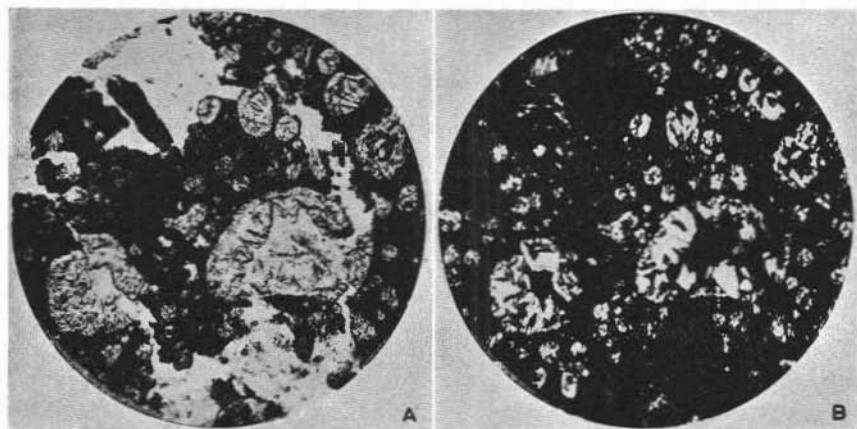


Fig. 7. — *Sezioni sottili, ingrandimento all'origine 50 X. Tufo « lionato », via Prenestina. (A) luce naturale; (B) nicols +.*

caratteristiche di comportamento che contraddistinguono i minerali zeolitici.

Un primo indizio è già stato fornito dai diagrammi di disidratazione termica, i quali, in accordo con quanto è rilevabile per i minerali della su ricordata famiglia, mostrano un andamento del tutto regolare ed indicano che l'acqua stabilmente fissata viene espulsa senza distruzione del reticolo cristallino.

In accordo con i risultati dell'indagine roentgenografica stanno ancora i dati delle prove di valutazione della capacità di scambio basico, le quali sono state eseguite cimentando i campioni di tufo in oggetto con soluzioni saline contenenti cationi opportunamente scelti (vicarianti). Come infatti mostra la fig. 8, nella quale a titolo di esempio compaiono soltanto alcune delle prove effettuate, i campioni di tufo vulcanico esaminati manifestano tutti una notevole attività di scambio, attività che è anche determinabile con discreta approssimazione.

* * *

Le differenti indagini che sono state espletate sui campioni di tufo vulcanico portano alla conclusione che la massa di fondo, cementante, delle rocce in esame è di natura zeolitica. Questa considerazione che invita a ricercare in un processo di zeolitizzazione le cause che hanno promosso in natura il passaggio: materiale incoerente → materiale

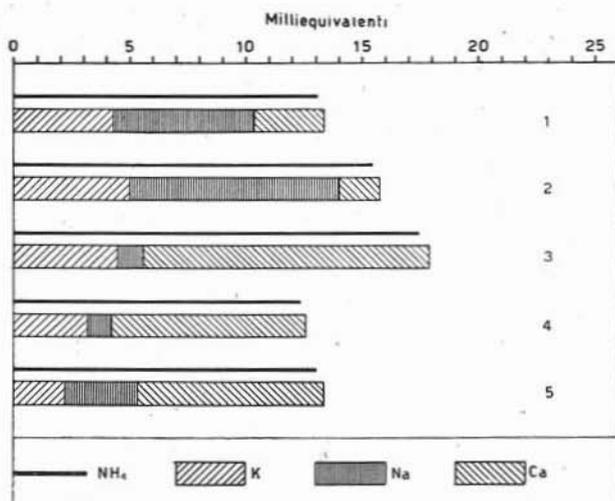


Fig. 8. — *Valutazione della capacità di scambio basico.* (1) Tufo giallo renano dell'Eifel; (2) Tufo giallo della Gran Canaria; (3) Tufo « lionato », via Ardeatina; (4) Tufo rosso a scorie nere Prima Porta (reg. Sabazia); (5) Tufo « carpato » Melfi.

litoide, mi ha spinto a tentare di riprodurre con esperienze di laboratorio le condizioni che presumibilmente hanno favorito il su ricordato passaggio.

E' noto che le zeoliti costituiscono un gruppo particolare di silicati idrati, i quali hanno preso origine in natura per effetto di reazioni idrotermali (11). Nel caso dei tufi vulcanici è presumibile che il processo di alterazione, connesso alle su ricordate reazioni, abbia specificamente interessato la base vetrosa, altamente reattiva, del materiale piroclastico originario.

In base alle predette considerazioni ho scelto come materiale di partenza la tipica pozzolana del 2° periodo flegreo, della formazione esistente a nord della strada Capodimonte Marano e ad est del Parco di Capodimonte e la ho sottoposta a trattamento idrotermale in differenti condizioni, nell'intento di riprodurre la sua trasformazione in tufo giallo.

La scelta di tale pozzolana è stata determinata dal fatto che la ricordata formazione è stata compiutamente studiata dal PROF. SCHEBILLO (12), il quale, in alcune cave della zona, ha potuto osservare con chiara evidenza il passaggio: pozzolana → tufo giallo, attraverso il termine intermedio denominato « mappamonte » ed attribuire detto passaggio ad un fenomeno di autometamorfismo.

Il fatto poi di avere sotto mano la serie completa dei materiali naturali rappresentava per me una circostanza vantaggiosa, in quanto ero in grado di paragonare i solidi, ottenuti dai differenti trattamenti idrotermali sulla pozzolana di partenza, con i termini della serie naturale e giudicare così dell'efficienza dei suddetti trattamenti, nonché dell'intensità delle trasformazioni prodotte con le modalità sperimentali prescelte.

Le variabili che ho preso in esame sono state: temperatura, pressione, natura chimica dell'ambiente circostante, durata del trattamento.

Le condizioni sperimentali che sono risultate le più idonee a conseguire la trasformazione: pozzolana → tufo giallo, sono state:

ambiente: alcalino

soluzione di contatto: KOH 1%

temperatura: ~ 235 ÷ 280°C

pressione: ~ 30 ÷ 60 Kg/cm²

durata del trattamento: 15 ÷ 30 ore.

Come infatti mostra la fig. 9, il diffrattogramma di raggi X del materiale ottenuto a seguito del trattamento idrotermale nelle condizioni sopra riportate è del tutto simile a quello del tufo giallo napoletano e questa constatazione è confermata dalle indagini complementari effettuate ed i cui risultati riporto qui di seguito.

In tab. 2 si raffrontano infatti i dati delle analisi chimiche eseguite rispettivamente: sulla pozzolana tal quale, sulla medesima dopo il trattamento idrotermale nelle condizioni specificate, nonchè sul tufo giallo napoletano.

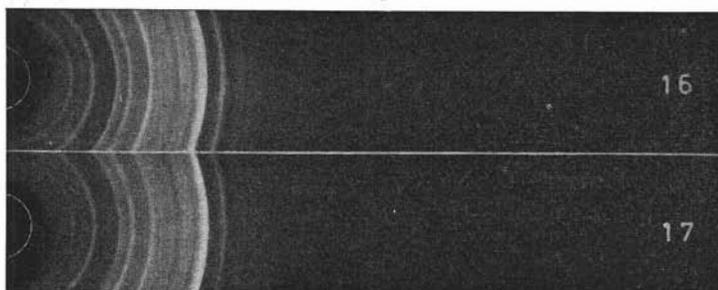


Fig. 9. — (16) Tufo giallo napoletano; (17) Pozzolana del 2° periodo flegreo, dopo tratt. idrotermale a $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$, $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; soluz. contatto: KOH 1%.

TABELLA 2

(percentuale sul secco a 105°C)

Pozzolana (Cava Improta, Ponti Rossi)	Pozzolana, dopo trattam. idrot. a $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$; $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; KOH 1%. —	Tufo giallo napoletano (Cava Improta, Ponti Rossi)
SiO_2	57,80	54,68
$\text{Al}_2\text{O}_3 (+ \text{TiO}_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4)$	18,34	17,70
Fe_2O_3	2,20	3,82
FeO	2,14	0,29
MgO	0,97	0,95
CaO	3,15	3,66
K_2O	8,05	6,38
Na_2O	4,18	3,43
H_2O^+	3,75	9,11
	100,58	100,02

I dati della tab. 2 mostrano che per effetto del trattamento idrotermale la pozzolana di partenza fissa stabilmente un sensibile quantitativo d'acqua. A detto incremento del titolo d'acqua si accompagna una diminuzione del tenore di silice ed un calo del titolo di alcali, in totale. Il leggero aumento del titolo di potassio che l'analisi chimica della pozzolana sottoposta a trattamento idrotermale segnala, a scapito del titolo di sodio, è da attribuirsi alle condizioni sperimentali adottate (soluzione di contatto: KOH 1%).

