

FERNANDO VENIALE

STUDIO IN MICROSCOPIA
E DIFFRATTOMETRIA ELETTRONICA
DI ALCUNE FACIES DI MINERALI
DEL « GRUPPO DEL CAOLINO »

Riassunto. — « Caoliniti », « fireclays » e « balleclays » di differenti giacimenti sono state studiate al microscopio elettronico (morfologia e microdiffrazione su cristalli singoli). E' risultato che lo sviluppo di una morfologia pseudoesagonale più o meno perfetta oppure la presenza di particelle a contorni irregolari non possono essere sempre conseguentemente correlate a un ordine/disordine strutturale.

Si discutono le applicazioni e i limiti di una indagine di questo tipo, anche in relazione ai dati ottenuti con altri metodi (raggi X, A.T.D., infrarossi), nell'intento di studiare le condizioni genetiche esplicate nelle variazioni di facies.

Abstract. — « Kaolinites », « fireclays » and « balleclays » from different occurrences were investigated by means of electron microscope (morphology and single crystal diffraction). The results suggest that a good pseudohexagonal morphology or irregular bonded particles are not consequently correlated with order/disorder in the structure. There are discussed applications and restrictions of such an investigation, also with regard to the data obtained by means of other methods (x-ray, d.t.a. and infrared spectra), in order to study the conditions of genesis as they result from the facies changes.

Introduzione.

Il problema della esatta definizione dei vari termini ⁽¹⁾ di minerali appartenenti al gruppo del caolino ha assunto particolare importanza negli ultimi tempi in seguito ai risultati conseguiti con l'impiego della

⁽¹⁾ La nomenclatura di alcuni minerali del gruppo del caolino dà luogo ancora a qualche difficoltà, perchè non vi è accordo se esista una serie tra caolinite e metalloysite o se vi siano minerali distinti; attualmente la maggior parte degli AA. concorda nel fare distinzione tra forme con reticolo ordinato e forme con reticolo disordinato.

La classificazione più accettata (Brown, 1955; Lazarenko, 1959; Mackenzie,

microscopia elettronica; ciò specialmente nello studio delle facies che si originano in ambienti diversi, le quali non sembrano tanto dipendere dalla natura dell'argilla quanto dai processi di formazione del minerale.

L'esame morfologico al microscopio elettronico e la microdiffrattometria elettronica su particelle singole hanno permesso di superare alcune difficoltà e limitazioni insite in altre tecniche, come l'analisi termica differenziale, la diffrattometria dei raggi X e gli spettri di assorbimento dell'infrarosso. Bisogna infatti tenere presente che tali metodi, se impiegati nello studio di prodotti argillosi dove i singoli costituenti sono di dimensioni molto minute (dell'ordine del μ), anche quando si ricorre all'ausilio di preparati orientati, danno dati riferibili all'insieme delle specie mineralogiche presenti nel campione in esame, ma non alle caratteristiche delle singole particelle.

D'altra parte il solo esame morfologico non è più sufficiente per un preciso riconoscimento dei vari termini, essendo stato riconosciuto l'esistenza di « caolini » con morfologia tubulare e halloysite triclina (Honjo et al., 1954; Visconti-Stourdze et al., 1956) e essendosi constatato (Oberlin e coll., 1962) che i contorni esteriori delle particelle non dipendono dal grado di cristallinità del minerale; caoliniti ben cristallizzati non presentano infatti sempre particelle pseudoesagonali ben definite e di grandi dimensioni, come del resto le fireclays non sempre corrispondono a particelle minute, mal formate e a contorni irregolari (questa era invece l'opinione di Grim, 1953; Murray-Lyons, 1956, 1959).

E' quindi necessario identificare in modo sicuro ciascuna particella, cosa che è possibile utilizzando la microdiffrazione elettronica.

Si è perciò pensato di applicare lo studio sistematico in microscopia

1959; Frank-Kamenetski, 1960; Földvari-Vogl, 1962) è basata sulla possibilità di individuazione della simmetria mediante i raggi X (diagrammi di polvere);

a) *caolinite triclina*: con disordine molto piccolo nella sovrapposizione degli strati strutturali; la caolinite ideale non dovrebbe avere disordine strutturale alcuno, ma esistono dubbi che essa si trovi realmente in natura. Goodyear-Duffin (1961) hanno segnalato una caolinite con grado di cristallinità particolarmente eccellente, che gli AA. suppongono migliore di qualsiasi altra caolinite conosciuta, verosimilmente dovuto a strati strutturali meno distorti.

b) *caolinite pseudomonoclina (fireclay)*: con irregolare slittamento di $b/3$ nella sovrapposizione degli strati strutturali; essa è apparentemente monoclina.

c) *halloysite, halloysite parzialmente disidratata, metahalloysite*: questi termini si distinguono in funzione del numero di molecole d'acqua interstrati ($4H_2O$ nella halloysite, $2H_2O$ nella metahalloysite).

e diffrattometria elettronica a un certo numero di « caolini, fireclays e ballclays » (2), le quali all' esame con i raggi X, l'A.T.D. e l' infrarosso (Beutelspacher-van der Marel, 1961) avevano mostrato caratteristiche tali da necessitare di ulteriori dati per l' interpretazione esatta della loro natura.

Già Oberlin e coll. (1962) avevano confrontato i risultati dello studio in microscopia e microdiffrazione elettronica di alcuni campioni naturali di fireclays, provenienti dal Tanganika, dal Congo e dal Sahara Centrale, con le caratteristiche di altre fireclays ottenute sperimentalmente per alterazione di caolinite in seguito a trattamento acido; il presente studio vuole essere una estensione ad altre facies naturali di tali ricerche.

Metodologia.

I materiali caolinici naturali sono stati dispersi in una soluzione ammoniacale ($\text{pH} = 9-10$) (3) e poi centrifugati per 5 min' a 3.600 giri/min.'; è stata utilizzata la fase sospesa superiormente dopo la centrifugazione.

Si sono impiegate reticelle di rame con maglie circolari, preparate per via fotoelettrolitica e membrana supporto di carbonio, ottenuta con la tecnica descritta in Magnan (1961). La preparazione è stata fatta con la tecnica cosiddetta della « grande goccia ». Essa consiste nel depositare mediante una bacchettina di vetro una goccia della sospensione sulla membrana supporto in modo che sia talmente grande da raggiungere o anche superare lievemente i bordi della reticella; in seguito si assorbe la goccia con comune carta da filtro per analisi, mettendo la carta assorbente a contatto con il bordo della griglia. L' operazione va ripetuta 3-4 volte per ottenere un sufficiente numero di particelle sul preparato. Con questo procedimento le particelle piatte di cui sono costituiti i materiali caolinici si orientano ed inclinano diversamente rispetto al piano della membrana supporto.

Sono stati utilizzati microscopi elettronici tipo RCA, JEM e OPL,

(2) Le « ballclays » sono geologicamente più giovani delle « fireclays » (Keeling, 1954) e contengono spesso anche illite.

(3) Dispersioni in acqua distillata dei materiali caolinici naturali studiati hanno dato valori del pH compresi fra 5,5-6,5; però i preparati per l' osservazione al microscopio elettronico risultavano aggrumati. Si è ricorso alla soluzione ammoniacale con $\text{pH} = 9-10$, ottenendo così una migliore dispersione, come indicano le microfotografie eseguite (vedi tav. I, II, III).

particolarmente adattati perchè sia possibile il passaggio dalla osservazione microscopico-morfologica all'esecuzione dei diffrattogrammi elettronici su particelle singole senza dover manipolare ulteriormente il preparato; ciò è possibile perchè si può eseguire direttamente la messa a fuoco del microdiaframma ($\varnothing = 0,7 \mu$) sulla lente intermedia e questa sul piano focale dell'obiettivo.

Le microfotografie elettroniche sono state eseguite a 11.350 ingrandimenti e ulteriori aumenti del rapporto d'ingrandimento sono stati ottenuti mediante la stampa; tempi di posa variabili da 1,5 a 4 min.", determinati con membrana fotoelettrica basandosi sull'intensità luminosa del fondo dello schermo. Le microdiffrattometrie elettroniche sono state eseguite portando l'ingrandimento a 36.000 volte; si sono isolate quindi le singole particelle con il microdiaframma, regolando l'intensità luminosa in modo che il tempo di posa sia sempre di 30 min." (lo specchio schermante il fascio diretto di elettroni viene tolto per 1 min." alla fine della posa allo scopo di ottenere anche la macchia centrale del diffrattogramma). Lo sviluppo delle lastre è stato eseguito in camera oscura a temperatura condizionata di $\sim 18^\circ\text{C}$, perchè non si verificassero modificazioni lineari della pellicola o variazioni dell'intensità delle macchie.

