

L. FAVRETTO e G. L. MORELLI (*)

SUI MINERALI ARGILLOSI A STRATI MISTI
PRESENTI NELLE ARGILLE NERE TRIASSICHE
DELLA SICILIA SUD-ORIENTALE

Riassunto. — Per mezzo della diffrazione dei raggi X sono stati studiati i minerali a strati micaceo-montmorillonitici delle argille nere triassiche della Sicilia Sud-Orientale, con lo scopo di precisare i parametri statistici p e D che definiscono rispettivamente la composizione ed il grado di disordine monodimensionale esistente lungo la successione degli strati. I risultati ottenuti indicano che: (i) la composizione varia di poco, essendo in media mica/montmorillonite 2:1; (ii) il grado di disordine è variabile; esso sembra diminuire con l'aumentare della profondità di prelievo del campione. Questi risultati forniscono nuovi elementi per chiarire l'origine di questi minerali, mettendo in risalto l'influenza dei fattori post-deposizionali nel determinare la loro struttura.

Abstract. — The mica-montmorillonite mixed-layer clay minerals of the Triassic black shales of the south east Sicily have been studied by means of the X-ray diffraction technique. The p - D statistical parameters, which define the type of stacking of these minerals, have been determined. The obtained results show: (i) there is little variation in the composition, which is mica/montmorillonite 2:1 on an average; (ii) the degree of disorder is variable; it appears to decrease with the increasing depth of the sample. The result give new matter of speculation on the origine of these minerals and support the influence of the post-depositional factors on their structure.

La presente nota illustra gli studi di caratterizzazione dei minerali argillosi a strati misti presenti nelle argille nere triassiche della Sicilia Sud-Orientale. La presenza di questi minerali in quelle argille è stata messa in risalto in un lavoro precedente (Long, Neglia e Favretto, 1964). A completamento dei dati già illustrati, verranno esposti i risultati ottenuti nello studio delle caratteristiche strutturali degli strati misti, in rapporto alla loro distribuzione in seno alla formazione delle argille nere.

(*) AGIP, Dir. Mineraria, Servizio Geochimico, S. Donato Milanese.

Metodi

Scelta del campione. Sono stati presi in considerazione soltanto quei campioni di marne ed argille le cui frazioni argillose, ad un esame preliminare, risultavano prive di montmorillonite e relativamente ricche di strati misti. Per quanto possibile si è operato il campionamento su carote; ove queste mancavano, sono stati adoperati anche campioni di *cuttings*, in quei casi in cui si poteva garantire, comunque, un campione sicuramente rappresentativo. Tutti i campioni, ridotti a frammenti grossolani, sono stati accuratamente lavati con acqua distillata per eliminare ogni traccia di fango di perforazione.

Caratterizzazione degli strati misti. L'analisi dei minerali argillosi è stata basata essenzialmente sull'interpretazione dei diffrattogrammi di raggi X di aggregati orientati. Questi ultimi sono stati preparati con frazioni argillose di diametro sferico equivalente $< 1 \mu$, ottenute per sedimentazione di sospensioni acquose del campione, ridotto a polvere grossolana e quindi disperso in acqua per agitazione prolungata. Tutti i diffrattogrammi sono stati ottenuti mediante un diafrattometro Philips Norelco, impiegando la radiazione CuK filtrata.

Gli strati misti sono stati caratterizzati, da un punto di vista strutturale, definendo essenzialmente (a) la natura degli strati componenti e (b) la statistica dell'interlaminazione.

Circa il punto (a) sono stati impiegati i metodi diffrattometrici ben noti in letteratura (Brown, 1961), consistenti nell'interpretare lo spettro di diffrazione delle riflessioni basali del minerale sottoposto a diversi trattamenti, tra cui, in primo luogo, la disidratazione per riscaldamento a temperature crescenti, lo scambio ionico con vari cationi seguito da trattamento termico, l'espansione con liquidi organici (glicole etilenico e glicerolo). Su alcuni campioni particolarmente puri sono stati eseguiti esami morfologici al microscopio elettronico, analisi chimiche e determinazioni di capacità di scambio cationico.