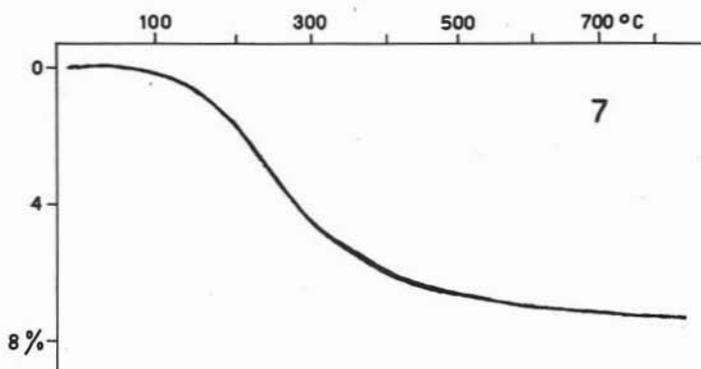


Fig. 10. — Diagramma perdita di peso/temperatura. (7) Pozzolana flegrea, dopo trattamento idrotermale a $t \sim 235^{\circ}\text{C}$; $p \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; soluz. di contatto: KOH 1%.

In aggiunta alle variazioni già segnalate si rileva che il trattamento idrotermale nelle condizioni prescelte comporta un notevole incremento del rapporto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$, rispetto a quello della pozzolana originaria. Quest'ultima constatazione è da porsi in relazione con il passaggio del materiale: da grigio (pozzolana) a giallo paglierino (tufo). Nel complesso, i dati dell'analisi chimica della pozzolana sottoposta al trattamento idrotermale in parola armonizzano con le variazioni nella composizione chimica che comporta in natura il passaggio da pozzolana a tufo giallo (cfr. tab. 2).

Inoltre, il diagramma di disidratazione termica della pozzolana sottoposta a trattamento idrotermale nelle condizioni descritte, denuncia,

in accordo con l'aspettativa, l'assenza di punti singolari (cfr. fig. 10) e la prova di valutazione della capacità di scambio basico (cfr. fig. 11), a differenza di quella sulla pozzolana tal quale, è nettamente positiva.

A completamento delle ricerche espletate nell'intento di accertare in modo inequivocabile l'avvenuta trasformazione, per via idrotermale, della pozzolana in tufo giallo, ho creduto utile avvalermi anche dell'ausilio delle osservazioni in microscopia elettronica ed ho pertanto

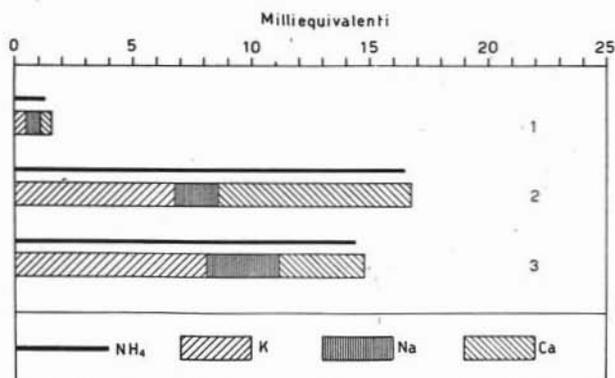


Fig. 11. — *Valutazione della capacità di scambio basico.* (1) Pozzolana del 2° periodo flegreo; (2) Tufo giallo napoletano; (3) La medesima pozzolana di cui al n. (1), dopo trattamento idrotermale a $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$; $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; soluz. di contatto: KOH 1%.

allestito dei preparati prelevando con ansa di platino una piccola aliquota di sospensione in acqua di pozzolana tal quale e di pozzolana sottoposta a trattamento idrotermale nelle condizioni specificate più sopra, trasferendo successivamente detta aliquota su film di « formovar ». I risultati delle osservazioni, avvenute dopo conveniente evaporazione del mezzo disperdente, sono riportati in fig. 12 e confermano la profonda trasformazione subita dal vetro pozzolanico, per effetto del trattamento idrotermale, con progressivo accentuarsi del carattere cristallino e conseguente evoluzione verso l'assetto che caratterizza il tufo giallo, come chiaramente è stato posto in luce a mezzo dell'indagine roentgenografica (cfr. fig. 9).

In fig. 12 la micrografia n. 1 si riferisce ad un'osservazione sulla pozzolana tal quale. Riconoscibile la caratteristica frattura vetrosa, concoide, presentata dai granelli.

La micrografia n. 2 mostra invece il risultato dell'osservazione della medesima pozzolana, dopo trattamento idrotermale nelle condizioni innanzi dette. E' scomparsa la frattura vetrosa, i granelli si pre-

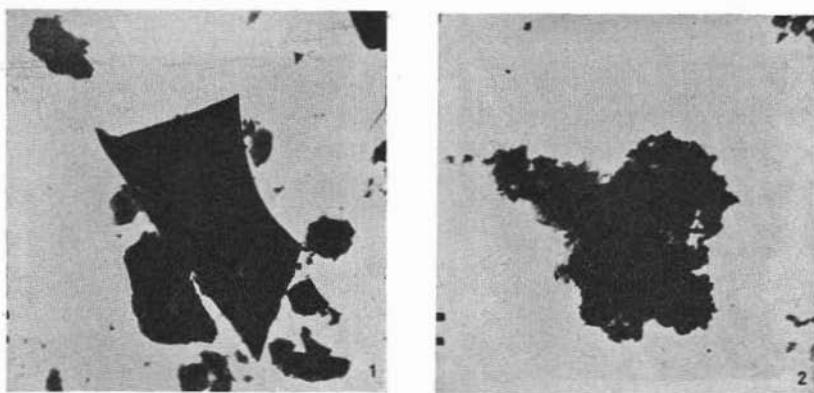


Fig. 12. — *Micrografie elettroniche*. Ingrandimento all'origine 5000 X.
1) Pozzolana flegrea; 2) La stessa, dopo trattamento idrotermale a $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$;
 $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; soluz. di contatto: KOH 1%.

sentano ora a contorno frastagliato ed è visibile ai loro bordi la presenza di un prodotto di neo-formazione, semi-trasparente, che con ogni probabilità ha preso origine per zeolitizzazione del vetro originario.

Il trattamento idrotermale — sempre nelle condizioni che sono state precisate più sopra — è stato ripetuto tanto a partire dal lapillo pomiceo, prelevato nella medesima Cava Improta ai Ponti Rossi (Capodimonte), quanto da una ossidiana alcalitrichitica artificiale, preparata cioè per fusione e successiva rapida tempra di un materiale polverulento, eminentemente sanidinico, che si rinviene sovente nella pianura campana fra i tre sistemi vulcanici: Somma-Vesuvio, Roccamonfina e Campi Flegrei e che viene volgarmente indicato con il nome di « cinerazzo » (13).

Il campione sottoposto ad esame proviene dalla zona di Franco-lise (Caserta).

Su entrambi i ricordati materiali (lapillo e vetro alcali-trachitico), sottoposti a trattamento idrotermale sempre nelle condizioni innanzi dette, ho eseguite tutte le indagini delle quali ho dettagliatamente dato conto nel caso della pozzolana e l'intera sperimentazione converge nel-

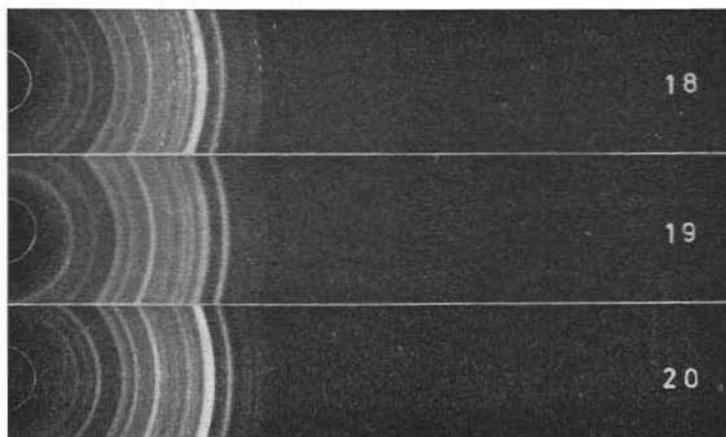


Fig. 13. — (18) Lapillo pomiceo del 2° periodo flegreo, dopo trattamento idrotermale a $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$; $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; soluz di contatto: KOH 1%. (19) Ossidiana artificiale, alcalitrachitica, dopo trattam. idroter. analogo a quanto sopra; (20) Tufo giallo napoletano.

l'indicare che, a parità di trattamento, il comportamento è del tutto simile a quello registrato appunto a partire dalla pozzolana.