Criteri distintivi fra caolinite, fireclay e metahalloysite.

Secondo Bramao et al. (1952) la caolinite ben cristallizzata ha nei *termogrammi di A.T.D.* un rapporto d'inclinazione del picco endotermico principale a $\sim 600^\circ\text{C}$ variabile da 0,8 a 2,4, mentre l'halloysite dà valori dello stesso compresi tra 2,5 e 3,8. Beutelspacher-van der Marel (1961) hanno trovato che numerosi campioni di caolinite presente in suoli presentano curve di A.T.D. in cui il rapporto $\text{tg } \alpha / \text{tg } \beta$ è di 3-3,1, cioè dello stesso ordine di grandezza dell'halloysite; da ciò ne hanno tratto la conclusione che caolinite mal cristallizzate possono dare un rapporto d'inclinazione analogo all'halloysite (mai però halloysiti hanno dato valori del rapporto d'inclinazione assimilabili a quelli tipici per le caoliniti).

La caolinite ordinata ha una cella triclina, mentre la caolinite con disordine nell'impacchettamento degli strati lungo l'asse *b* può meglio essere indicizzata, per quanto riguarda i riflessi ai raggi *X*, sulla base di una cella elementare monoelina (Brindley-Robinson, 1946, 1947). Nella fireclay tale disordine è messo in evidenza nei diffrattogrammi ai

raggi X da un riflesso (020) allargato e asimmetrico. Nell'halloysite il grado di disordine dei foglietti successivi è più alto che per la fireclay e segue anche la direzione a del reticolo, perciò solo il riflesso basale (001) è tipicamente « tridimensionale » e gli altri riflessi sarebbero meglio da indicizzare come linee ($hk.$); il riflesso basale (001) ha forma allargata e simmetrica, mentre gli altri, pure sempre allargati, sono asimmetrici con intensità decrescente verso gli angoli di riflessione più grandi. Inoltre il riflesso (020), oltre che molto largo e asimmetrico, è molto intenso; esso e quello (001) costituiscono le interferenze più importanti del diffrattogramma dell'halloysite, poichè gli altri riflessi hanno un'intensità molto più bassa e sono molto allargati, specie nella zona tra $d = 2,6-2,3 \text{ \AA}$, dove invece la caolinite presenta riflessi ben definiti a $d = 2,57-2,49-2,34-2,28 \text{ \AA}$.

Gli spettri di assorbimento dell'infrarosso di minerali del gruppo del caolino presentano nel campo tra $4000-3000 \text{ cm}^{-1}$ due bande a 3630 cm^{-1} e $\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ dovute alle vibrazioni di valenza dei gruppi OH e un'altra banda a 3475 cm^{-1} riferita all'acqua fisicamente adsorbita; alcuni AA. (Beutelspacher, 1956; van der Marel-Zwiers, 1959), utilizzando prismi di CaF_2 e LiF con potere di risoluzione più elevato del prisma di NaCl usato nelle precedenti ricerche, hanno potuto mettere in evidenza una quarta banda a 3660 cm^{-1} , sempre imputabile agli ossidrilili strutturali. Comunque è l'intensità relativa dei picchi a $2,70 \mu$ e $2,75 \mu$ (Lyon-Tuddenham, 1960) che permette una distinzione fra minerali a struttura ordinata (caolinite) e disordinata (halloysite); nella caolinite la banda a $2,70 \mu$ è più intensa di quella a $2,75 \mu$, mentre nell'halloysite il rapporto fra le intensità di queste bande si inverte. Non è da escludere anche una influenza del grado di sostituzioni Al/Si nei pacchetti a coordinazione tetraedrica sulla intensità relativa di queste bande di assorbimento.

La microdiffrattometria elettronica ⁽⁴⁾ su particelle singole fornisce criteri che permettono di distinguere con precisione la caolinite strutturalmente ordinata da quella con disordine secondo l'asse b dei pacchetti successivi (fireclay) e dalla metahalloysite (Oberlin, 1957 a; Oberlin-Tchoubar, 1959 b).

⁽⁴⁾ E' stata anche rifatta la determinazione della struttura della caolinite mediante la diffrazione elettronica (Pinsker-Lapidus-Tatarinova, 1948; Pinsker, 1950; Zviaguine, 1960).

La distribuzione delle macchie nel diffrattogramma elettronico, che in effetti corrisponde al reticolo reciproco ⁽⁵⁾, è pseudoesagonale (vedi

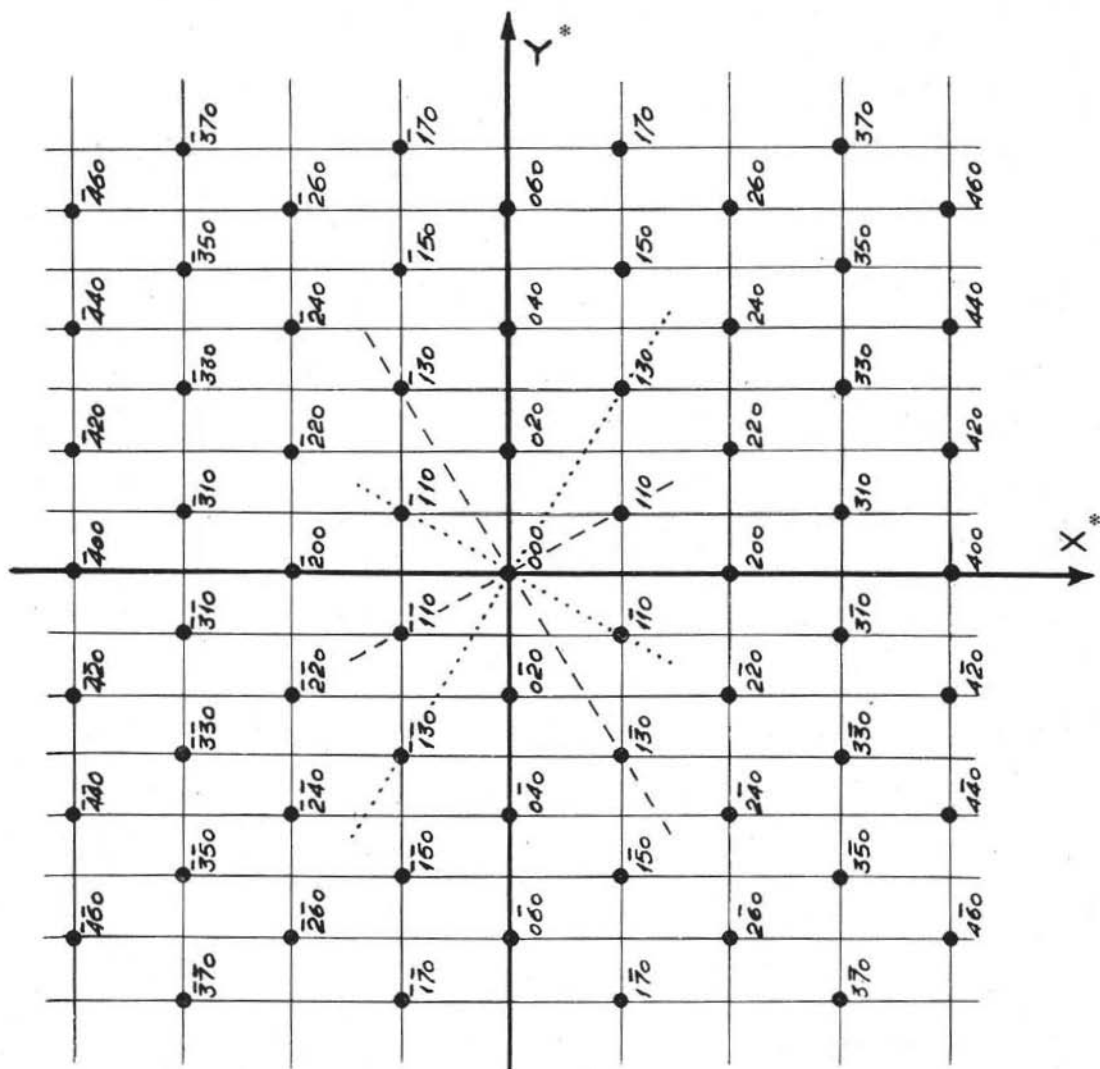


Fig. 1. — Schema di diffrattogramma elettronico della caolinite.

fig. 1), ma varia la loro intensità; la misura precisa delle distanze fra macchie simmetriche (da cui si può risalire alle distanze interreticolari)

⁽⁵⁾ Vedi il capitolo sulla teoria della diffrazione elettronica in Magnan (1961).

e degli angoli fra determinate direzioni del diffrattogramma (vedi oltre) danno ulteriori dati distintivi, poichè questi tre minerali hanno rispettivamente maglia triclina, pseudomonoclina e pseudoesagonale.

