

GIUSEPPE GIUSEPPETTI e FERNANDO VENIALE

## RELAZIONI TRA NATURA DELL'ACQUA, MORFOLOGIA E STRUTTURA DEGLI OPALI

### NOTA II.

RIASSUNTO. — Di materiali silicei opalini provenienti dalla collezione del Museo dell'Istituto di Mineralogia della Università di Pavia sono state esaminate:

a) le caratteristiche morfologiche, in sezione sottile al microscopio polarizzante e mediante repliche di superficie osservate al microscopio elettronico;

b) la composizione (fasi della silice presente) e il grado di ordine/disordine strutturale, mediante diffrattogrammi di polveri ai raggi X, D.T.A. e spettri IR;

c) la natura dell'acqua, applicando diversi metodi di analisi termica (D.T.A., T.G. e D.T.G., oltre alla T.A.D.A. = Thermo-Amperometric Dehydration Analysis) e spettri IR nella regione « acqua » dopo riscaldamento a temperature differenti.

Sulla base dei risultati ottenuti si mettono in evidenza le seguenti considerazioni:

a) in relazione alle differenti condizioni strutturali, meglio determinabili quando si dispone sia di dati diffrattometrici ai raggi X che degli spettri IR, si sono osservate caratteristiche morfologiche distintive;

b) non è stata riscontrata la presenza di gruppi OH (tipo « silanol » o « in doppiette ») associati strutturalmente al silicio superficiale;

c) l'acqua viene eliminata in tempi differenziati o meno, in relazione alle variazioni delle caratteristiche strutturali e morfologiche;

d) la T.A.D.A. ha permesso di verificare che, almeno in alcuni dei materiali esaminati, l'effetto endotermico a circa 150°C che si osserva in alcune curve D.T.A., comunemente riferito alla trasformazione bassa  $\rightleftharpoons$  alta temperatura della cristobalite, è associato in realtà a una perdita di peso (curva D.T.G.) dovuta a disidratazione (curva T.A.D.A.).

ABSTRACT. — Several opal samples have been investigated by a number of methods including optical and electron microscopy, X-ray powder diffraction, infrared spectroscopy of natural sample and after heating at different temperatures, thermal analyses: D.T.A., T.G. and D.T.G. recorded simultaneously, and T.A.D.A. (Thermo-Amperometric Dehydration Analyses).

The evidence of correlations between morphological features and structural properties has been recognized. The silica phases and their order/disorder grade are better definable when comparing X-ray to IR data. The investigated opals

seem to lack in water of constitutions. Neither Si-OH groups nor chemically bonded water, but only physically adsorbed water and some kind of gelwater have been detected.

The role of water and its rate of loss are controlled by the size and distribution of the pores, likely depending on different morphology and structure characteristics. The endothermal effect at  $\sim 150^\circ\text{C}$  showed in the D.T.A. curve, and generally attributed to  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  cristobalite inversion, actually results in weight (D.T.G. curve) and water (T.A.D.A. curve) loss.

### Introduzione.

In una precedente nota a carattere preliminare (GIUSEPPETTI e VENIALE, 1967) erano stati resi noti i risultati ottenuti con le ricerche che stiamo svolgendo sulle relazioni tra natura dell'acqua, morfologia e struttura in differenti tipi di opali. Essi riguardavano principalmente: a) lo studio morfologico condotto sia su preparati sottili al microscopio polarizzante, che mediante repliche ottenute su superfici di frattura e osservate al microscopio elettronico; b) il grado di ordine/disordine strutturale in relazione alla composizione cristobalitica e/o tridimitica; c) alcuni dati preliminari di analisi termiche e nell'infrarosso. La presente nota completa l'analisi strutturale, associando all'analisi diffrattometrica mediante raggi X anche la spettrometria infrarosso negli intervalli: 2,5-3,6  $\mu$  e 5-7  $\mu$  (prisma di  $\text{CaF}_2$ ); 3,3-15  $\mu$  (prisma di  $\text{NaCl}$ ); 15-25  $\mu$  (prisma di  $\text{KBr}$ ).