Nel corso della presente nota, per brevità, mi limito a riportare soltanto la documentazione relativa all'esame roentgenografico dei solidi a fine esperienza, diffrattogrammi che, come mostra la fig. 13, simili fra loro, sono analoghi a quello rilevato per la pozzolana dopo identico trattamento ed a porre in luce in tab. 3 l'incremento del tenore d'acqua stabilmente fissata che per entrambi i materiali fa seguito al trattamento idrotermale.

TABELLA 3

(percentuale sul secco a 105°C)

	H ₂ O ⁺
Lapillo pomiceo (tal quale)	2,58 ^a
Lo stesso, dopo tratt. idrot. a t = ~235°C; p = ~30 Kg/cm ² ; soluz. di contatto: KOH 1%	8,02
Vetro alcali-trachitico, per fusione e tempra del « cinerazzo »	ass.
Lo stesso, dopo tratt. idrot. a t = ~235°C; p = ~30 Kg/cm ² ; soluz. di contatto: KOH 1%	7,77

Le risultanze della sperimentazione fin qui condotta convergono nell'indicare che il passaggio: materiale incoerente → materiale litoide, la cui interpretazione è alla base della presente ricerca, è da attribuirsi ad un processo di zeolitizzazione che ha interessato la base vetrosa, altamente reattiva, delle rocce piroclastiche originarie, eruttate a seguito delle esplosioni vulcaniche.

I gas delle dette esplosioni, avendo trascinato con violenza e disperso nell'atmosfera i frammenti di magma liquido, ne hanno provocato la tempra e lo stabilirsi dello stato vetroso. Dette particelle vetrose, depositandosi successivamente, hanno dato origine a coltri più o meno spesse di materiale incoerente, il quale, sotto l'azione concomitante di temperature sufficientemente elevate e di pressioni moderate, in presenza del vapor d'acqua e dei componenti volatili, fra i quali in primo luogo gli alcali, sprigionatisi dal materiale piroclastico sotto l'azione termica, e sollecitato dagli stessi gas che lo hanno trascinato, ha subito quella profonda trasformazione — per azione idrotermale o pneumatolitica — che ha determinata la sua zeolitizzazione e la conseguente cementazione.

Pertanto il ricordato passaggio: materiale incoerente → materiale litoide, che comporta le variazioni di composizione chimica e di struttura che sono state poste in evidenza nel corso della presente nota, è da interpretarsi come vero e proprio fenomeno di autometamorfismo.

* * *

Nel corso della sperimentazione idrotermale che è stata condotta a partire dai sopra ricordati materiali alcali-trachitici, incoerenti, al fine di trasformarli in prodotti aventi caratteristiche chimiche e strutturali

simili a quelle del tufo giallo napoletano, si sono fatte interessanti constatazioni concernenti le variabili che influenzano composizione e struttura del solido a fine esperienza e che ritengo utile porre in luce, sia pure fugacemente, in quanto consentono di trarre utili indizi a proposito della genesi dei tufi vulcanici.

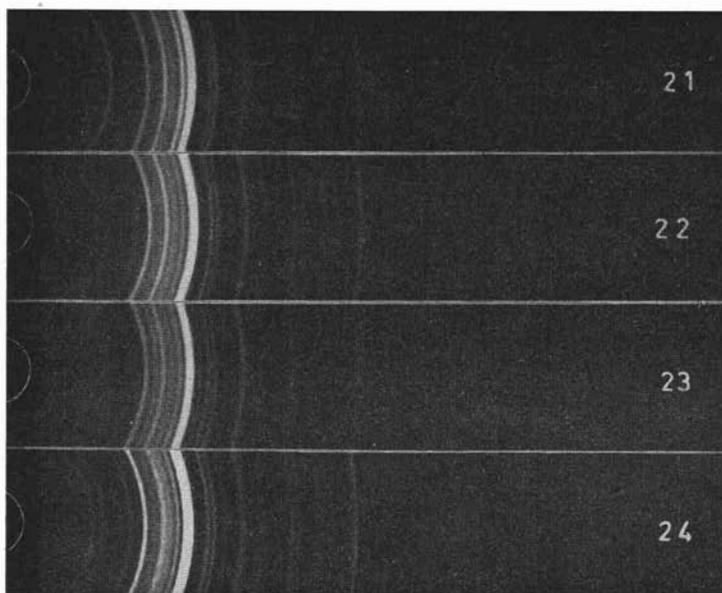


Fig. 14. — (21) Pozzolana flegrea, dopo tratt. idrot. a $p \sim 120 \text{ Kg/cm}^2$; $t \sim 330^\circ\text{C}$; soluz. contatto: KOH 1%; (22) Pozzolana flegrea, dopo tratt. idrot. a $p \sim 200 \text{ Kg/cm}^2$; $t \sim 375^\circ\text{C}$; soluz. contatto: KOH 3%. (23) Tufo giallo napoletano, dopo tratt. idrot. in condizioni analoghe a quelle di cui al n. (21); (24) Ortoclasio.

Un peso determinante spetta infatti alle condizioni fisiche che regolano il processo idrotermale e, sempre in ambiente alcalino, alla natura dell'agente chimico presente nella soluzione di contatto, nonché alla sua concentrazione.

In fig. 14 i diffratogrammi di raggi X — che si riferiscono ai materiali incoerenti di cui sopra sottoposti a trattamento idrotermale alla pressione di circa 120 Kg/cm^2 , alla temperatura di 330°C , in presenza di soluzione di KOH all'1% — mostrano che all'aumentare della

temperatura e della pressione scompaiono le righe caratteristiche dello spettro dell'herschelite e compaiono quelle relative allo spettro dell'analcime, nonchè quelle principali dello spettro dell'ortoclasio.

Detto spettrogramma rimane immutato anche operando a temperature e pressioni più elevate di quelle ora ricordate ($p \sim 200 \text{ Kg/cm}^2$; $t \sim 375^\circ\text{C}$). Se però si aumenta la concentrazione di potassa della soluzione di contatto (da circa l'1% a circa il 3%), nelle identiche condizioni fisiche scompaiono dal diffrattogramma le righe dello spettro dell'analcime, conseguendosi la feldspatizzazione ad ortoclasio del materiale di partenza.

Le segnalate trasformazioni sono confermate dalle variazioni di composizione chimica e dal diverso comportamento che i solidi accusano.

Mi limito in tab. 4 a far risultare la diminuzione del titolo di acqua stabilmente fissata da parte dei solidi all'aumentare della temperatura e della pressione del trattamento idrotermale.

TABELLA 4

(percentuale sul secco a 105°C)

	H_2O^+
Pozzolana (Cava Improta, Ponti Rossi), tal quale	3,75
Pozzolana, dopo trattamento idrotermale a $p \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; $t \sim 235^\circ\text{C}$, sol. KOH 1%	7,39
Pozzolana, dopo trattamento idrotermale a $p \sim 120 \text{ Kg/cm}^2$; $t \sim 330^\circ\text{C}$, sol. KOH 1%	3,25
Pozzolana, dopo trattamento idrotermale a $p \sim 200 \text{ Kg/cm}^2$; $t \sim 375^\circ\text{C}$, sol. KOH 3%	0,92

Un comportamento del tutto simile è stato riscontrato per il tufo giallo, ed anche per i singoli minerali zeolitici: herschelite e cabasite.

Per quanto attiene poi all'influenza esercitata dalla natura chimica dell'agente « mineralizzatore » sul decorso del processo idrotermale, è risultato che i differenti materiali alcali-trachitici incoerenti, più sopra ricordati — i quali in ambiente alcalino per potassa ed in appropriate condizioni fisiche risultano zeolitizzabili ad herschelite per trattamento idrotermale, come più sopra è stato compiutamente illustrato — allorchè trattati in identiche condizioni, ma in presenza di soluzione di soda, sono invece zeolitizzabili ad analcime (cfr. fig. 15), (14).

Incrementando le condizioni fisiche del trattamento idrotermale compaiono, accanto alle righe dell'analcime, quelle principali appartenenti allo spettro dell'ortoclasio, probabilmente sodifero.

In base a tale comportamento del vetro alcali-trachitico è possibile lumeggiare la genesi del tufo verde ischitano e di quello che costituisce la piattaforma su cui si imbase il tufo giallo napoletano.