Per la caolinite ordinata, che ha un reticolo triclino, è possibile solo il tipo di reticolo bravaisiano semplice o primitivo; poichè tutte le argille, sia che siano pseudoesagonali o pseudomonocline o triclino, hanno costantemente una disposizione pseudoesagonale dei tetraedri $[\text{SiO}_4]^{4-}$, se si sceglie una maglia multipla a base (001) centrata, ciò conduce ad un reticolo reciproco a base centrata con ripartizione delle macchie tale che sia $(h+k) = 2n$ (vedi fig. 1). Conoscendo i valori degli angoli α , β , γ e dei parametri a , b , c (Brindley-Robinson, 1946, 1947; Robertson-Brindley-Mackenzie, 1954) sono stati calcolati (Oberlin-Tehoubar, 1959 b) gli angoli tra i filari del reticolo reciproco $[(200), (020)]$, $[(110), (1\bar{3}0)]$ e $[(1\bar{1}0), (130)]$ (riportati in fondo alla tab. I); da essi si può vedere come sia possibile, nel caso della caolinite e della fireclay, di distinguere l'angolo $[(200), (020)]$ dagli altri due, mentre i tre angoli sono uguali per la metahalloysite. Questo criterio permette quindi di individuare senza ambiguità le direzioni degli assi X^* e Y^* sul diagramma della caolinite e della fireclay e quindi di indicizzare le macchie; inoltre si può già fare una distinzione fra questi due minerali e la metahalloysite.

Nella stessa tab. I sono elencati i valori dei vari d_{hko} calcolati da Brindley e coll. (loci citati) per i tre minerali: si può notare che per la caolinite tutti i valori sono differenti, nella fireclay alcuni di essi si possono associare per paia ed infine nella metahalloysite le distanze sono raggruppabili in serie di tre.

Per rendere valevole l'applicazione di questi criteri bisogna che il diffrattogramma abbia una quantità sufficiente di macchie; un diagramma di diffrazione è da considerarsi utilizzabile quando presenta tutte le macchie simmetriche fino a quella 400.

E' da tenere presente ⁽⁶⁾ la possibilità che il fascio di elettroni non sia parallelo all'asse c del cristallo (vedi fig. 2). Beutelspacher (1953) e Suito-Uyeda (1956) hanno dimostrato che in effetti ciascuna particella di un preparato non è rigorosamente orientata perpendicolarmente al fascio di elettroni, di modo che gli indici delle macchie osservate pos-

(6) Ciò quando si deve fare distinzione tra caolinite e fireclay, perchè nel caso della metahalloysite si è sempre in presenza di una sola zona hk .

TABELLA I.

Equidistanze interreticolari ed angoli caratteristici per la distinzione fra caolinite, fireclay (caolinite disordinata) e metahalloysite.

Indici	caolinite	fireclay	metahalloysite
020	4,46 ₀	4,45 ₇	} 4,51 ₁
110	4,36 ₀	4,34 ₈	
110	4,34 ₉		
130	2,56 ₁	2,55 ₂	} 2,57 ₀
130	2,54 ₃		
200	2,48 ₅	2,49 ₁	
040	2,23 ₀	2,23 ₂	} 2,22 ₅
220	2,17 ₈	2,17 ₄	
220	2,16 ₁		
150	1,68 ₆	1,68 ₁	} 1,68 ₂
150	1,67 ₆		
240	1,66 ₆	1,66 ₁	
240	1,65 ₄		
310	1,63 ₁	1,63 ₁	
310	1,62 ₇		
060	1,48 ₇	1,48 ₆	} 1,48 ₄
330	1,45 ₂	1,45 ₀	
330	1,43 ₉		
260	1,28 ₀	1,27 ₁	} 1,28 ₅
260	1,27 ₁		
400	1,24 ₃	1,24 ₆	
[(200), (020)]	90°	90°	} 90°
[(110), (130)]	92° 06'	91° 35'	
[(110), (130)]	92° 04'		

sono essere sia $hk0$ che hkl . Nella stessa fig. 2 si hanno due tipi di orientazioni frequentemente incontrate quando si esaminano microcristalli di caolinite su un portaoggetti. La prima orientazione (a) corrisponde a un fascio di elettroni parallelo all'asse c del cristallo (fascio obliquo rispetto alle particelle); in questo caso il diagramma di diffrazione rappresenta rigorosamente il piano (001) del reticolo reciproco e il rapporto OB/OA è uguale a $d_{(020)}/d_{(110)}$. La seconda orientazione

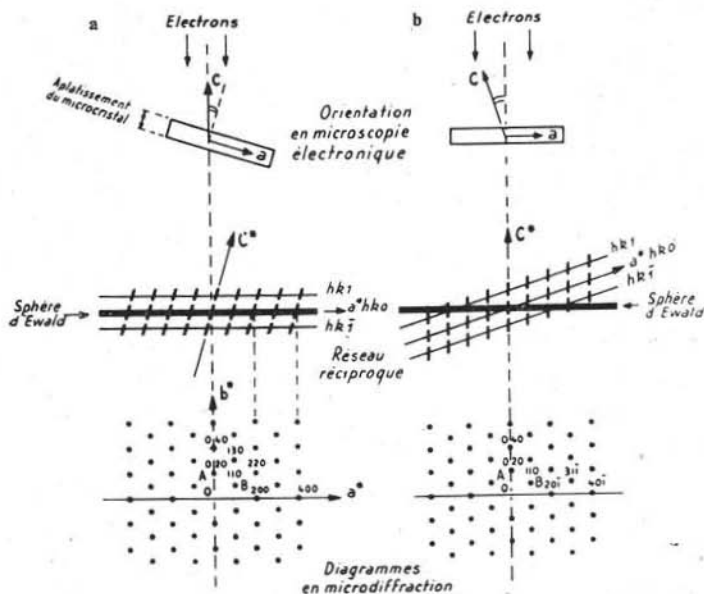


Fig. 2. — Influenza dell'orientazione delle particelle rispetto al fascio di elettroni sulla natura del diffrattogramma elettronico (da Suito-Uyeda, 1956; in Magnan 1961).

(b), un po' più frequente, porta il cristallo appiattito ad essere perpendicolare al fascio di elettroni; il diagramma ottenuto presenta una simmetria praticamente esagonale, e l'indice di certi nodi diviene hkl (per es. $20\bar{1}$, ecc.). La sfera di Ewald non interessa la maggior parte dei nodi del reticolo reciproco se non perchè essi sono allungati. Il rapporto OB/OA diviene molto vicino a 1 (⁷). Zviaguine (1957) e Popov-Zviaguine (1958, 1959), studiando argille a 7 \AA in microdiffrazione

(⁷) Le differenze fra i diagrammi di particelle diversamente orientati rispetto al fascio di elettroni si possono vedere nella tav. IV, A, B e C.

elettronica a tensione molto alta (400 kV) ed orientando i cristalli più o meno obliquamente, hanno trovato dei risultati analoghi. E' stato calcolato (Pinsker, 1953) che una inclinazione superiore a 3° porta come conseguenza che certe macchie $hk0$, corrispondenti a dei d_{hk0} superiori a d_{100} , non vengono ad avere più le loro simmetriche $\bar{h}\bar{k}0$.

In questi casi i diffrattogrammi non potranno conservare l'insieme dei criteri prima esposti ed in pratica bisogna operare statisticamente, prendendo in considerazione solo i diagrammi che soddisfano a detti criteri, cioè quelli ottenuti con il fascio di elettroni parallelo o inclinato di non più di 3° rispetto all'asse c del cristallo.

In certi casi ⁽⁸⁾ è anche possibile confrontare le intensità osservate con i valori calcolati dell'intensità delle macchie $hk0$ (Oberlin, 1957 a). Nella caolinite le macchie più intense sono, in ordine decrescente, 060 , $0\bar{6}0$, 110 , 200 , 200 , 400 , 400 , 260 , $2\bar{6}0$, 460 , $4\bar{6}0$; nella fireclay si ha un rafforzamento di tutte le macchie $hk0$ dove k è multiplo di 3 (ciò che corrisponde ad uno slittamento dei foglietti di $b/3$; Robertson-Brindley-Mackenzie, 1954); nella metahalloysite, oltre alle macchie 060 , $0\bar{6}0$ e $1\bar{1}0$, sono particolarmente intense anche le macchie 330 , $3\bar{3}0$, ed ancora individuabili, rispetto alle altre talora praticamente indefinibili, sono le macchie 400 , 400 .