Inoltre vengono presentati i dati di analisi dettagliate condotte mediante: a) derivatografo Metrimpex (registrazione simultanea delle curve D.T.A., T.G., e D.T.G.); b) analisi termo-amperometrica di disidratazione (Thermo-Amperometric Dehydration Analysis = T.A.D.A.); c) spettri infrarosso nell'intervallo « acqua » (2,5-3,6  $\mu$  e 5-7  $\mu$ ).

### Caratteristiche morfologiche.

Riteniamo opportuno riassumere qui alcune delle caratteristiche morfologiche degli opali esaminati, così come sono risultate dallo studio di preparati sottili al microscopio polarizzante e su repliche di superfici di frattura osservate al microscopio elettronico (per maggiori dettagli si rimanda alla Nota I, l.c.); questo perchè le caratteristiche morfologiche sono risultate differenti in relazione a struttura e grado di ordine/disordine.

*Camp. 3226, opale nobile - Czerwenitza (Ungheria)*: praticamente monorifrangente, salvo ridotte zone ad estinzione fibroso raggiata; al microscopio elettronico si presenta piuttosto uniforme a superficie leggermente ruvida e minute protuberanze appuntite.

*Camp. 3230, semiopale - Ungheria*: in sezione sottile presenta una marcata stratificazione di elementi microgranulari evidenziata da inclusioni opache; al microscopio elettronico si nota una prevalenza di superfici leggermente ruvide alternate ad aree più ridotte di aspetto più rugoso.

*Camp. 1278, semiopale - Monferrato*: in sezione sottile è piuttosto simile al camp. 3229 (vedi oltre), tranne che le inclusioni ocracee sono più scarse ma maggiormente sviluppate e con forma dendritica; al microscopio elettronico presenta aspetti disparati: alternanza di zone levigate con altre ruvide e rugose, talvolta con evidenti creste, che in qualche caso assumono disposizione parallela oppure fibroso-raggiata.

*Camp. 3229, semiopale - Sassonia*: risulta costituito da una disposizione pseudopavimentosa di minuti granuli irregolari, entro cui si nota una diffusione di minutissime inclusioni ocraceo-ematitiche; al microscopio elettronico risulta piuttosto simile al camp. 3230 con creste piuttosto marcate nelle zone più rugose.

*Camp. 3228, semiopale - isole Feröe*: in sezione sottile, come nel camp. 3230, si nota una evidente stratificazione messa in risalto da inclusioni opache; qui però l'aspetto è fibroso con disposizione delle fibre normalmente all'andamento della stratificazione. Le repliche hanno messo in evidenza aree levigate o leggermente ruvide, zone costituite da un feltro di fibre incrociatesi fittamente ed altre parti in cui si ha una struttura granulare poligonale relativamente grossolana.

*Camp. 765, jalite - Sassonia*: presenta in sezione sottile aree con costituenti di dimensioni diverse e con tessitura variabile da criptomicro-cristallina equigranulare a lamellare talora con aspetto raggiato; al microscopio elettronico si notano superfici leggermente ruvide alternate senza regola ad aree più rugose e frastagliate con evidenti creste.

#### **Caratteristiche strutturali.**

La composizione degli opali studiati, per quanto si riferisce alle fasi della silice presenti e al relativo grado di ordine/disordine strutturale, è stata determinata sia mediante diffrattogrammi ai raggi X

di polveri che per mezzo di spettri di assorbimento infrarosso (vedi anche paragrafo relativo alla analisi D.T.A., T.A. e D.T.G.).

Nella Fig. 1 sono riportati i diffrattogrammi ai raggi X nell'intervallo  $0-34^\circ \theta$ - $\text{CuK}_\alpha$  registrati alla velocità di  $2^\circ \theta/\text{min}'$  di tutti i materiali analizzati, mentre in Fig. 2 sono riportati i diffrattogrammi ripresi nell'intervallo  $22-30^\circ \theta$ - $\text{CoK}_\alpha$  registrati alla velocità di  $1^\circ 2\theta/5\text{min}'$ , limitatamente ai semiopali.