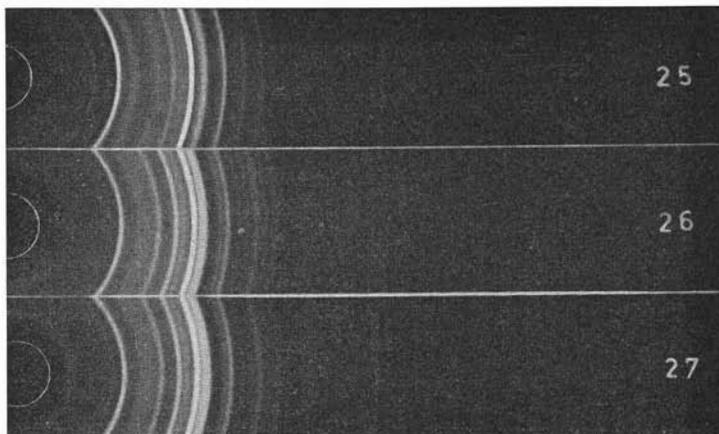


Fig. 15. — (25) Pozzolana flegrea dopo tratt. idrot. a $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; $t = \sim 235^\circ\text{C}$; soluz. contatto: NaOH 1%; (26) Tufo verde ischitano; (27) Tufo giallo napoletano, dopo tratt. idrot. a $p = \sim 120 \text{ Kg/cm}^2$; $t = \sim 330^\circ\text{C}$; soluz. contatto: NaOH 1%.

Ricordando infatti che per entrambi i tufi verdi il termine zeolitico, predominante nella massa di fondo, cementante, è risultato l'analcime, è lecito supporre che le condizioni ambientali nelle quali si sono originati i detti tufi sono state assai diverse da quelle che invece hanno presieduto alla formazione del tufo giallo. La presenza poi della glauconite quale costituente responsabile della caratteristica colorazione verde, la cui formazione viene considerata concordemente come tipico esempio di almirolisi ⁽¹⁾, conforta tale supposizione e fa presumere che l'origine dei detti tufi verdi sia da ricercarsi in eruzioni di tipo sottomarino del materiale piroclastico.

⁽¹⁾ (Cfr. EITEL W., *The physical chemistry of the silicates*. Chicago, 1954, p. 449 e seg.).

In tal caso i detti elementi vetrosi si sarebbero venuti a trovare in un ambiente che a differenza di quello subaereo (genesì del tufo giallo napoletano) è caratterizzato da parametri chimici e fisici permanenti e dove quindi la mineralizzazione dell'ambiente circostante, peraltro ben definita, è assai meno suscettibile di variazione di quanto non sia per l'ambiente subaereo. L'alta pressione esercitata dalla sovraincidente massa d'acqua, la temperatura dei materiali piroclastici, la mineralizzazione dell'ambiente circostante (prevalentemente sodico) sembrano tutti fattori atti a render conto del perchè la reazione di zeolitizzazione che ha dato origine ai tufi verdi abbia proceduto nel senso della formazione di analcime, in luogo che in quella di herschelite (tufo giallo).

Fin qui si è dato conto delle trasformazioni che, a partire da materiali alcali-trachitici, vetrosi, naturali od artificiali, è stato possibile realizzare per effetto di trattamenti idrotermali.

Nell'intento di accertare anche per altri tipi di materiali vetrosi, incoerenti, la stessa attitudine alla zeolitizzazione in appropriate condizioni idrotermali e pertanto di estendere le medesime considerazioni in riguardo alla loro genesi anche agli altri tipi di tufi vulcanici che sono stati descritti all'inizio di questa nota, ponendo in risalto la loro natura zeolitica, ho creduto utile sottoporre ad analogo trattamento idrotermale — sempre cioè in ambiente alcalino e nelle condizioni che si sono dimostrate più adatte al decorso del processo di zeolitizzazione, come ho più sopra indicato — alcune ossidiane artificiali preparate per fusione e successiva rapida tempra di lave maggiormente diffuse.

Il criterio che ha suggerito l'impiego di dette ossidiane quali materiali di partenza, in luogo delle corrispondenti rocce piroclastiche, incoerenti, è stato dettato dalla necessità di disporre di materiali i quali, in aggiunta alla qualifica dell'alta vetroosità, presentassero quella di esser esenti da alterazioni, come, ad esempio, « argillificazione » nel caso delle pozzolane romane (15). Il non disporre di un materiale assolutamente fresco avrebbe comportato una reazione meno pronta sotto trattamento idrotermale, e, probabilmente, complicato l'interpretazione dei risultati.

I tipi di lave, dalle quali finora ho preparato le ossidiane di cui sopra sono:

- Lava del Vesuvio (leucotefritica) (16);
 Lava dell'Etna (basaltica) (17);
 Lava del Vulture (haüynofiro) (18);
 Lava del Vulcano Laziale, (Selce romano, Cava di Rocca Priora), (leucitica);
 Comendite ossidiana (Pantelleria), (riolitica);
 Perlite di Ponza, (riolitica).

Per quanto attiene ai primi tre tipi di lave, la cui sperimentazione è terminata, i risultati ottenuti sono sintetizzabili come segue.

Comportamento al trattamento idrotermale nelle condizioni che si sono manifestate le più idonee a conseguire la zeolitizzazione nel caso dei materiali alcalitrachitici avanti esaminati ($t = \sim 235^{\circ}\text{C}$; $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$):

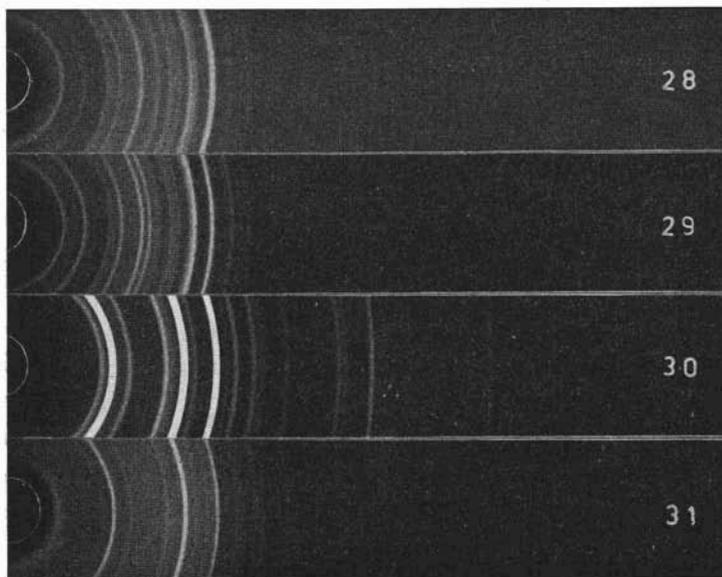


Fig. 16. — (28) Ossidiana leucotefritica artificiale, dopo tratt. idrot. a $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$; soluz. contatto: KOH 1%; (29) Herschelite, Aci Castello; (30) Analcime, Isola dei Ciclopi; (31) Ossidiana leucotefritica, dopo tratt. idrot. a $p = \sim 30 \text{ Kg/cm}^2$; $t = \sim 235^{\circ}\text{C}$; soluz. contatto: NaOH 1%.

a) *Vetro leucotefritico*: Pressocchè identico al comportamento del vetro alcali-trachitico, con diversificazioni di dettaglio. Come infatti mostrano i diffrattogrammi riportati in fig. 16, l'ossidiana leucotefritica di partenza risulta zeolitizzabile ad herschelite in presenza di soluzione diluita di KOH quale liquido di contatto e ad analcime, in identiche condizioni, ma in presenza di soluzione di soda di pari concentrazione.

b) *Vetro basaltico*: Nelle condizioni sperimentali quì sopra precisate si è conseguita soltanto la sua analcimizzazione. In ambiente debolmente potassico, infatti, si è rilevato, come mostra la fig. 17, uno

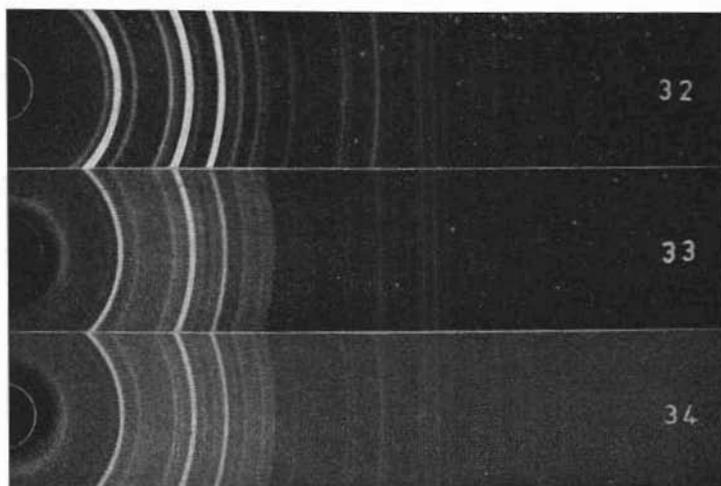


Fig. 17. — (32) Analcime, Isola dei Ciclopi; (33) Ossidiana basaltica artificiale, dopo tratt. idrot. a $p \sim 30$ Kg/cm²; $t \sim 235^\circ\text{C}$; soluz. contatto: NaOH 1%; (34) Ossidiana basaltica, dopo tratt. idrot. a $p \sim 30$ Kg/cm²; $t \sim 235^\circ\text{C}$; soluz. contatto: KOH 1%.

spettrogramma di diffrazione analogo a quello ottenuto operando in ambiente debolmente sodico (soluz. all'1%).