Caratteristiche dei materiali studiati.

Sono stati presi in esame alcuni campioni provenienti da giacimenti di diverse località. Nella fig. 3 sono riportati (da Beutelspacher-van der Marel, 1961) i relativi diffrattogrammi ai raggi X, il rapporto di inclinazione del picco endotermico principale a $\sim 600^\circ\text{C}$ nelle curve di A.T.D., gli spettri di assorbimento dell'infrarosso nella zona tra $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$; le tav. I, II, III, riproducono le microfoto eseguite al microscopio elettronico e nella tav. IV si trovano i diffrattogrammi elettronici su particelle singole.

(8) In generale i risultati sono validi solo quando si osservano cristalli molto sottili (nei casi studiati dei minerali del gruppo del caolino si hanno spessori variabili da 20 a 100 Å) o quando i minerali danno diagrammi a due dimensioni; in queste condizioni infatti le modificazioni d'intensità dovute all'intervento dei fenomeni di diffrazione dinamica sono trascurabili.

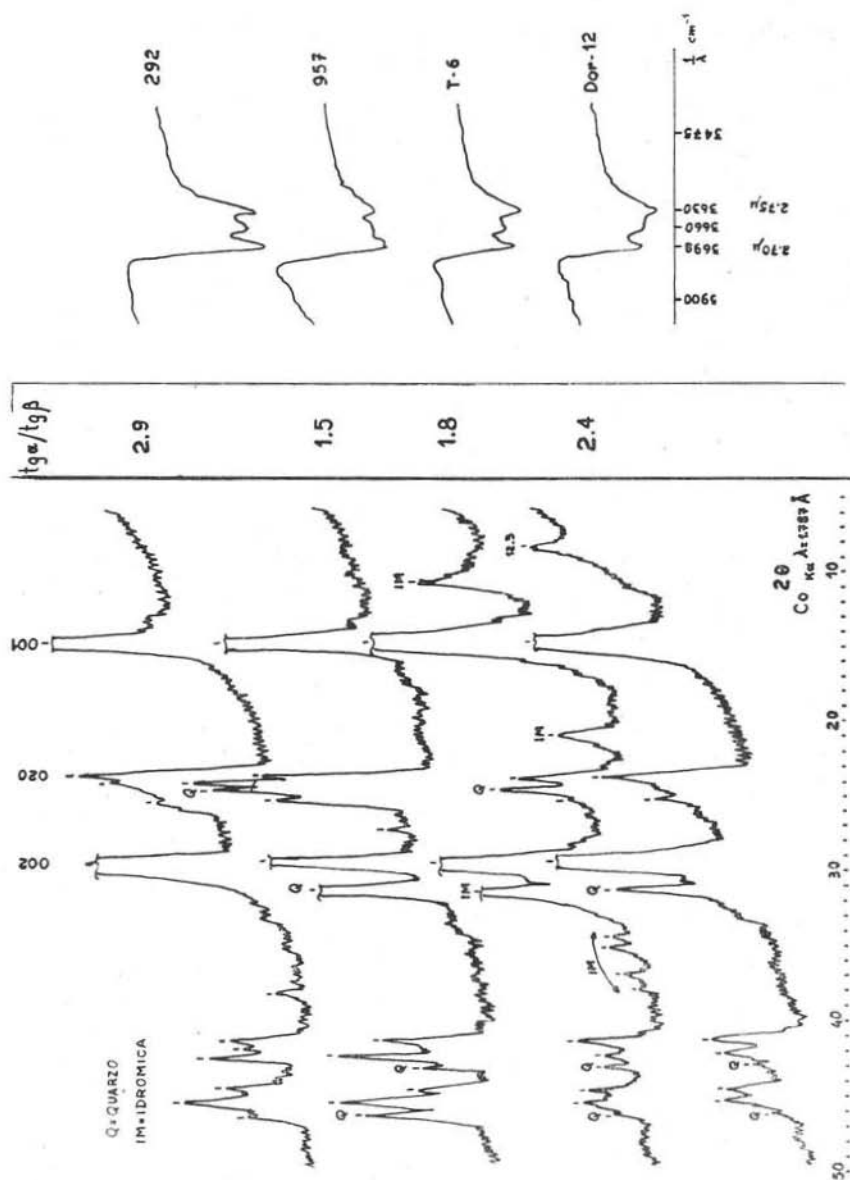


Fig. 3. — Diffratogrammi ai raggi X, rapporto di inclinazione del picco endotermico principale a 600°C nelle curve di A.T.D., spettri di assorbimento dell'infrarosso (campo fra $3400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

« *Caolinite* » ⁽⁹⁾: *camp. 292, Provence (Francia)* - Il diffrattogramma ai raggi X presenta un riflesso (020) asimmetrico ed allargato e anche la zona dello stesso tra $2\theta = 40^\circ-47^\circ$ presenta riflessioni che non sono molto intense; ciò farebbe pensare a un certo disordine strutturale, come indica pure il rapporto d'inclinazione piuttosto elevato. Lo spettro infrarosso mostra invece la banda a $2,70 \mu$ più intensa di quella a $2,75 \mu$, con caratteristiche quindi di caolinite ordinata nell'impaccettamento dei successivi foglietti 1:1. L'esame mediante il microscopio elettronico mette in evidenza una morfologia esagonale perfetta delle particelle (tav. I, A), sebbene tra di esse alcune siano di dimensioni molto piccole, anche nettamente inferiori a 1μ ; i diagrammi di microdiffrazione elettronica (tav. IV, A) corrispondono a quelli di una caolinite ordinata. Si ha una buona corrispondenza fra le indicazioni date dagli spettri I. R., dall'esame morfologico e in microdiffrazione elettronica; le discrepanze dei risultati dell'analisi roentgenografica e termodifferenziale sembra più verosimile imputarle all'estrema finezza di gran parte delle particelle.

« *Fireclay* »: *camp. 957, Colorado (U.S.A.)* - Nonostante la sovrapposizione di alcuni riflessi dovuti alla presenza del quarzo, sia il diffrattogramma ai raggi X che il valore del rapporto $\text{tg } \alpha/\text{tg } \beta$ come pure lo spettro di assorbimento dell'infrarosso indicano un buon grado di cristallinità; la morfologia (tav. I, B) è invece molto irregolare, senza forma e contorni definiti delle particelle. La microdiffrattometria elettronica (tav. IV, B) indica però che si tratta di caolinite con buon ordine strutturale.

« *Fireclay* »: *camp. T-6, Sheffield (Inghilterra)* - Il materiale è impuro per quarzo ed idromica; comunque l'esame ai raggi X, specialmente la scarsa intensità dei riflessi (020) e nel campo fra $40^\circ-47^\circ 2\theta$, e mediante gli infrarossi (intensità quasi identica delle due bande principali) indicano un grado di cristallinità non buono, mentre d'altra parte il rapporto di inclinazione ha un valore tipico della caolinite (forse modificato dalla sovrapposizione del picco dell'illite). All'esame mediante il microscopio elettronico (tav. II, A) risultano particelle con forme pseudoesagonali ben sviluppate frammiste ad altre con contorni

⁽⁹⁾ Le definizioni sono quelle comunemente usate per indicare i materiali di questi giacimenti e esse, come si vedrà oltre, non corrispondono a una esatta nomenclatura mineralogica.

più irregolari; in alcune di esse, anche con morfologia esagonale perfetta (tav. II, B), sono state osservate delle serie di frange (fenomeni di « moiré ») che sec. Oberlin-Tchoubar (1960) sono dovute a un orientamento per epitassia della fireclay sulla caolinite.

I diagrammi di microdiffrazione elettronica (tav. IV, F) sono con caratteristiche di caolinite disordinata.

« *Ballclay* »: *camp. Dor-12, Dorsetshire (Inghilterra)* - L'asimmetria del riflesso (020) e la bassa intensità delle riflessioni nella zona del diffrattogramma ai raggi X tra $d = 2,6-2,3 \text{ \AA}$ (notare anche la presenza di un riflesso a $12,3 \text{ \AA}$ da riferire a illite espansa oppure a un minerale con interstratificazione irregolare), il valore del rapporto d' inclinazione = 2,4 intermedio fra i valori caratteristici rispettivamente per le forme ordinata e disordinata, la banda a 3630 cm^{-1} più sviluppata di quella a 3698 cm^{-1} , sono tutti dati che concordano per un grado di cristallinità non buono. La morfologia è per quasi tutte le particelle piuttosto poco definita (tav. III, A); si ha solo qualcuna di esse con aspetto pseudoesagonale non ben sviluppato ed inoltre compaiono tubuli tozzi parzialmente srotolati, particelle listiformi e con orli ripiegati (tav. III, B; vedi freccia). Queste ultime, come mostrano anche l'ingobbimento a $\sim 10 \text{ \AA}$ ⁽¹⁰⁾ che si ha nei diffrattogrammi ai raggi X, l'intensità particolarmente forte delle banda a $2,75 \mu$ nello spettro I. R. e più precisamente ancora i diffrattogrammi elettronici (tav. IV, D), sono da riferire a metahalloysite. Le particelle appiattite con forma irregolare danno diagrammi di diffrazione elettronica (tav. IV, E) riferibili a fireclay.