Per il punto (b) è stato utilizzato il metodo basato sul calcolo dell'intensità diffratta da parte di interlaminazioni binarie denotanti disordine monodimensionale. L'intensità diffratta $I(s)$ lungo la direzione \bar{s} perpendicolare agli strati ($\bar{s} = 2 \sin \theta / \lambda$) è data, in prima approssimazione, dalla formula:

$$I(s) = \Phi(s) |F(s)|^2 Lp \quad (1)$$

dove: $\Phi(s)$ è la funzione d'interferenza, $F(s)$ è il fattore di struttura continuo (supposto uguale per i due tipi di strati), $L_p = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin 2\theta)$ è il fattore di Lorentz-polarizzazione. La funzione d'interferenza è stata calcolata con la formula di Allegra (vedi Cesari, Morelli e Favretto, 1961); essa è funzione (i) delle distanze reticolari c_1 e c_2 (Å) ($c_1 > c_2$) dei due strati, (ii) della proporzione p di c_1 (rispettivamente $1 - p$ di c_2) e (iii) del grado di disordine D esi-

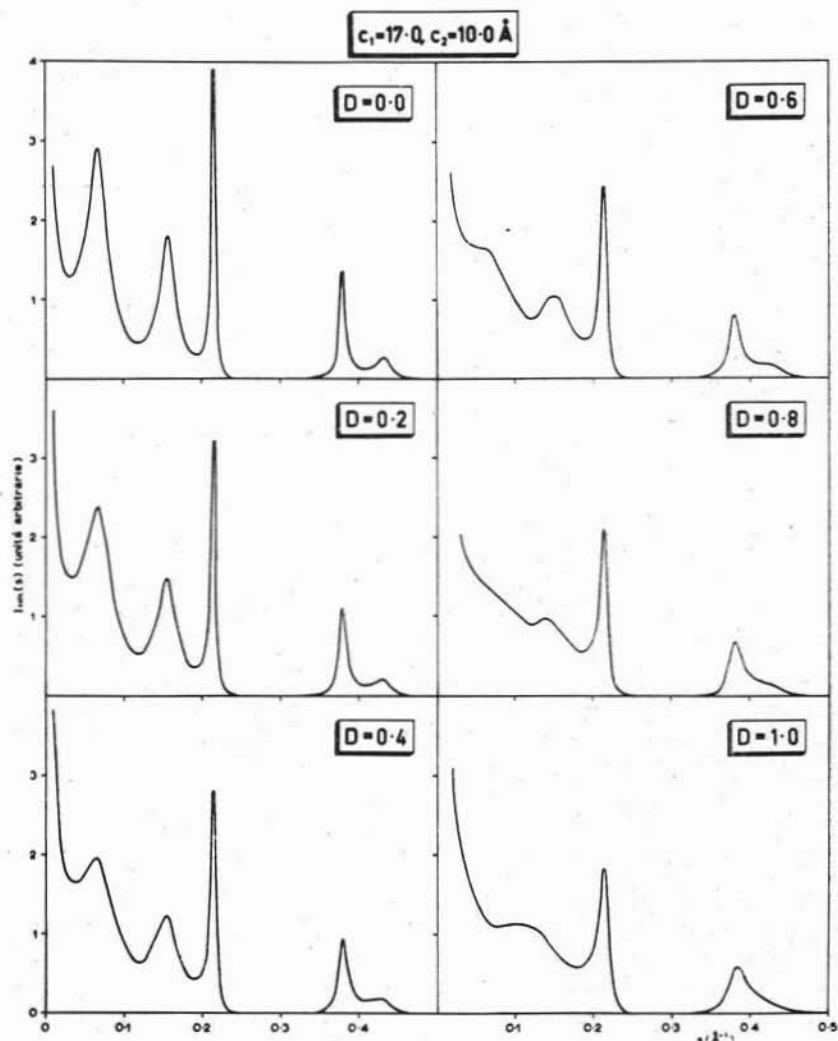


Fig. 1. — Intensità diffratta $I_{c_1 c_2}(s)$ calcolata per interstratificazioni 17.0/10.0 Å in rapporto 30/70, a vari gradi di disordine.