L'incremento della concentrazione di potassa della soluzione di contatto sembra ostacolare solo il processo di analcimizzazione, senza favorire l'herschelitizzazione.

c) *Vetro nefelin-leucitico* (dall'haiynofiro di Melfi): Comportamento identico a quello del vetro basaltico.

Si deve pertanto concludere che — in condizioni sperimentali normalizzate — l'aumento della basicità del vetro di partenza rappresenta, una variabile che influenza negativamente il decorso del processo di zeolitizzazione ad herschelite.

Non si ritiene però di dover dare soverchia importanza al termine zeolitico che prende origine a seguito del trattamento idrotermale, dipendendo detto termine da una serie cospicua di variabili, praticamente impossibili da riprodurre in laboratorio.

Si ritiene invece di assai maggior interesse sottolineare la notevole attitudine alla zeolitizzazione che i vetri vulcanici mostrano, con conseguente acquisto di caratteristiche costituzionali, fisico-meccaniche e di comportamento, assai simili a quelle dei tufi vulcanici.

Si crede pertanto di poter asserire che in aggiunta alla composizione chimica del vetro di partenza, la quale, come s'è visto, può anche variare entro determinati limiti, influenzino in maniera particolare il decorso del processo di zeolitizzazione nel senso della formazione di un termine zeolitico piuttosto che di un altro: le condizioni fisiche ed ambientali — ferma restando l'alcalinità del mezzo indispensabile al processo in istudio — e l'alta vetrosità del materiale di partenza.

Su tale asserzione, che al presente è solo parzialmente documentata, mi propongo di riferire con la dovuta completezza non appena le ricerche che ho in corso me lo consentiranno.

Ancora in sede di chiarimenti, resta da indagare a fondo sulle possibili relazioni che intercorrono tra la zeolitizzazione e la cosiddetta « argillificazione ». Spesso infatti, e particolarmente nella campagna romana, accanto a formazioni di « tufo zeolitico » si rinviene materiale « argillificato »; inoltre, come risulta dai precedenti diagrammi termodifferenziali, modesti quantitativi di « minerali delle argille » sono riconoscibili anche negli stessi « tufi zeolitici ».

Il problema dell'identificazione di detti « minerali delle argille » — che è strettamente connesso all'interpretazione della loro genesi — accanto a quelli della famiglia delle zeoliti, è poi di particolare difficoltà.

Dalle notizie che la letteratura offre sul processo di « argillificazione » sembra che, in linea generale, l'alterazione idrotermale di rocce ignee comporti di solito la formazione di minerali del gruppo del cao-

lino e di idromiche (illiti) se prevalgono condizioni acide di ambiente (19). In condizioni alcaline risulterebbe favorita invece la formazione di montmorilloniti.

Sembra ancora che l'alterazione superficiale prodotta dagli agenti atmosferici favorisca anch'essa la formazione di minerali del caolino, tranne, però, che in presenza di un eccesso di magnesio e ferro.

Per quanto attiene ai tufi contenenti accanto a minerali della famiglia delle zeoliti modesti quantitativi di « minerali delle argille », la caratterizzazione di questi ultimi e le loro possibili relazioni con i primi dovranno costituire oggetto di una ricerca a parte.

Fin quì si è dimostrata la natura zeolitica dei tufi vulcanici esaminati e si è dato conto delle esperienze eseguite per riprodurre in laboratorio alcuni esempi di detti tufi, mediante trattamento idrotermale, in appropriate condizioni, dei corrispondenti materiali vetrosi, naturali od artificiali.

Nel proseguimento della presente nota desidero dar conto delle indagini relative al comportamento dei detti tufi, allorchè cimentati in condizioni identiche a quelle dei corrispondenti materiali piroclastici, incoerenti. Ciò ha lo scopo di dimostrare che nel passaggio: materiale incoerente → materiale litoide, alcune peculiari caratteristiche del primo — ad esempio attività pozzolanica — non vanno perdute, ma che, al contrario, risultano, in generale, esaltate.

* * *

Come metodi di valutazione dell'attività « pozzolanica » (20) dei tufi vulcanici studiati mi sono avvalso sostanzialmente di due prove. La prima prova (determinazione del residuo all'attacco acido-basico), che consiste in un attacco iniziale, acido, delle pozzolane, seguito da un trattamento con alcali, consente di effettuare una separazione, sia pure grossolana, fra la frazione più attiva delle pozzolane e quella inattiva, rappresentata dai frammenti cristallini. Infatti, l'eventuale attitudine delle pozzolane a fissare la calce, limitatamente al profilo chimico del problema, è in generale in discreta relazione con il quantitativo di silice solubilizzata a seguito dei trattamenti: prima acido e, successivamente, alcalino. Per quanto attiene invece ai risultati delle prove meccaniche,

su provini confezionati con le stesse pozzolane, miscelate con leganti, la su citata relazione non sempre è convalidata.

La seconda prova, detta saggio di « pozzolanicità » (21), riflette condizioni sperimentali più aderenti a quelle d'impiego. Ho pertanto preparato delle paste di cemento, miscelando le pozzolane od i tufi, passanti allo staccio di 10.000 maglie/cm², con il clinker di portland in adatti rapporti, aggiungendo al sistema un determinato volume di acqua e determinando — con le modalità ed alla scadenza fissate dal saggio — la concentrazione di calce del liquido, tenendo conto della sua alcalinità. La prova dà risultato positivo — il materiale saggiato è, nel nostro caso, dotato di attività « pozzolanica » — se la determinazione eseguita rivela l'insaturazione del liquido di contatto rispetto all'idrossido di calcio.

TABELLA 5
(percentuale sul secco a 105°C)

	Residuo all'attacco acido-basico	Acqua stabilmente fissata
Pozzolana flegrea	63,88	3,75
Lapillo pomiceo flegreo	65,90	2,58
Tufo giallo napoletano	26,72	9,11
Tufo verde ischitano	69,12	3,81
Tufo dell'Eifel	39,30	8,73
Tufo giallo della Gran Canaria	41,56	6,28
Pozzolana romana (S. Paolo)	46,81	4,16
Tufo « lionato » (Valmontone)	23,43	13,43
« Peperino » (Ariccia)	44,13	5,82
Tufo rosso a scorie nere (Sutri)	38,54	8,02
Tufo rosso a scorie nere (Prima Porta)	27,76	10,85
Tufo « carpato » (Melfi)	31,96	10,09

In tab. 5 riporto i dati ottenuti sottoponendo i tufi in esame all'attacco acido-basico (1). Termine di paragone è la pozzolana flegrea e quella laziale, sottoposte alla prova in identiche condizioni.

(1) L'attacco si è reso più blando allo scopo di differenziare meglio i valori relativi ai singoli materiali. Si è infatti adoperato HCl all'1,5%, KOH al 5% e polvere passante al vaglio di 10.000 maglie/cm².

Nella medesima tabella 5 figurano ancora i tenori di acqua stamente fissata dei singoli prodotti, allo scopo di far risultare chiaramente che, per materiali dello stesso tipo chimico, all'aumento del tenore d'acqua (nel nostro caso indizio del grado di zeolitizzazione del materiale saggiato) fa riscontro un valore più basso del residuo all'attacco acido-basico (più alta attività « pozzolanica »).