Confronti fra i diversi metodi.

La distinzione fra i vari termini dei minerali del gruppo del caolino non è così facile come talora può sembrare dai dati riportati in letteratura.

La spettroscopia nell'infrarosso è applicabile limitatamente ai tipi dove le differenze di ordine/disordine (lungo l'asse b o gli assi a e b) sono sensibili (Lyon-Tuddenham, 1960).

L'analisi termica differenziale non si presta ad una identificazione precisa perchè dimensioni e distribuzione granulometrica, com-

(¹⁰) Un tale valore di $d_{(001)}$ starebbe ad indicare presenza di halloysite $4\text{H}_2\text{O}$.

posizione e grado di cristallinità delle particelle giocano un ruolo preponderante rispetto alla diversa natura del minerale (Beutelspacher-van der Marel, 1961).

I metodi roentgenografici sono meno influenzati e disturbati dell'A.T.D. ed è possibile una distinzione tra forme ordinate e disordinate, anche se talora caolinite ordinata, ma in particelle molto fini, non è distinguibile da caolinite tipo fireclay.

Un buon aiuto fornisce l'osservazione della morfologia mediante microscopio elettronico, specie nella distinzione tra forme piatte pseudo-esagonali, particelle con bordi arrotolati e tubiformi; si sono trovati però tutti gli stadi possibili fra i tipi estremi e non è possibile fare distinzione tra halloysite tubulare primaria e quella secondaria originatasi per arrotolamento di particelle piatte.

Maggior ausilio viene dato dallo studio statistico di diffrattogrammi elettronici su cristalli singoli, applicando i criteri prima esposti per una distinzione fra caolinite, fireclay e metahalloysite. Resterebbe da affrontare il problema se esistono serie distinte dalla caolinite ordinata (triclina) alla fireclay (pseudomonoclina) da una parte, e dall'halloysite disordinata (pseudoesagonale) all'halloysite triclina dall'altra; oppure se invece si ha un'unica serie continua con grado di ordine/disordine variabile dai termini appiattiti, ai termini perfettamente tubulari, attraverso stadi intermedi anche morfologicamente diversi, come le osservazioni di campioni naturali starebbero ad indicare.

Il problema della facies nello studio dei processi genetici,

Basilare ai fini di uno studio sulle relazioni fra struttura e genesi dei minerali del gruppo del caolino resta la relazione di Bates (1952), anche se alcune delle conclusioni o ipotesi formulate (cioè che non vi siano evidenze di transizioni strutturali o morfologiche tra i vari termini, che la morfologia sia dipendente dal tipo di minerale, ecc.) sono state in seguito confutate sulla base dei risultati conseguiti con le ricerche condotte su particolari facies naturali mediante nuove tecniche sperimentali.

Le difficoltà di interpretare le variazioni di condizioni geologiche che possono determinare la formazione di uno o dell'altro dei termini di questo gruppo di minerali sono dovute al fatto che le differenze fra di essi sono piccole; però la loro esatta definizione può portare a

interpretazioni più precise sull'intensità dei processi genetici, anche se non varia la loro natura.

Numerosi contributi sono stati portati in quest'ultimo decennio per risolvere il problema delle diverse facies presentate dai materiali caolinici di alcuni giacimenti particolari.

Già De Keyser-Degueldre (1954), utilizzando le nuove possibilità offerte dalla microscopia elettronica per lo studio dettagliato della morfologia delle particelle, avevano formulato dubbi sull'affermazione di Bates e coll. (1950), secondo cui le bande asimmetriche presenti nei diagrammi di polveri di halloysiti e metahalloysiti fossero dovute alla forma tubulare dei cristalli; ciò perchè i materiali di Les Eyzies e di Mitwaba da essi studiati davano, il primo caratteristiche di caolinite ai raggi X e morfologia tubulare ⁽¹¹⁾, il secondo diffratogramma delle polveri caratteristico della halloysite senza presentare particelle di forma tubulare. L'opinione degli AA. era che le differenze tra i diversi diffratogrammi ai raggi X dipendessero dal grado di disordine nel reticolo, secondo il punto di vista prima espresso da Brindley-Robinson (1946); come infatti hanno stabilito anche le recenti acquisizioni mediante la diffrazione elettronica su cristalli singoli.

Altri materiali del Brasile (Visconti Stourdze e coll., 1956) e del Venezuela (Urban, 1958), che l'indagine roentgenografica indicava come caoliniti, allo studio mediante il microscopio elettronico sono risultati costituiti da particelle listiformi e tubulari, oltre che piatte.

D'altra parte Birrel et al. (1955) Sudo-Takahashi (1956) hanno potuto osservare una morfologia sferica oppure irregolare e indefinita per minerali argillosi che all'analisi mediante i raggi X risultavano da riferire a halloysite; pure campioni di argille degli U.S.A. (Bramao e coll., 1952), di Pugu-Tanganika (Robertson e coll., 1954), che secondo

⁽¹¹⁾ Questo materiale ripreso successivamente in esame da Brindley-Comer (1956) è risultato essere una miscela di caolinite e halloysite in quantità pressochè uguali; uno studio dettagliato al microscopio elettronico ha rivelato che i tubuli e le particelle arrotondate possono essersi originati per incurvamento di particelle piatte di caolinite, in un primo tempo sfaldatesi ed assotigliatesi in seguito ad attacco acido. Si veniva ad ammettere così la possibilità di una trasformazione della caolinite in halloysite senza dover passare attraverso una soluzione fino allo stato di gel con distruzione del reticolo del minerale di partenza, successivamente ricristallizzato ad halloysite (come invece sostenuto da Bates, 1952). Ultimamente (Loughnan-Craig, 1960) è stata addirittura ammessa una possibile reidratazione della metahalloysite a dare halloysite, in condizioni naturali.

i dati roentgenografici si sarebbero dovuti definire delle halloysiti, presentavano invece particelle piatte ben definite, anche se molto piccole.

Bates (1958) ha osservato particelle pseudoesagonali sporgenti dalle parti terminali di tubuli di halloysite presente in un suolo della Guayana inglese; nello stesso materiale alcune particelle piatte esagonali si presentavano con bordi arrotondati. A analoghi risultati sono pervenuti Eder et al. (1958).

Secondo Bates-Comer (1955, 1959) in condizioni naturali si possono trovare tutte le transizioni da particelle piatte esagonali fino a tubuli ben arrotondati (¹²); queste diverse morfologie possono essere osservate mediante il microscopio elettronico (¹³) però è difficile poterle distinguere dalla tipica halloysite. Sulla base di analisi roentgenografiche Kovalev-Dyakonov (1959) ritengono che esista una serie continua da caolinite con alto grado di cristallinità fino ad halloysite con struttura cristallina imperfetta.

Ulteriori complicazioni derivano dai risultati di Honjo et al. (1954), i quali hanno potuto determinare mediante microdiffrattometria elettronica su singole particelle una simmetria triclinica in « caolini idrati » a perfetta morfologia tubulare; come pure dalla segnalazione di una caolinite monoclinica (Krstanovic-Radosevic, 1961) (¹⁴).

Anche sperimentalmente, trattando caolinite con diversi agenti ed in condizioni variabili, si sono ottenuti vari termini del gruppo del caolino. Oberlin (1957 a, 1957 b) e Oberlin-Tchoubar (1957, 1958,

(¹²) Bates (1959) ha dimostrato alcune correlazioni esistenti fra composizione chimica, struttura e morfologia di alcuni gruppi di fillosilicati 1:1, tra cui anche quelli del gruppo del caolino.

(¹³) Mentre Alexander e coll. (1943) sostenevano che le condizioni di osservazione entro il microscopio elettronico non modificano la morfologia dell'halloysite; Bates et al. (1950) invece attribuivano l'osservazione di tubi appiattiti, fessurati e parzialmente srotolati al vuoto spinto ed anche al calore prodotto dell'urto degli elettroni sul preparato. Le moderne tecniche di « replica » hanno però confermato l'esistenza di diversi stati morfologici.