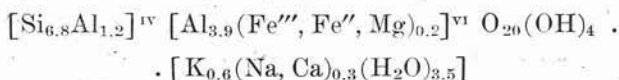
stente lungo la successione degli strati. Quest'ultimo parametro assume valori compresi tra zero ed uno: esso è uguale a 0 quando la successione è (statisticamente) ordinata, è uguale ad 1 quando la successione è (statisticamente) disordinata. Per maggiori ragguagli in merito, vedi Cesari, Morelli e Favretto (1965).

La fig. 1 riporta come esempio l'intensità diffratta calcolata per una serie di modelli d'interstratificazioni binarie a diversi stadi di disordine ed aventi $c_1 = 17.0 \text{ \AA}$, $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$, $p = 0.3$. Le curve suddette possono servire per determinare, mediante semplice comparazione diretta, il grado di disordine in strati misti di mica (10 \AA) e di montmorillonite espansa con glicole etilenico (17 \AA circa) in rapporto di composizione 2 : 1. Avendo a disposizione altre serie di curve per altre composizioni, si può, per tentativi ed errori, definire la struttura statistica dello strato misto.

Risultati

Il comportamento al riscaldamento ed al trattamento con i liquidi organici indica che gli strati misti sono costituiti quasi essenzialmente da interlaminazioni binarie, formate cioè da due strati, uno, non espandibile, di tipo micaceo (10 \AA), l'altro, espandibile, di tipo montmorillonitico (con distanza reticolare variabile da 10 a 18 \AA circa, a seconda delle condizioni). Infatti, per riscaldamento anche moderato (250° C per un'ora) lo strato misto si disidrata dando origine ad una struttura periodica, tipo mica, di 10 \AA . D'altra parte, l'espansione del reticolo con i liquidi organici, responsabile dello spostamento verso l'origine dei massimi di diffrazione a basso angolo, rivela l'esistenza di un componente espandibile. Quest'ultimo risulta essere verosimilmente di tipo montmorillonitico perchè l'espansione con glicerolo si verifica anche dopo lo scambio dei minerali con Mg^{++} , ciò che non avverrebbe se si trattasse di un componente di tipo vermiculitico.

Questi risultati sono in accordo con quelli delle analisi chimiche di alcuni campioni di strati misti particolarmente puri. L'elaborazione dei dati chimici dei diversi campioni conduce infatti a formule cristallochimiche (una delle quali già resa nota: Cesari, Morelli e Favretto, 1961) molto simili tra di loro e che si possono rappresentare colla seguente formula media:



(tra i cationi in posizione interlamellare, il potassio è fissato, gli altri sono scambiabili). La formula indica che la natura di questi minerali risulta essere sostanzialmente diottaedrica (la somma dei cationi a coordinazione ottaedrica è prossima a 4) ed inoltre parzialmente micacea (il contenuto di potassio per cella elementare/strato, è circa 1/3 di quello della mica).

Quasi tutti i diffrattogrammi basali degli strati misti esaminati si sono potuti interpretare in base al modello binario mica-montmorillonite. Il confronto della intensità sperimentale con quella calcolata teoricamente è stato eseguito sui minerali espansi con glicole etilenico o con glicerolo. In tal caso, grazie alla marcata differenza tra le due distanze reticolari (10 Å per la mica, 17-18 Å per la montmorillonite espansa, i massimi di diffrazione sono ben netti e pertanto nel definire la statistica dell'interstratificazione mediante i parametri p e D , la sensibilità del metodo è maggiore.

La fig. 2 riporta come esempio le tracce dei diffrattogrammi di riflessione basali di tipici strati misti mica-montmorillonite 2:1, espansi con glicole etilenico.

La traccia A si riferisce ad un campione caratterizzato da un grado di disordine intermedio ($D = 0,4-0,5$); la traccia B ad un campione contraddistinto da un disordine maggiore ($D = 0,6-0,8$). Quest'ultimo campione contiene anche piccole quantità di caolinite (K). I due diffrattogrammi differiscono fra di loro non solo per il diverso numero delle riflessioni attribuibili allo strato misto (quello più ordinato ne presenta in maggior numero) ma anche perchè in completo accordo con la teoria, nello strato misto più ordinato appare a basso angolo di diffrazione, un flesso quasi assorbito dalla diffusione centrale.