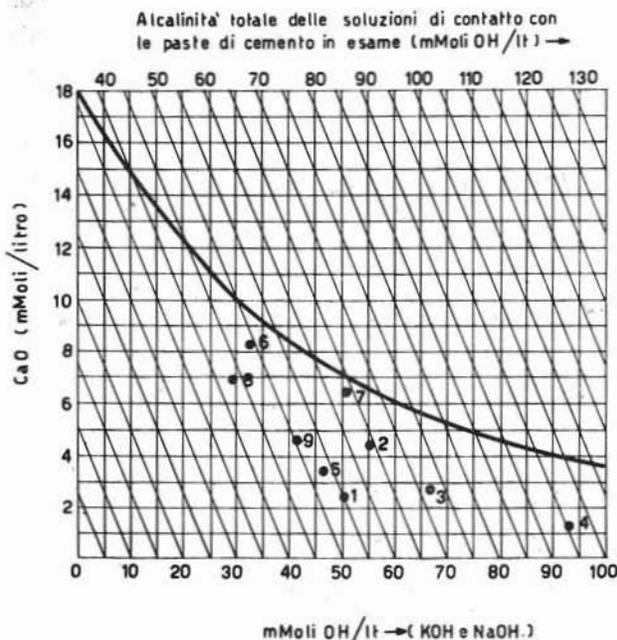


Fig. 18. — Saggio di « pozzolanicità ». Miscele al 65% di clinker di portland ed al 35% di: (1) Tufo giallo napoletano; (2) Pozzolana flegrea; (3) Tufo renano dell'Eifel; (4) tufo giallo della Gran Canaria; (5) Tufo « lionato »; (6) Pozzolana romana, San Paolo; (7) Tufo verde ischitano; (8) Tufo rosso a scorie nere, Prima Porta (reg. Sabazia); (9) Tufo « carpato » di Melfi.

In fig. 18 riporto poi la rappresentazione grafica dei risultati ottenuti eseguendo il saggio di « pozzolanicità ». Termini di paragone sono ancora le pozzolane: flegrea e laziale. Come può rilevarsi dal grafico, la prova è nettamente positiva per tutti i campioni di tufi esaminati (il punto rappresentativo della concentrazione di calce, che è espresso in mMoli/litro, giace infatti sempre al disotto dell'isoterma di equilibrio).

Si noti che tufo giallo napoletano e tufo « lionato » dei Colli Albani hanno poi attività « pozzolanica » superiore alle corrispondenti pozzolane (il punto rappresentativo della concentrazione di calce si trova infatti spostato più in basso per i tufi).

Dimostrato così che nel passaggio: materiale incoerente → materiale litoide, l'attività « pozzolanica » persiste — od in ogni caso aumenta — mi è parso interessante eseguire delle ricerche orientate a fornire utili indizi intorno al meccanismo che, nel caso dei tufi, presiede al manifestarsi dell'attività « pozzolanica ». Quest'ultima, per le tipiche pozzolane viene, com'è noto (22), attribuita alla formazione, a seguito della reazione con l'idrossido di calcio, di silicati e di alluminati di calcio idrati, a spese della silice e dell'allumina attive.

A tale scopo ho seguito sistematicamente la reazione fra il tufo giallo napoletano e la soluzione satura d'idrossido di calcio (23), tanto con determinazioni analitiche orientate a stabilire: quantità di calce fissabile e velocità di fissazione, quanto con osservazioni in microscopia ottica ed elettronica allo scopo di rilevare l'eventuale comparsa di prodotti di neoformazione, le loro caratteristiche morfologiche e costituzionali, nonché la loro evoluzione nel tempo. Termini di paragone sono: la pozzolana flegrea ed un campione di herschelite di Aci Castello (Catania).

Per quanto attiene alle determinazioni analitiche, disponendo di una serie di bottiglie di vetro di Jena contenenti rispettivamente: la polvere ottenuta per macinazione di ciascuna delle tre rocce in esame e la soluzione satura d'idrossido di calcio, bottiglie che sono state mantenute in costante agitazione alla temperatura ambiente, si è prelevato da ciascuna di esse, ad intervalli regolari di tempo, un certo volume di liquido limpido sovrastante il corpo di fondo, allo scopo di determinare la concentrazione di calce della soluzione di contatto, nonché quella di sodio e di potassio. E' infatti noto (24) che la solubilità in acqua dello idrossido di calcio è notevolmente influenzata dalla contemporanea presenza degli alcali.

E' stato così possibile cogliere con precisione il momento a partire dal quale la soluzione di contatto non è più satura di calce ed esser pertanto sicuri che detto idrossido era scomparso dal corpo di fondo. A partire da questo istante si è in grado di stabilire il quantitativo di calce fissata dal materiale ad azione « pozzolanica » per semplice sottrazione dal quantitativo di calce totale (addizionato cioè al sistema

all'inizio dell'esperienza) della somma: [idrossido ancora presente nella soluzione non più satura + calce asportata con i singoli prelievi].

Con tale procedimento si sono conosciute le quantità di calce fissate, in funzione del tempo ed in presenza di soluzione costantemente satura di calce, da parte: della pozzolana flegrea, del tufo giallo napoletano e dell'herschelite di Aci Castello — tutte e tre cimentate in identiche condizioni — e si sono costruiti i relativi diagrammi: quantità di

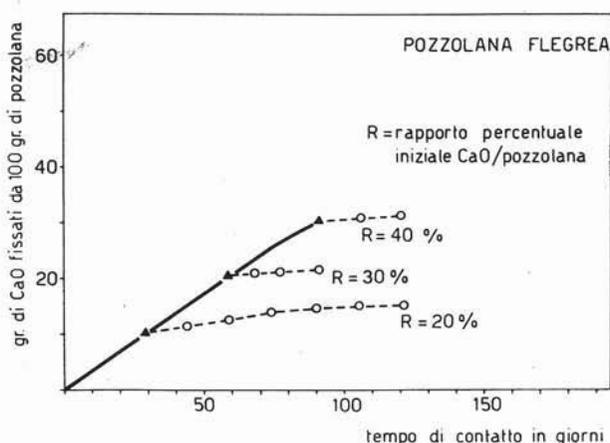


Fig. 19. — *Andamento del processo di fissazione della calce in funzione del tempo.* I punti contraddistinti da triangoli corrispondono alla prima determinazione analitica che ha rivelato l'insaturazione della soluzione rispetto al $\text{Ca}(\text{OH})_2$; i punti contraddistinti da cerchietti corrispondono a titolazioni di controllo sulla soluzione non più satura.

calce fissata/tempo di contatto, diagrammi che compaiono in figg. 19, 20 e 21.

In essi i punti sperimentali contraddistinti da triangolo rappresentano i tempi impiegati da parte dei materiali in istudio (pozzolana flegrea, tufo giallo napoletano ed herschelite) per fissare l'idrossido di calcio presente come corpo di fondo. L'insieme di questi punti (linea a tratto unito) individua la curva cinetica del processo di fissazione. I punti contraddistinti da cerchietti si riferiscono a titolazioni di controllo, eseguite su soluzioni non più sature.

I tre diagrammi di cui alle figg. 19, 20 e 21, dimostrano che sussistono notevoli differenze fra tufo giallo napoletano e pozzolana per

quanto attiene ad entità ed a velocità di fissazione della calce. Infatti, a parità di condizioni sperimentali, la pozzolana flegrea impiega circa 90 giorni per fissare il 30% di calce, mentre il tufo giallo impiega solo

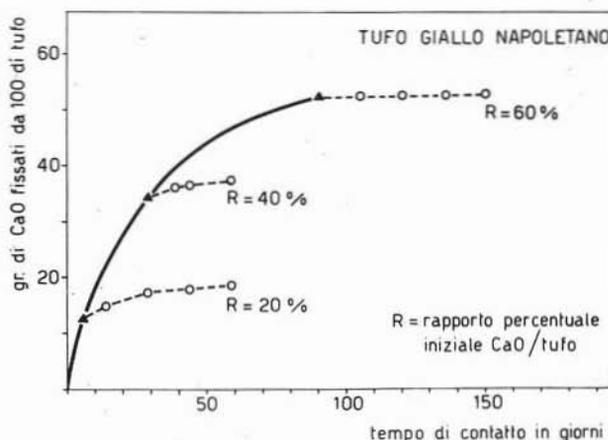


Fig. 20. — (Per la spiegazione, cfr. fig. 19).