(¹⁴) La brevità della nota, la schematicità dei dati forniti e l'assenza di uno studio completo e dettagliato in microscopia elettronica non permettono per ora confronti con altri risultati; è da segnalare che l'analisi chimica ha rivelato una parziale sostituzione dell'alluminio da parte del ferro ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,51\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,51\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 35,46\%$) nella formula strutturale calcolata:



1959 a, 1960 a, 1960 b) hanno eseguito ricerche sperimentali comparative sull'alterazione della caolinite. Esse hanno permesso di stabilire che un trattamento mediante soluzione magnesiana a pH elevato dà luogo alla formazione di particelle più piccole e malformate, però sempre con buon ordine strutturale; l'alterazione da parte di una soluzione di acido solforico a $\text{pH} = 2$ ha portato alla formazione di fireclay, talora orientata in epitassia sul minerale di partenza. L'acqua pura determina un altro meccanismo di alterazione; un campione di caolinite pura sottoposto a un'alternanza regolare di lisciviazione da parte dell'acqua (in ciclo chiuso) e di riscaldamento a 80°C ha mostrato una sfaldatura secondo (001) fino a ottenere una disorganizzazione completa dei foglietti, con ripiegamento successivo delle particelle più sottili e arrotolamento secondo gli assi a e b a dare tubi, la cui forma assomiglia a quella dell'halloysite (metahalloysite). La microdiffrazione elettronica ha permesso di determinare che i foglietti sono disordinati in modo tale da corrispondere alla definizione di metahalloysite.

Gastuche (1959) ha descritto particelle piatte arrotolate che sono state ottenute da caolinite ben cristallizzata mediante trattamento alternato con acido ossalico o nitrobenzolo e successivo essiccamento ad alta temperatura.

Recentemente Oberlin e coll. (1962) hanno studiato la facies e stabilito l'esatta natura di numerosi campioni di fireclays provenienti da diversi giacimenti: Congo belga (Fripiat-Gastuche-Couvreur, 1954; Fripiat, 1958), Pugu-Tanganika (Robertson-Brindley-Mackenzie, 1954), Sahara (Oberlin-Freulon-Lefranc, 1958).

I materiali del Congo sono risultati avere particelle molto piccole, di forma isoedrica ma molto arrotondata; la fireclay di Pugu ha invece particelle piccole con forma molto regolare che si avvicina ad esagoni perfetti⁽¹⁵⁾. Le argille sahariane, che corrispondono tutte a caolinite parzialmente disordinata, in un giacimento presentano un miscuglio di particelle grandi e piccole, ugualmente con buona morfologia esagonale, le più piccole però con numerose frange di Bragg; in un altro giacimento le particelle sono invece molto piccole, malformate ed angolose.

I materiali studiati nel presente lavoro mostrano facies e caratteristiche diverse di ordine/disordine strutturale. Si è visto come

(15) Caratteristiche analoghe presenta il materiale di Provins (Francia) studiato da von Engelhardt - Goldschmidt (1954).

caoliniti con ordine strutturale quasi perfetto presentino una morfologia assai differente: particelle esagonali perfette, sebbene con dimensioni variabili (camp. 292, Provence - Francia), oppure forme irregolari, frastagliate, però di dimensioni piuttosto grandi (camp. 957, Colorado - U.S.A.). D'altra parte un materiale come il camp. T-6 (Sheffield - Inghilterra), dove prevale la caolinite disordinata tipo fireclay, è risultato costituito da un miscuglio di particelle sia con forme pseudoesagonali che a morfologia non ben definita; non di rado si sono osservate, anche su particelle a morfologia esagonale, fenomeni di « moiré », ad indicare una possibile epitassia di fireclay su caolinite. Morfologia più irregolare presentano le particelle della tipica « ballelay » del Dorsetshire (Inghilterra, camp. Dor-12), essendo più rare le particelle a forma esagonale definita; inoltre non mancano particelle piatte con orli ripiegati oppure tubuli tozzi, parzialmente srotolati e listiformi. In questi due ultimi materiali le dimensioni delle particelle sono piuttosto ridotte. Si vede così come la natura mineralogica ed il grado di cristallinità possano essere correlati a differenti tipi di morfologie.

La forma finale delle particelle dipende sempre dalle condizioni fisico-chimiche del mezzo ambiente ed il medesimo minerale può cristallizzare con facies molto diverse quando si modifica il mezzo di accrescimento; di conseguenza lo studio delle diverse facies di uno stesso minerale può dunque permettere di risalire alle condizioni di formazione.

E' comunemente accettato che il valore del pH sia determinante per la formazione di minerali argillosi a 7 Å (pH acido) oppure a 10 Å (pH elevato); però si è visto anche (Oberlin-Tehoubar, loci citati) come una variazione del mezzo agisca sui prodotti di alterazione della caolinite e, se si tiene presente che le condizioni sperimentali applicate in tale ricerche riflettono comuni condizioni ambientali (soluzioni acide, acque superficiali povere di sali, acque marine), si intuisce tutta l'importanza di una ricerca di questo tipo.

Le caoliniti di giacimenti puri o costituenti dei suoli non presentano morfologia e dimensioni simili; nei suoli le particelle frequentemente sono più piccole e con contorni più imperfetti. E' questa una conseguenza delle condizioni di formazione del suolo. All'inizio del ciclo possono essersi cominciati a formare cristalli di caolinite in un determinato ambiente, il quale è poi cambiato ritardando l'accrescimento o favorendolo secondo altre direzioni; ne risultano così modificate nelle diverse parti la composizione e la struttura.

In un sistema colloidale come si ha durante la formazione del suolo

i numerosi ioni liberi simultaneamente presenti, nonchè gli ossidi idrati di Fe e Al, possono influenzare profondamente l'accrescimento dei cristalli.

Quando la formazione dei cristalli di caolinite avviene in un mezzo ideale senza alcuna perturbazione (ad esempio in condizioni idrotermali) si hanno le forme esagonali o pseudoesagonali caratteristiche; quando le condizioni sono dinamiche in funzione di diverse variabili (fisico-chimiche, climatiche, topografiche, ecc.), come nel suolo, la formazione di cristalli perfetti è casuale.

Oberlin-Freulon-Lefranc (1958) hanno notato che numerosi campioni di caolinite provenienti dal Sahara centrale presentano morfologia diversa in funzione della posizione entro il medesimo giacimento: a profondità superiori al metro le particelle piatte sono pseudoesagonali tipiche, mentre immediatamente sotto la superficie si hanno frequentemente particelle arrotolate ai bordi o in forma di tubi. Questa modificazione di facies ha suggerito la possibilità di una alterazione dovuta al clima desertico, dove si ha alternanza di periodi umidi e asciutti, questi ultimi anche a temperatura relativamente elevata. Sempre Oberlin-Freulon (1958) hanno trovato particelle di caolinite ben formate in giacimenti di origine continentale, mentre in corrispondenza di un ambiente marino le particelle di caolinite si presentavano a contorni poco netti.

L'identificazione delle argille mediante la microdiffrazione elettronica è ancora poco sviluppata e campi svariati di applicazione si aprono, come l'interpretazione della struttura dei minerali argillosi quando essa è complicata dalle sostituzioni isomorfe, dai vari modi di impaccamento e dalle interstratificazioni più o meno regolari. Infatti i differenti minerali argillosi sono caratterizzati dalle dimensioni della loro maglia elementare (o pseudomaglia), le quali, quantunque molto vicine, variano secondo la perfezione della struttura; un primo studio in questo senso, relativo ad alcuni dei più importanti minerali argillosi, è stato compiuto ultimamente da Brindley-De Kimpe (1961) mediante accurate misure del parametro b , usando alluminio metallico come standard interno.

* * *

Le presenti ricerche sono state eseguite durante uno « stage » di due mesi nella primavera del 1962 presso il Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie della Sorbonne, l'Institut de Recherche Chimique

Appliquée a Parigi e il Laboratoire de Synthèse Atomique et Optique Protonique del CNRS ad Ivry-Seine (Francia), usufruendo di una borsa di viaggio OEECE tramite il CNR; a tali organizzazioni va la mia riconoscenza.

Un sentito ringraziamento a Mr Mering, direttore del gruppo di ricerca sui minerali argillosi dell'I.R.Ch.A., a Mme Oberlin e Mr Tchoubar per avermi cordialmente ed amichevolmente avviato e guidato nell'apprendimento e applicazione delle tecniche di ricerca mediante la microscopia elettronica.