I dati ottenuti nella caratterizzazione strutturale di una cinquantina di campioni di strati misti sono raccolti nella fig. 3. In questa figura la lunghezza dei trattini indica approssimativamente l'errore massimo connesso alla valutazione di p e D . Dall'esame complessivo dei dati si possono trarre le seguenti conclusioni:

- 1) la composizione degli strati misti è abbastanza costante, essendo di solito compresa tra 20-40% di montmorillonite;
- 2) il disordine reticolare è invece variabile, notandosi infatti sia interlaminazioni completamente disordinate ($D = 1.0$) che sensibilmente ordinate ($D = 0.3$), con tutti i termini intermedi;
- 3) il disordine reticolare sembra diminuire con la profondità di prelievo del campione. La correlazione disordine reticolare-profondità appare con sufficiente evidenza nel diagramma della fig. 4.

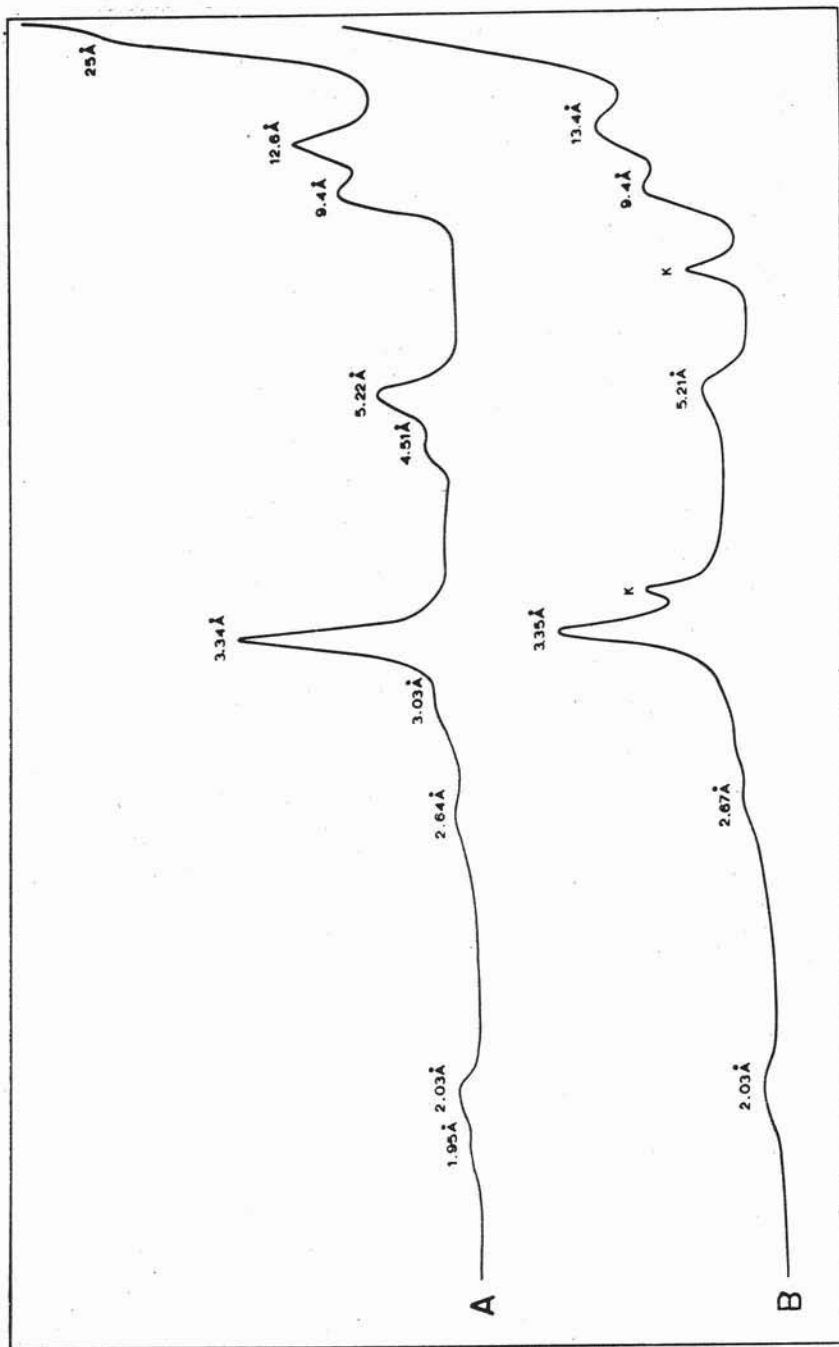


Fig. 2. — Tracce di diffrattogrammi di aggregati orientati di argille (frazioni $< 1 \mu$ trattate con glicole etilenico) di (A) Paolino 4, carota 3822.9-3824.3 m, e di (B) Scieli 1, carota 4606-4608 m. Il materiale B contiene, accanto al minerale a strati misti, anche della caolinite, le cui riflessioni basali sono contrassegnate con K.