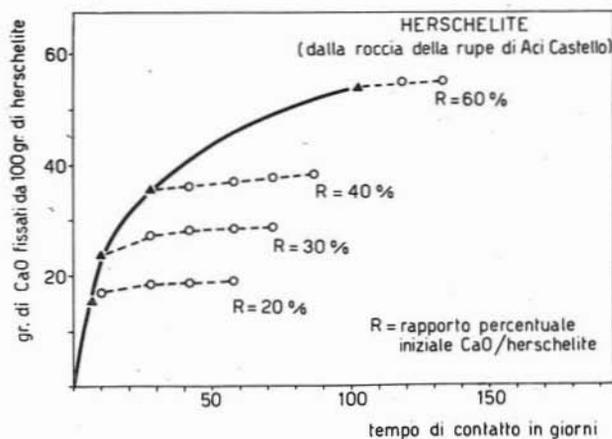


Fig. 21. — (Per la spiegazione, cfr. fig. 19).

30 giorni a fissarne una quantità leggermente maggiore e dopo gli stessi 90 giorni ha fissato oltre il 50% di calce.

Come può constatarsi, il comportamento dell'herschelite è pressochè analogo a quello del tufo giallo, sempre a parità di condizioni sperimentali.

Risulta pertanto pienamente documentata l'affermazione fatta nel corso della presente nota e cioè che « nel passaggio materiale incoerente → materiale litoide, l'attività pozzolanica non solo persiste ma, in questo caso, aumenta sensibilmente ».

Poichè, come più avanti è stato evidenziato, le determinazioni analitiche sono state necessariamente estese anche al sodio ed al potassio, ho creduto interessante raffrontare il tenore di calce che risulta fissabile in totale da parte di ciascuna delle tre rocce in esame con quello di sodio e di potassio che ognuna di esse cede rispettivamente alla soluzione di calce con la quale viene cimentata, fino all'istante in cui quest'ultima diviene insatura (di calce). Se la attività fissatrice della calce che tufo ed herschelite dimostrano dipendesse da un semplice scambio: calce - alcali, dal raffronto su ricordato dovrebbe rilevarsi l'equivalenza delle loro quantità, nei limiti, s'intende, degli errori sperimentali.

L'esame della tab. 6 dimostra invece che l'equivalenza: quantità di calce fissata in totale-quantità di alcali ceduta, non sussiste, al pari della pozzolana, neppure per il minerale e per il « tufo zeolitico ».

TABELLA 6

(I grammi di calce fissata si riferiscono a 100 gr.
di materiale di partenza)

Materiale di partenza (Rapporto percentuale iniziale: CaO/mate- riale = 40%)	Grammi di CaO fissati in totale	Tempo neces- sario a fissare detta calce (giorni)	Grammi di Na + K pas- sati in solu- zione (riferiti a 100 gr. di materiale di partenza)	Grammi di CaO equi- valenti ai grammi di Na + K	Grammi di CaO fissati in totale, detratti quelli equivalenti agli alcali ceduti
Herschelite	35,50	28	6,36	7,30	28,20
Tufo giallo napoletano	34,30	29	2,80	2,14	32,16
Pozzolana flegrea	(*)	29	0,88	—	—
» »	30,60	91	2,07	2,01	28,59

(*) Essendo, dopo 29 giorni, la soluzione di contatto ancora satura di idrossido di calcio, manca il presupposto per il calcolo del valore corrispondente alla calce fissata in totale.

Si è pertanto in grado di asserire che la trasformazione che tufo giallo napoletano ed herschelite, subiscono per effetto della reazione con la calce, deve compiersi — più che a mezzo di reazioni di semplice scambio di ioni, trascurabili nel caso della tipica pozzolana (25) — sostanzialmente con la comparsa di composti di neo-formazione.

Ciò mi è stato confermato dalle osservazioni in microscopia elettronica che, come ho detto, ho effettuate di pari passo con le determinazioni analitiche.

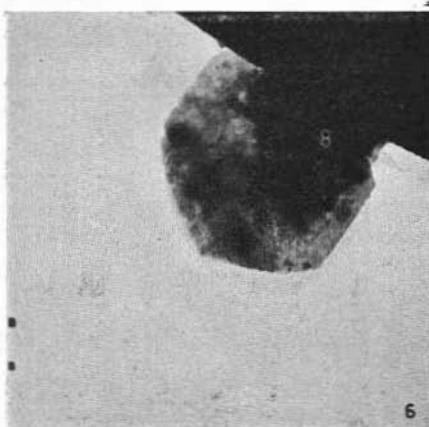
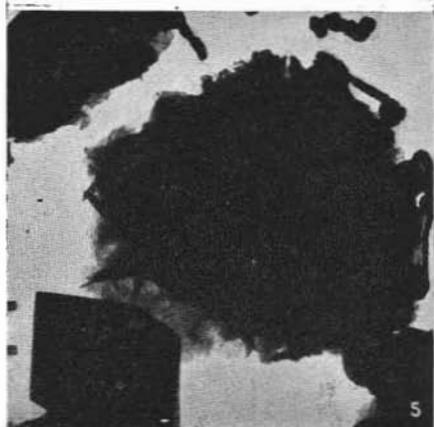
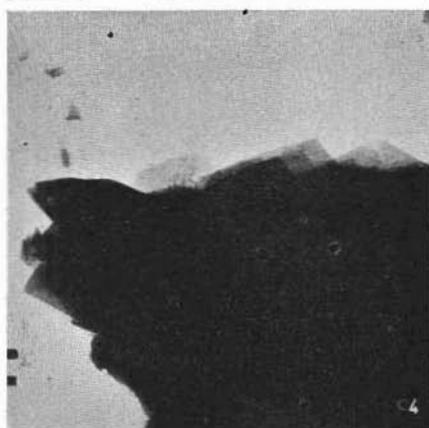
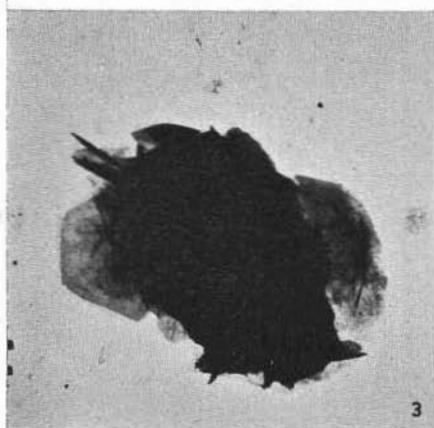
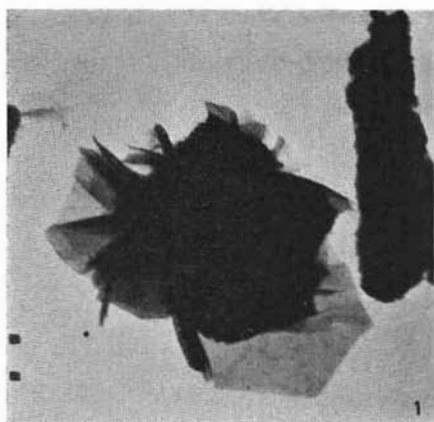
In fig. 22 la micrografia n. 1 si riferisce all'osservazione del corpo di fondo di una delle sospensioni in acqua: pozzolana flegrea-idrossido di calcio, precedentemente adoperata per le determinazioni analitiche.

Il rapporto percentuale iniziale calce/pozzolana è del 20%; l'osservazione avviene a distanza di 75 giorni, trascorsi in costante agitazione, dalla preparazione della sospensione. La soluzione di contatto non è più satura di calce (tenore di CaO in mMoli/lit = $\sim 7,31$). E' riconoscibile, fra i prodotti di reazione, la presenza di cristalli di habitus esagonale, costituiti da alluminati di calcio idrati (26), nonchè quella di strutture fibrose attribuibili alla tobermorite (27).

Il diagramma di diffrazione elettronica (n. 2 della stessa fig. 22), eseguito su di uno dei cristalli di habitus esagonale visibile nella micrografia n. 1, ha consentito di stabilire che esso è del tutto simile al diagramma ottenuto da cristalli di alluminati di calcio idrati di habitus esagonale, preparati da me per sintesi (28) e sottoposti alla medesima indagine.