All'amico H. W. van der Marel il merito di avermi indicato, in occasione di varie discussioni, lo spunto per questo studio e un grazie sentito per avermi cortesemente fornito i campioni dei materiali esaminati.

«Last but not least» il prof. Mazzi, direttore del nostro istituto, alla cui liberalità e interessamento devo la possibilità di compiere presso istituti e laboratori stranieri questi periodi di specializzazione nello studio dei minerali argillosi, e che mi ha costantemente seguito nella discussione e stesura dei risultati esposti in questa nota.

*Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica
Università di Pavia, ottobre 1962.*

BIBLIOGRAFIA

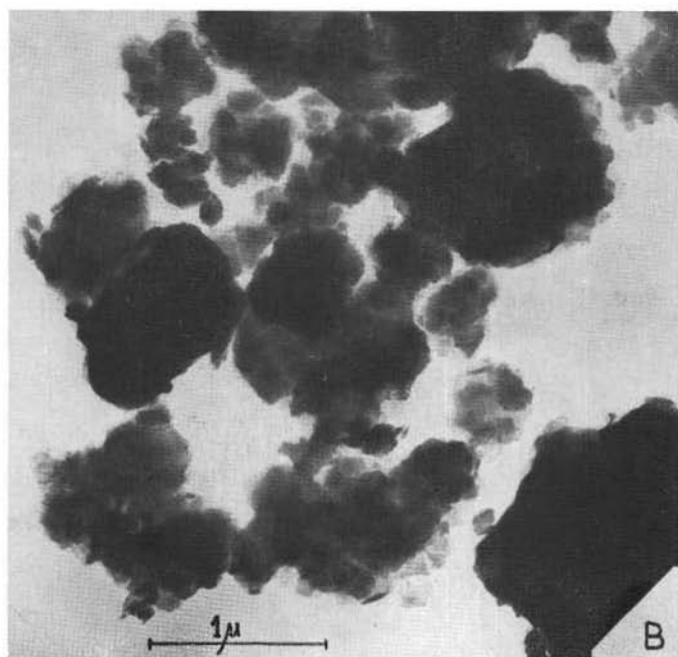
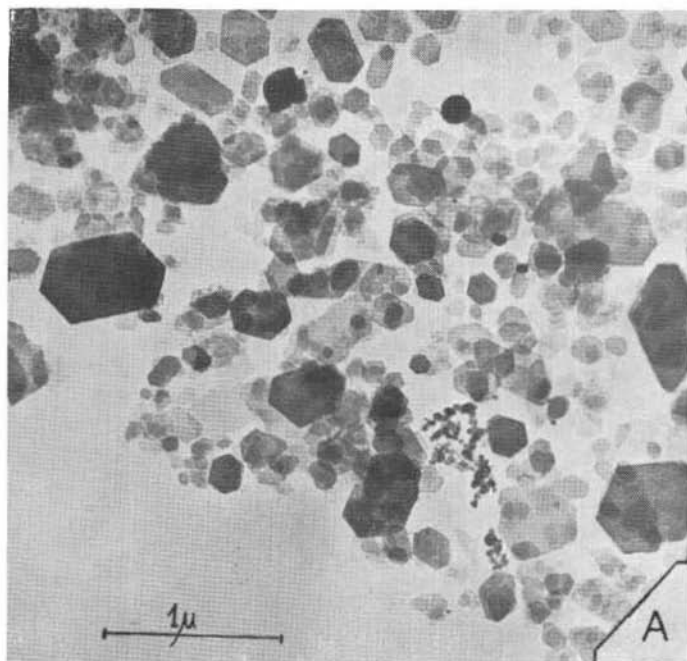
- ALEXANDER L. T., FAUST G. T., HENDRICKS S. B., INSLEY H., MCMURDY H. F. (1943) *Amer. Miner.* 28, 1.
- BATES T. F. (1952) in «Problems of clay and laterite genesis Symposium» Proc. A.I.M.E. New York, 144.
- (1958) *Miner. Ind. Expt. Sta. Circular No. 51.*
- (1959) *Amer. Miner.* 44, 78.
- BATES T. F., COMER J. J. (1955) Proc. 3rd Nat. Conf. Clays, 395, 1.
- (1959) Proc. 6th Nat. Conf. Clays, 237.
- BATES T. F., HILDEBRAND F. A., SWINEFORD A. (1950) *Amer. Miner.* 35, 463.
- BEUTELSPACHER H. (1953) *Phys. Verh.* 4, 90.
- (1956) *Landw. Forsch.* 7, 74.
- BEUTELSPACHER H., MAREL VAN DER H. W. (1961) *Tonind. Ztg.* 85, 517 e 570.
- BIRRELL K. S., FIELDS M., WILLIAMSON J. K. (1955) *Amer. Miner.* 40, 122.
- BRAMAO L., CADY J. G., HENDRICKS S. B., SWERDLOW M. (1952) *Soil. Sci.* 72, 273.
- BRINDLEY G. W., COMER J. J. (1956) Proc. 4th Nat. Conf. Clays, 456, 61.
- BRINDLEY G. W., DE KIMPE C. (1961) *Amer. Miner.* 46, 1005.
- BRINDLEY G. W., ROBINSON K. (1946) *Trans. Faraday Soc.* 42 B, 198.
- (1947) *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 46, 49.

- BROWN G. (1955) *Clay Miner. Bull.* **2**, 294.
- DE KEYSER W. L., DEGUELDRE L. (1954) *Bull. Soc. Belge Géol.* **63**, 100.
- EDER T., MAGASREYV J., TEMT T., WIEDEN P. (1958) *Ber. DKG*, **35**, 285.
- ENGELHARDT VON W., GOLDSCHMIDT H. (1954) *Heidelb. Beitr. Miner. Petr.*, **4**, 319.
- FÖLDVARI-VOGL M. (1962) *Acta Geol. Hungaricae*, **6**, 341.
- FRANK-KAMENETSKY V. A. (1960) *Clay Miner. Bull.* **4**, 161.
- FRIPIAT J. J. (1958) *Silic. Ind.* **12**, 1.
- FRIPIAT J. J., GASTUCHE M. C., COUVREUR J. (1954) 5e Congr. Intern. Science du Sol, Léopoldville, **4**, 254.
- GASTUCHE M. C. (1959) *Silic. Ind.* **24**, 237.
- GOODYEAR J., DUFFIN M. A. (1961) *Miner. Mag.* **32**, 902.
- GRIM R. E. (1953) a pag. 108, *Clay Mineralogy*. McGraw Hill, London.
- HONJO G., KITAMURA N., MIHAMA K. (1954) *Clay Miner. Bull.* **2**, 133.
- KEELING P. S. (1954) *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **53**, 362.
- KOVALEV G. A., DYAKONOV Y. S. (1959) *Mem. All. Union Min.* **88**, 467.
- KRSTANOVIC I., RADOSEVIC S. (1961) *Amer. Miner.* **46**, 1198.
- LAZARENKO E. K. (1959) *Clay Miner. Bull.*, **4**, 67.
- LOUGHNAN F. C., CRAIG D. C. (1960) *Amer. Miner.* **45**, 783.
- LYON R. J. P., TUDDENHAM W. M. (1960) *Nature*, **185**, 835.
- MACKENZIE R. C. (1959) *Clay Miner. Bull.*, **4**, 52.
- MAGNAN C. 1961) *Traité de microscopie électronique*. Hermann, Paris.
- MAREL VAN DER H. W., ZWIERS J. H. L. 1959) *Silic. Ind.* **24**, 359.
- MURRAY H. H., LYONS S. C. (1956) *Proc. 4th Nat. Conf. Clays*, 31.
- (1960) *Proc. 8th Nat. Conf. Clays*, 11.
- OBERLIN A. (1957 a) *C. R. Acad. Sci. Paris*, **244**, 1658.
- (1957 b) *Acta Cryst.* **10**, 766.
- OBERLIN A., FREULON J. M. (1958) *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.* **81**, 186.
- OBERLIN A., FREULON J. M., LEFRANG J. P. (1959) *idem*, **81**, 1.
- OBERLIN A., TCHOUBAR C. (1957) *C. R. Acad. Sci. Paris*, **244**, 1524.
- (1958) *idem*, **247**, 308.
- (1959 a) *Silic. Ind.* **24**, 197.
- (1959 b) *C. R. Acad. Sci. Paris*, **248**, 3184.
- (1960 a) *idem*, **250**, 728.
- (1960 b) *idem*, **250**, 875.
- PINSKER Z. G. (1950) *Mem. Acad. Sci. URSS*, **73**, vol. I.
- (1953) *Electron diffraction*. Butterworths Sci. Publ., London.
- PINSKER Z. G., LAPIDUS E. L., TATARINOVA L. I. (1948) *Jour. Phys. Chim.* **22**, No. 9.
- POPOV N. M., ZVIAGUINE B. B. (1958) *Akad. Nauk. URSS, Crist.* **3**, 706.
- (1959) *Izv. Akad. Nauk. URSS, Phys.* **23**, 670.
- ROBERTSON R. H. S., BRINDLEY G. W., MACKENZIE R. C. (1954) *Amer. Miner.* **39**, 118.
- SUDO T., TAKAHASHI H. (1956) *Proc. 4th Nat. Conf. Clays*, 67.
- SUITO E., UYEDA N. 1956) *Proc. Japan. Acad.* **32**, 177.
- URBAN H. (1958) *Tonind. Ztg.* **82**, 41.
- VISCONTI-STOURDZE Y., NICOT B. N. F., GOULART DE ANDRADE E., VILLANOVA A. C. (1956) *Amer. Miner.* **41**, 67.
- ZVIAGUINE B. B. (1957) *Inst. Gouvern. Lvov*, 769.
- (1960) *Cristallogr.* **2**, No. 3.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