L'opale nobile (camp. 3226) è risultato roentgenograficamente amorfo, in quanto si osserva solo una larga banda con massimo a circa  $d = 4,1 \text{ \AA}$ . Il diffrattogramma della jalite (camp. 765) corrisponde a quello del quarzo; le intensità delle riflessioni assumono valori che sono solo circa  $2/3$  di quelle corrispondenti in un diffrattogramma di quarzo standard.

Ciò non significa necessariamente che la parte restante sia costituita da silice amorfa, in quanto le intensità possono dipendere anche dalla reale costituzione del reticolo cristallino e non è corretto presupporre che le condizioni strutturali dei reticoli cristallini del quarzo standard e del materiale calcedonioso che costituisce la jalite siano perfettamente comparabili.

I diffrattogrammi di semiopali indicano la presenza di cristobalite-tridimite quali costituenti essenziali. Secondo la classificazione proposta da GARAVELLI (1964), il camp. 3230, nel cui diffrattogramma è riscontrabile un leggero ingobbimento a  $d = 3,80-3,85 \text{ \AA}$ , rientrerebbe nel tipo di opali « ordinati »; mentre i camp. 1278, 3229 e 3228, nei cui diffrattogrammi tale riflesso è assente, hanno un grado di ordine strutturale riferibile ai tipi di opali « intermedi ».

### Struttura.

Si possono distinguere i seguenti tipi di strutture, alla pressione atmosferica, delle diverse modificazioni della silice: tipo quarzo (Q), tipo tridimite (T) e tipo cristobalite (C). (Per quanto riguarda la coesite, modificazione di alta pressione e temperatura con configurazione ottaedrica tipo rutilo dell'unità strutturale, non verrà detto qui). Per tutti e tre i tipi si conoscono due o più modificazioni (topologiche) e il meccanismo di trasformazione è « displacivo ».

Le temperature di trasformazione da una fase all'altra possono essere influenzate fortemente da impurezze o difetti di sviluppo (accrescimento) dei cristalli.