Le micrografie n.ri 3 e 4 si riferiscono invece alla osservazione del corpo di fondo di una sospensione: tufo giallo napoletano - idrossido di calcio. Il rapporto percentuale iniziale calce/tufo è questa volta del 40%; l'osservazione avviene: per la n. 3, dopo 75 giorni e per la n. 4, dopo 98 giorni dalla preparazione della sospensione. Entrambe le osservazioni si riferiscono a soluzione non più satura di calce (tenore di CaO in mMoli/lit = $\sim 2,25$). La micrografia n. 3 permette di ricono-

Fig. 22. — *Micrografie elettroniche*. Prodotti di neoformazione originatisi nella reazione fra soluzione d'idrossido di calcio e: (1) Pozzolana flegrea; (3, 4) Tufo giallo napoletano; (5, 6) Herschelite di Aci Castello. (2) Diagramma di diffrazione elettronica di uno dei cristalli di habitus esagonale di cui alla n. 1. (La distanza interna fra i due segni di riferimento, in basso a sinistra di ciascuna micrografia, corrisponde ad 1 micron.)



scere le medesime strutture fibrose e gli stessi cristalli di habitus esagonale rilevati dall'osservazione sulla sospensione pozzolana-calce. La micrografia n. 4, oltre ai cristalli di habitus esagonale, mostra l'ispessimento delle precedenti formazioni fibrose.

Le micrografie n.ri 5 e 6 si riferiscono infine all'osservazione del corpo di fondo di una sospensione: herschelite-calce. Il rapporto percentuale iniziale calce/herschelite è del 40%; l'osservazione avviene dopo 32 giorni dalla preparazione della sospensione. La soluzione non è più satura di calce (CaO in mMoli/lit = $\sim 10,87$). Riconoscibili nella micrografia n. 5, alla periferia dei granelli originari, strutture fibrose, nonchè folti gruppi di minuti cristalli di habitus esagonale. La presenza di qualche cristallo a sezione rombica (29), costituito da idrossido di calcio, è attribuibile alla separazione della calce durante l'allestimento del preparato, dal momento che la soluzione di contatto risulta insatura di calce. Nella micrografia n. 6, chiaramente individuabili i cristalli di habitus esagonale di alluminati di calcio idrati.

L'osservazione in microscopia elettronica, in accordo con le determinazioni analitiche, ha pertanto consentito di dimostrare chiaramente che nel caso dei « tufi zeolitici » — ed a maggior ragione per le zeoliti — il meccanismo complesso che presiede alla loro attività « pozzolanica » consiste soltanto in piccola parte in uno scambio: calce-alkali, ma, sostanzialmente, nella formazione di composti di reazione che, quanto a morfologia, sono del tutto simili a quelli rilevabili nel caso delle vere pozzolane.

Le osservazioni elettroniche sono inoltre in accordo con i diagrammi di velocità di fissazione della calce, di cui alle figg. 19, 20 e 21. E' stata infatti rilevata la presenza di prodotti di neoformazione assai prima a partire dall'herschelite e dal tufo giallo e parecchio dopo a partire dalla pozzolana.

Ciò fornisce un'ulteriore prova della reattività, straordinariamente alta, che caratterizza le zeoliti (30).

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che:

a) herschelite, cabasite e phillipsite rappresentano i costituenti predominanti della massa di fondo, cementante, di una serie cospicua di tufi vulcanici appartenenti a differenti distretti eruttivi;

b) la genesi dei tufi studiati è da attribuirsi ad un processo di zeolitizzazione che ha interessato la base vetrosa, reattiva, dei materiali piroclastici, proiettati dai vulcani nelle eruzioni a carattere esplosivo;

c) il passaggio: materiale incoerente \rightarrow materiale litoide esalta l'attività « pozzolanica »;

d) detta attività, anche per i « tufi zeolitici », è da attribuirsi alla formazione di alluminati e di silicati di calcio idrati e, solo marginalmente, ad uno scambio: calce-alcali.

Ringrazio il Prof. SCHERILLO per i suggerimenti ed i consigli che mi ha dato ed il Prof. GIORDANO-ORSINI per il valido aiuto nelle osservazioni in microscopia elettronica.

Napoli, Istituto di Chimica Industriale dell'Università.

BIBLIOGRAFIA

- (1) SERSALE R., *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXV, pp. 181-207. Napoli, 1958.
- (2), (3) SERSALE R., *Costituzione dei tufi verdi della regione flegrea*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 355-373. Napoli, 1959.
- (4) SERSALE R., *Analogie costituzionali fra il « trass » renano ed il tufo giallo napoletano*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat. [4], XXVI, pp. 117-125. Napoli, 1959.
- (5) SERSALE R., *Analogie costituzionali fra il tufo giallo napoletano ed il tufo giallo della Gran Canaria*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 441-451. Napoli, 1959.
- (6) SERSALE R., *Sulla natura zeolitica del tufo cosiddetto « lionato » della regione vulcanica dei Colli Albani*. Note I e II. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 110-116; 206-221. Napoli, 1959.
- (7) SERSALE R., *Sulla natura zeolitica del « peperino » romano*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 222-234. Napoli, 1959.
- (8), (9) SERSALE R., *Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni: Sabazia e Cimina*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVII, pp. 306-319. Napoli, 1960.
- (10) SERSALE R., *Sulla natura zeolitica del tufo « carpato » della regione vulcanica del Monte Vulture*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVII, pp. 542-555. Napoli, 1960.
- (11) EITEL W., *The physical chemistry of the silicates*. The University of Chicago Press, p. 994. Chicago, 1954.
- (12) SCHERILLO A., *Petrografia chimica dei tufi flegrei. Nota I. Il tufo giallo. Nota II. Tufo giallo, mappamonte, pozzolana*. Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XVII, XXII, pp. 117-123; 345-370. Napoli, 1950, 1955.

- (13) SERSALE R., *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota I. Herschelite da vetro ricavato attraverso la fusione di roccia eminentemente sanidonica.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 15-21. Napoli, 1959.
- (14) SERSALE R., *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale. Nota IV. Analcimizzazione di materiali piroclastici, alcalitrichitici.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 345-354. Napoli, 1959.
- (15) SCHERILLO A., *Processi di « argillificazione » in lave, scorie, inclusi del vulcano laziale.* Period. Miner., XXIII, n. 1, pp. 1-25. Roma, 1954.
- (16) SERSALE R., *Ricerche sulla zeolitizzazione, ecc. Nota II. Zeolitizzazione di ossidiane leucotefritiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 154-166. Napoli, 1959.
- (17) SERSALE R., *Ricerche sulla zeolitizzazione, ecc. Nota III. Analcimizzazione di ossidiane basaltiche artificiali.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 333-344. Napoli, 1959.
- (18) SERSALE R., *Ricerche sulla zeolitizzazione, ecc. Nota V. Analcimizzazione di un'ossidiana artificiale ricavata attraverso la fusione dell'haiynofiro di Melfi.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVI, pp. 394-404. Napoli, 1959.
- (19) SEARLE A. B., GRIMSHAW R. W., *The chemistry and physics of clays and other ceramic materials.* E. Benn Ltd. p. 310. Londra, 1959.
- (20) LEA F. M., *The chemistry of cement and concrete.* E. Arnold Ltd. p. 375. Londra, 1956.
- (21) FRATINI N., *Ricerche sulla calce d'idrolisi nelle paste di cemento. Nota II. Proposta di un saggio per la valutazione chimica dei cementi pozzolanici.* Ann. Chim. XL, pp. 461-469. Roma, 1950.
- (22) LEA F. M., L. c., a nota (20), pag. 373.
- (23) SERSALE R., SABATELLI V., *Sull'attività « pozzolanica » delle zeoliti. Nota I. Reattività della herschelite con soluzione d'idrossido di calcio.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXVII, pp. 263-282. Napoli, 1960.
- (24) FRATINI N., *Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di idrato di potassio e di sodio.* Ann. Chim. XXXIX, pp. 616-620. Roma, 1949.
- (25) LEA F. M., L. c. a nota (20), pag. 370.
- (26) SERSALE R., *Habitus cristallino degli alluminati di calcio idrati.* Ric. Sc., I, pp. 777-790. Roma, 1957.
- GRUDEMÖ Å., *The microstructure of hardened paste.* Fourth International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington, 1960. (advance copy).
- SERSALE R., GIORDANO ORSINI P., *Idratazione e trasformazione della loppa d'alto forno per contatto con soluzione d'idrossido di calcio.* Atti Acc. Sc. fis. e mat., III, [3], n. 9, pp. 1-14. Napoli, 1960.
- (27) GRUDEMÖ Å., *An electronographic study of the morphology and crystallization properties of calcium silicate hydrates.* Proc. Swed. Cement and Concrete Res. Inst., n. 26, pp. 3-103. Stoccolma, 1955.
- (28) SERSALE R., *Fasi ed habitus cristallino degli alluminati di calcio idrati.* Rend. Acc. Sc. fis. e mat., [4], XXIII, pp. 125-135. Napoli, 1956.
- (29) SERSALE R., GIORDANO ORSINI P., L. c. a nota (26), p. 9.
- (30) EITEL W., L. c. a nota (11), pag. 994.