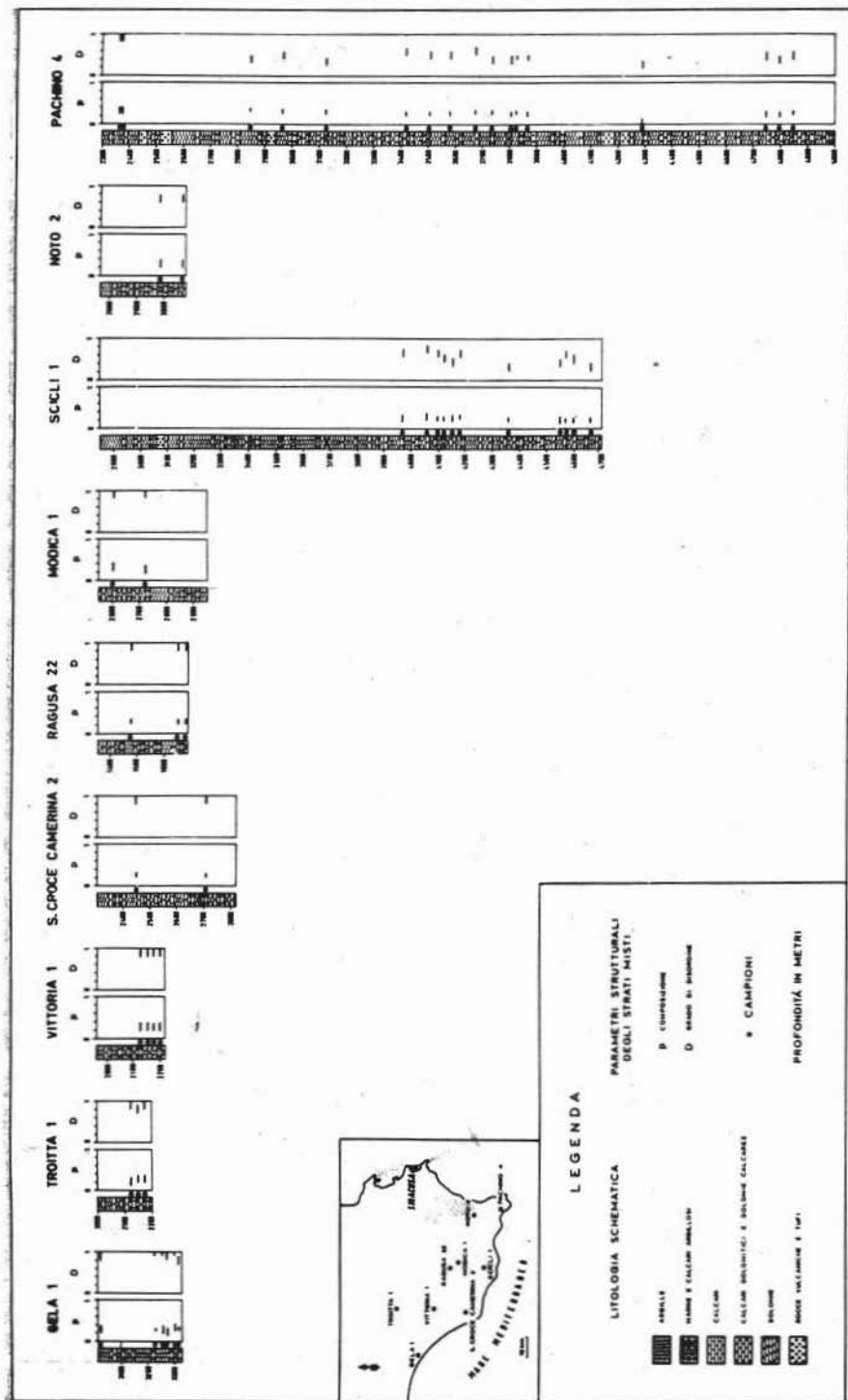


Fig. 3.