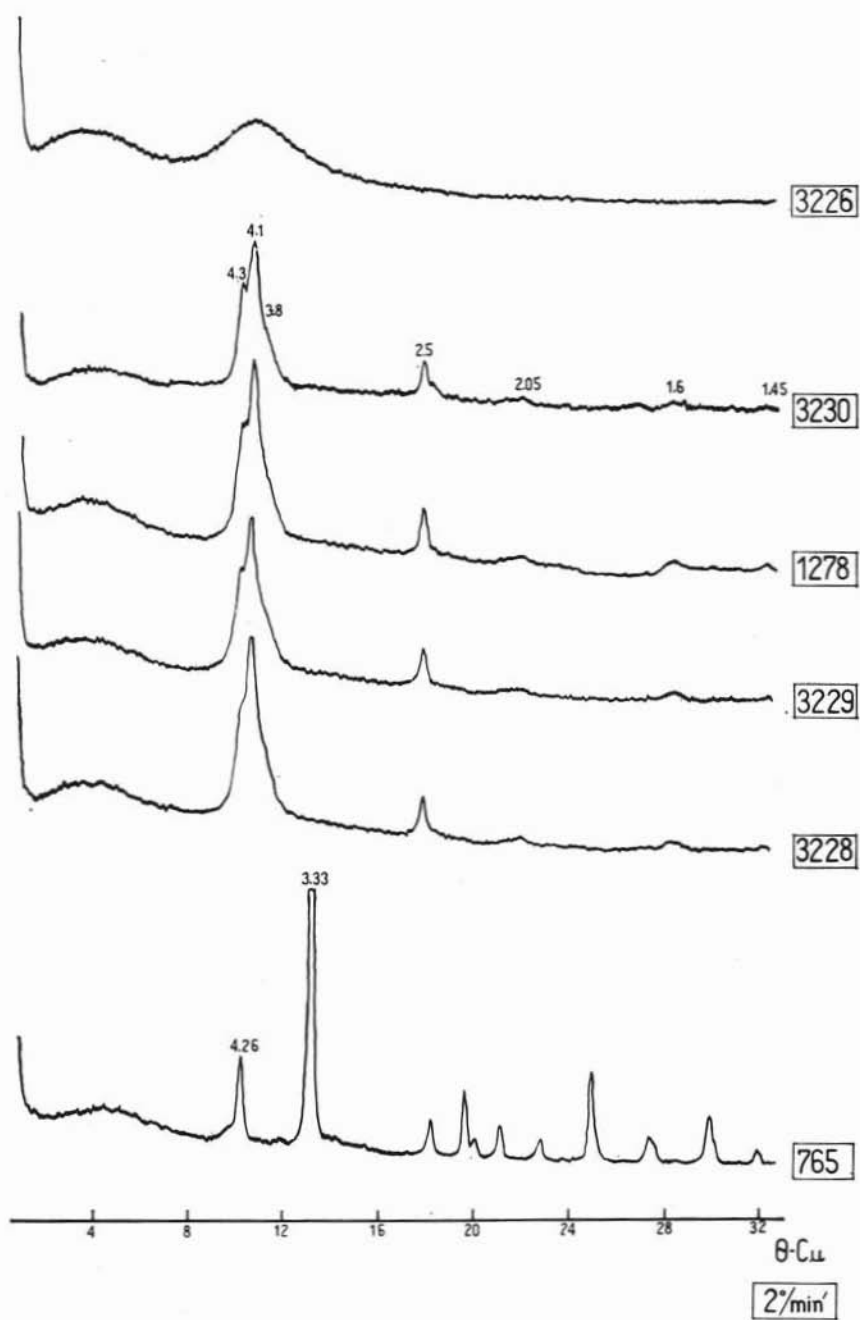


Fig. 1. — Diffratogrammi di polveri ai raggi X.

Le strutture di tipo C e T presentano spesso disordini reticolari, che si possono così schematizzare:

1) *disordine di sostituzione* (in soluzioni solide, ad es. tra  $\text{SiO}_2$  e  $\text{AlPO}_4$ , isostrutturali)

2) *disordine di impilamento* (disordine unidimensionale):

a) come conseguenza di uno sviluppo (accrescimento) non ideale, nel senso che gli strati C e T si susseguono l'uno all'altro più o meno ordinatamente e disordinatamente (disordine politipo)

b) come conseguenza di distorsioni « displacive » durante trasformazioni dovute a variazioni di temperatura (disordine politropo).

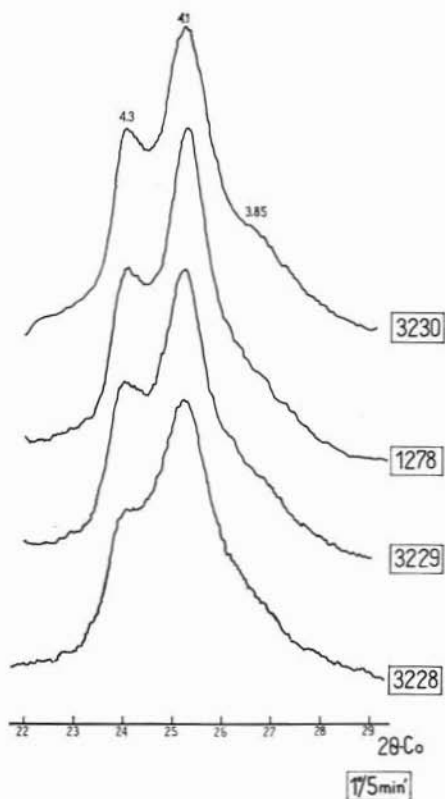


Fig. 2. — Diffrattogrammi di polveri ai raggi X.