TAVOLA I. — A) *Camp. 292*: caolinite in particelle di ridotte dimensioni, con morfologia esagonale perfetta;

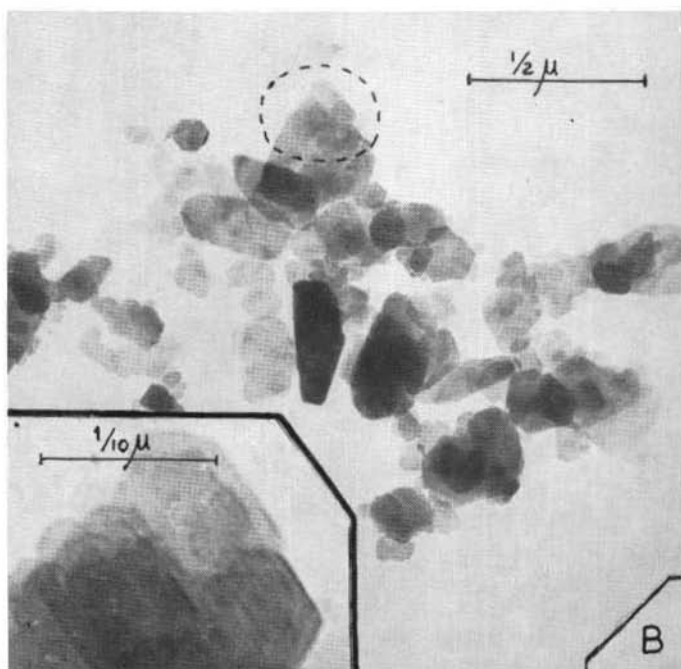
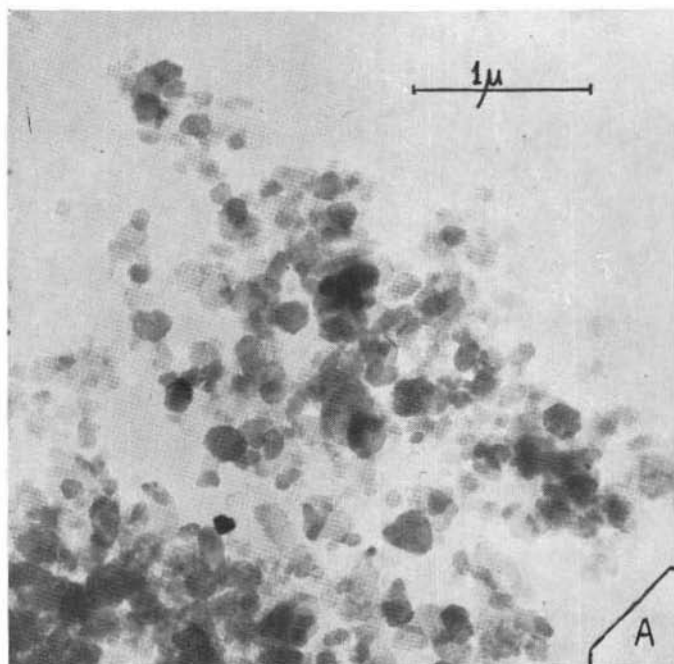
B) *Camp. 957*: caolinite con forma molto irregolare.



SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA II

TAVOLA II. — A) *Camp. T-6*: fireclay con morfologia sia esagonale che irregolare;

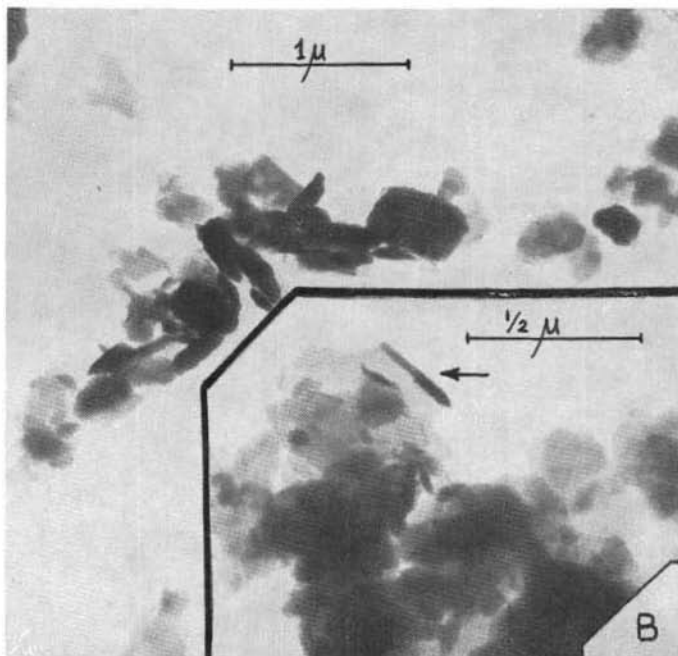
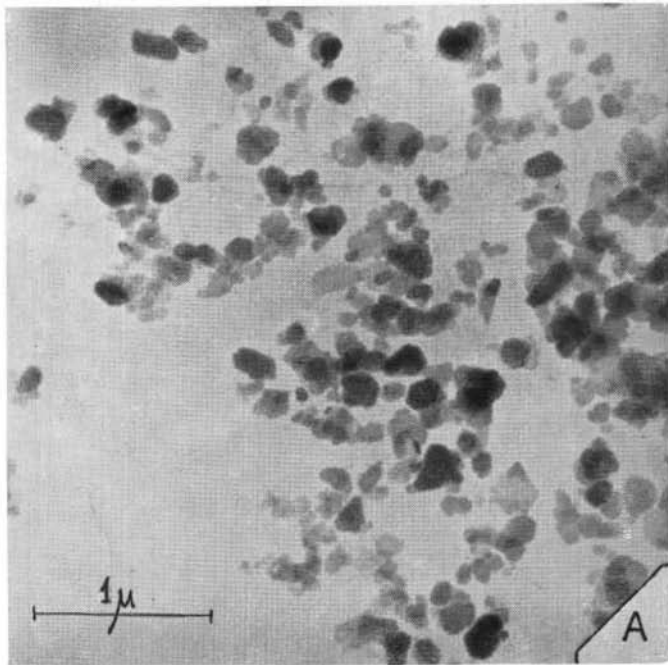
B) *Camp. T-6*: fenomeni di «moiré» in particelle a perfetta forma esagonale; l'ingrandimento a sinistra in basso corrisponde alle particelle incluse nel cerchio tratteggiato.



SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA III

TAVOLA III. — A) *Camp. Dor-12*: caolinite disordinata con morfologia piuttosto imperfetta e rare forme pseudoesagonali;

B) *Camp. Dor-12*: forme tubulari tozze, parzialmente srotolate e listiformi della metalloysite; nell'ingrandimento a destra in basso notare alcune particelle con orli ripiegati (vedi freccia).



SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA IV

TAVOLA IV. — *Diffrattogrammi elettronici su particelle singole*

- A) caolinite ordinata (camp. 292, Provence - Francia);
- B) caolinite ordinata (camp. 957, Colorado - U.S.A.);
- C) particella di caolinite disposta appiattita sulla membrana supporto (vedi fig. 2, b), (camp. 292, Provence - Francia);
- D) metahalloysite (camp. Dor-12, Dorsetshire - Inghilterra);
- E) caolinite disordinata (fireclay) (camp. Dor-12, Dorsetshire - Inghilterra);
- F) caolinite disordinata (fireclay) (camp. T-6, Sheffield - Inghilterra).