Discussione dei risultati e conclusioni

I risultati esposti permettono di porre in rilievo l'influenza di alcuni fattori post-deposizionali sulla struttura di questi minerali e di speculare sulla loro origine.

La constatazione che il grado di disordine degli strati misti tende a diminuire con l'aumentare della profondità di prelievo del campione, indica verosimilmente che fattori post-deposizionali influiscono sull'ordinamento reticolare dei minerali, riducendo il loro grado di disordine.

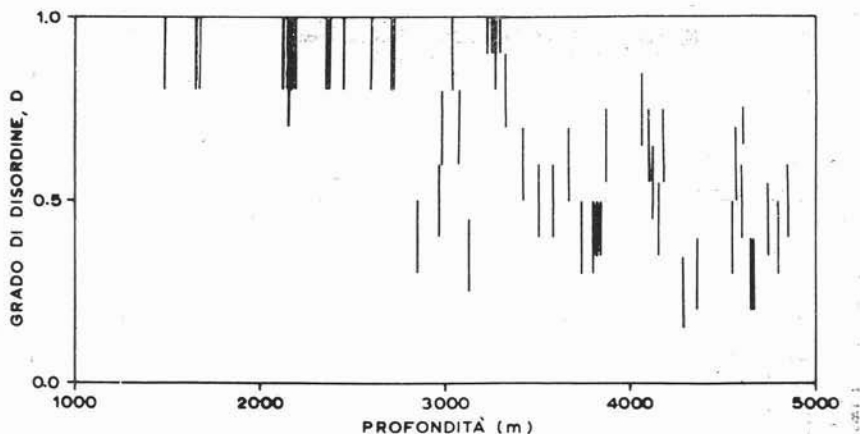


Fig. 4. — Correlazione tra D e profondità. La lunghezza del trattino indica approssimativamente l'incertezza della valutazione di D.

Il fattore principale è, a nostro avviso, l'aumento di temperatura con la profondità ma non è escluso che la pressione esercitata dal carico dei sedimenti abbia favorito l'ordinamento reticolare. A Pachino 4 ed a Scicli 1, dove sono state raggiunte le profondità maggiori, le temperature registrate sono rispettivamente 125°C (5003 m, fondo pozzo) e 110°C (4550 m). Inoltre in tutti e due i pozzi la formazione argillo-marnosa triassica è stata interessata da episodi vulcanici, dei quali i filoni-strato e le colate basaltiche hanno avuto certamente un'azione termometamorfica sui minerali argillosi delle argille intercalate.

Le considerazioni sopra esposte inducono a ritenere che in origine gli strati misti erano disordinati; questa supposizione si inquadra bene nell'ipotesi, già formulata a suo tempo (Long, Neglia e Favretto,

1964), che gli strati misti delle argille nere siciliane sono neogenici e derivano dalla montmorillonite attraverso un meccanismo di fissazione di potassio favorito dall'ambiente ricco di materia organica.

La distribuzione degli strati misti e della montmorillonite appare essere in rapporto all'ambiente. Nelle argille liassiche, povere di materia organica e di pirite, gli strati misti sono del tutto assenti e prevale la montmorillonite. Nelle argille nere triassiche, ed in particolare nei livelli ricchi di materia organica e pirite, la montmorillonite è assente mentre abbondano gli strati misti. Questa distribuzione giustifica pertanto l'idea che gli strati misti derivino dalla montmorillonite per effetto dell'ambiente riducente. L'associazione materia organica-strati misti è riconoscibile macroscopicamente nella centrifugazione di materiali ben disgregati. Le frazioni argillose più ricche di strati misti sono di regola quelle più fini (1-0.5 μ), le quali, essendo più ricche di materia organica, hanno un colore grigio scuro o bruno nero. Le frazioni di colore più chiaro (3-1 μ) risultano relativamente povere di materia organica e di strati misti.