Il complesso delle relazioni strutturali fra quarzo, cristobalite e tridimite si può così riassumere:

In tutte le modificazioni della silice l'unità strutturale  $[\text{SiO}_4]$  con configurazione tetraedrica è il motivo dominante per le impalcature (tipo tettosilicati) che vengono formate da questi tetraedri. L'impacchettamento più denso è quello del quarzo; la cristobalite, nella forma più idealizzata della modificazione stabile alta temperatura, mostra una impalcatura più allargata, meno densa, che viene meglio descritta come una sequenza a strati di tetraedri  $[\text{SiO}_4]$ . La diversità di impilamento di questi strati nella struttura del quarzo, della cristobalite e della tridimite « idealizzata » è la seguente: nel quarzo gli strati sono paralleli al piano  $(10\bar{1}1)$  del romboedro fondamentale, nella cristobalite gli strati sono paralleli al piano  $(111)$  dell'ottaedro, nella tridimite gli strati sono paralleli al piano basale  $(0001)$  esagonale; in ogni modificazione queste sono le facce morfologicamente più importanti. Quella che noi chiamiamo tridimite, non sarebbe in effetti una modificazione della silice pura, poichè silice pura con caratteristiche della tridimite non è mai stata sintetizzata; anche i risultati di WAHL et al. (1961) hanno indicato che la tridimite non si ritrova come fase di transizione nel sistema di equilibrio della silice e quindi, a rigor di termini, non rientrerebbe nel diagramma di stato delle diverse fasi della silice pura (vedi anche SATO 1962, ROY e ROY 1964, FOSTER 1965, GRANT 1967). E' stata sempre riscontrata nella tridimite sintetica la presenza di una certa percentuale degli elementi usati come mineralizzatori; si dovrebbe più precisamente parlare di un composto con gli interspazi strutturali riempiti da ioni estranei (più comunemente alcali).

I principi di interrelazione tra le strutture delle diverse fasi della silice sono determinati dal fatto che nel quarzo l'angolo Si-O-Si tra due tetraedri contigui è circa  $150^\circ$ , mentre nella cristobalite e nella tridimite è  $180^\circ$ .

FLÖRKE (vedi i vari articoli citati nella pubblicazione del 1967) con le sue ricerche ha messo in evidenza i ritmi differenti della sequenza degli strati contigui di tetraedri nelle diverse modificazioni della silice. La struttura « idealizzata » della tridimite è un arrangiamento di doppi strati che può essere indicato dai simboli dei due tipi di strati, A e B, che si alternano nella struttura A B A B A B... Nella cristobalite, la struttura « idealizzata » è un tipo a tre strati con il simbolo ritmico A B C A B C... A temperature molto elevate, la struttura della cristo-

balite è realmente del tipo a tre strati, però cristalli formati a temperature più basse spesso presentano singolari anomalie che vengono interpretate come difetti strutturali unidimensionali, cioè caratterizzate da anomalie dei ritmi di successione di unità strutturali a 2 e 3 strati, alternantesi. L'arrangiamento periodico di strati piani viene di per sé stesso preservato, ma la periodicità nella direzione della simmetria trigonale (asse ternario) è anomala.

Se questo ritmo è di un ordine maggiore, cioè ripetuto di 10 in 10 strati, si parla di una tipica superstruttura di tipo cristobalite, caratterizzata dal simbolo  $ABCAB \vdots A'B'C'A'B' \dots$ , dove la linea punteggiata indica la posizione dei « disturbi » o « difetti » di struttura, e una rotazione di  $60^\circ$  delle due parti della struttura.

Possono anche verificarsi periodicità più alte, cioè superstrutture con 20 o più unità di strati che si alternano, e in questo caso si può parlare di un reale « politipismo » strutturale. Tali superstrutture idealizzate non si osservano usualmente come fasi indipendenti; più frequentemente il ritmo della unità  $ABC$  e  $A'B'C'$  è irregolare. I difetti di struttura vengono causati dalla presenza di cationi estranei, come  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , che interrompe i ritmi regolari. Strutture difettose di strati  $[SiO_4]$  con ritmi irregolari di 3 e 2 porzioni di strati possono essere dette « cristobaliti » se prevalgono le porzioni dei ritmi a tre strati; queste sono le tipiche cristobaliti di bassa temperatura. D'altra parte, se prevalgono i ritmi a due strati le strutture devono essere dette di tipo « tridimite », che sono più o meno irregolarmente impilate nelle sequenze di strati e spesso quindi con qualche superstruttura. Questo è il tipo di silice di media e bassa temperatura in cui i cationi estranei  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  determinano il carattere « di riempimento ».