Ci sono valide ragioni per supporre che la trasformazione montmorillonite \rightarrow strati misti avvenga attraverso un processo di fissazione di potassio. La conversione, totale o parziale, di montmorillonite in prodotti micacei mediante fissazione di potassio si riscontra frequentemente nelle argille dei suoli (Schuffelen e van der Marel, 1955). Si ammette che essa avvenga pure in ambiente marino (Grim, 1953). Secondo Weaver (1958) è pure importante tener conto delle caratteristiche dei materiali montmorillonitici che si trasformano; quest'Autore distingue le montmorilloniti normali, aventi la deficienza di carica positiva localizzata sui livelli ottaedrici interni, dalle miche espandibili estremamente degradate, prive o quasi di potassio, aventi deficienza di carica localizzata prevalentemente sui livelli tetraedrici esterni: queste in ambiente marino hanno la proprietà di fissare selettivamente il potassio. Da parte nostra abbiamo provato ripetutamente sulle montmorilloniti liassiche il test con KOH consigliato da quest'Autore per differenziare i due tipi, ottenendo sempre la conferma che si tratta di montmorilloniti normali.

Il ruolo della sostanza organica nel processo di fissazione del potassio non è ancora ben chiarito e tuttora oggetto di speculazione. È stata avanzata l'ipotesi (Zkhuz, 1962; Long, Neglia e Favretto, 1964) che il pH alcalino, conseguenza dell'ambiente riducente, favorendo la solubilizzazione del silicio e la coordinazione tetraedrica dell'alluminio

degli strati montmorillonitici, producea il trasferimento della deficienza di carica positiva dai livelli ottaedrici a quelli tetraedrici esterni: il che favorirebbe, in definitiva, la fissazione del potassio in posizione interlamellare. Il processo avverrebbe in maniera casuale, donde la formazione di strati misti disordinati. Entro certi limiti, si raggiungerebbe inoltre una specie di equilibrio, con genesi di strati misti a composizione abbastanza costante.

L'associazione strati misti-materia organica è stata messa in evidenza da tempo (Weaver, 1958). Da questo punto di vista lo studio dei minerali argillosi a strati misti appare interessante per la ricerca petrolifera in quanto questi minerali potrebbero assumere il significato di indicatori geochimici di ambienti naftogenici.

Gli Autori ringraziano la Direzione Mineraria dell'AGIP per aver permesso la pubblicazione dei dati, ed in particolare i drr. G. Long e D. Storer per l'interesse dimostrato a questa ricerca. Esprimono inoltre la loro riconoscenza al dr. S. Neglia per gli utili suggerimenti e la proficua discussione.

BIBLIOGRAFIA

- BROWN G. (1961) (editor). *The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals*. Mineralogical Society, London.
- CESARI M., MORELLI G. L. e FAVRETTO L. (1961). *Identification d'un minéral à interstratification partiellement régulière d'illite-montmorillonite dans les argiles noires de la Sicile de Sud-Est*. Acta Univ. Carolinae, Geol. Suppl. 1, 257-262.
- CESARI M., MORELLI G. L. e FAVRETTO L. (1965). *The Determination of the Type of Stacking in Mixed Layer Clay Minerals*. Acta Cryst. 18, 189-196.
- GRIM R. E. (1953). *Clay Mineralogy*, 352. McGraw-Hill, New York.
- LONG G., NEGLIA S. e FAVRETTO L. (1964). *Geochemical Contribution to Research for the Reconstruction of the Palaeogeography of a Sedimentary Basin*. Vedi: *Advances in Organic Geochemistry* (Colombo e Hobson editors), 239-259. Pergamon Press, London.
- SCHUFFELEN A. C. e VAN DER MAREL N. W. (1955). *Potassium Fixation in Soils*. Vedi: *Potassium Symposium*, 157-201. Potassium Institute, Berna.
- WEAVER C. E. (1958). *Geologic Interpretation of Argillaceous Sediments. I. Origin and Significance of Clay Minerals in Sedimentary Rocks*. Bull. AAPG, 42, 254-271.
- WEAVER C. E. (1958). *The Effect and Geologic Significance of Potassium « Fixation » by Expandable Clay Minerals Derived from Muscovite, Biotite, Chlorite and Volcanic Material*. Amer. Miner., 43, 839-861.
- ZKHUS I. D. (1962). *Some Features of Alteration in Clay Minerals relative to Oil Formation*. Int. Geol. Revue, 4, 649-653.