SATO (1964 a, b, c) ha stabilito su tridimiti sintetiche le differenze fra i tipi S (stabile), M (metastabile) e MS (intermedio); esse sono dovute a disturbi strutturali che si verificano nella trasformazione da tridimite di alta temperatura a tridimite di bassa temperatura. Nella tridimite di alta temperatura tali disturbi strutturali non si osservano. A dire il vero, sec. HOFFMAN e LAVES (1964) il concetto di « politipia » non è più utilizzabile per questo tipo di superstrutture; al suo posto dovrebbe essere introdotto il concetto di « politropia ». Nella tridimite si hanno parti politipe e parti politrope.



L'opale è stato per lungo tempo considerato come un tipico esempio di sostanza amorfa, con caratteri di idrogel colloidale e non individuabile mediante una formula chimica definita.

Da successive ricerche (vedi l'ampia revisione della bibliografia tratta da GARAVELLI, 1964) risultò tuttavia che, almeno per molti tipi di opali, non solo potevano osservarsi con sicurezza alcuni effetti di diffrazione, ma anche che tali effetti apparivano nettamente più definiti delle bande sfumate tipiche delle sostanze veramente amorge (ad es. vetri e molti tipi di idrogel colloidali).

Un primo stadio nell'interpretazione di tali spettri è consistito nel rilevare analogie e diversità fra gli opali, da un lato, e le differenti modificazioni cristalline note per il composto  $\text{SiO}_2$ , dall'altro. Poichè i diffrattogrammi ai raggi X di polvere degli opali mostrano costantemente la presenza di un forte riflesso a  $d = 4,1 \text{ \AA}$  circa, la prima interpretazione fu di attribuirle a cristobalite  $\beta$  (alta temperatura). Le ulteriori osservazioni roentgenografiche posero in evidenza che in numerosi esempi dovevano considerarsi presenti le due fasi  $\alpha$  e  $\beta$  della cristobalite; le ricerche dettagliate di FLÖRKE (vedi bibliografia nella pubblicazione del 1967) permisero infine di individuare anche altri effetti di diffrazione attribuibili alla tridimite; questo Autore ritiene però che non si tratti di individui cristallini di differente specie coesistenti l'uno accanto all'altro, bensì che entro uno stesso edificio reticolare si abbiano zone con successione di strati corrispondenti alla tridimite, il tutto accompagnato da un forte disordine unidirezionale (vedi prima).

Contrariamente alle varie opinioni fino allora espresse, tenendo presente le più moderne conoscenze sullo stato vetroso che considerano i vetri silicei come aggruppamenti di tetraedri  $[\text{SiO}_4]$  costituenti domini spaziali più o meno estesi entro i quali possono aversi gradi di ordine variabile fino anche a molto elevato, GARAVELLI (1964) ritiene che gli opali almeno nei tipi meno disordinati siano da riferire piuttosto alla tridimite (presente come politipo M = metastabile) che non alla cristobalite (di alta o di bassa temperatura). Secondo FLÖRKE, invece, la comparsa di righe della tridimite sarebbe condizionata da un maggior disordine; lo stesso Autore (1967) ribadisce il proprio punto di vista, attribuendo l'opinione di GARAVELLI ad una probabile interpretazione errata dei dati roentgenografici.

ZABELIN (1963) ha constatato che la varietà lussatite è il costituente predominante in diversi materiali opalini da lui esaminati; questo Au-

tore ritiene che l'identificazione di cristobalite in opali spesso riportata in letteratura non sia corretta, poichè mentre i dati roentgenografici avallerebbero tale interpretazione, negli spettri IR non compaiono le caratteristiche bande di assorbimento della cristobalite.

GARAVELLI (1964), sulla base dei dati diffrattometrici ai raggi X di polveri, ha classificato gli opali in due grandi categorie (opali « disordinati » e « ordinati »), nettamente distinte quanto a grado di ordinamento reticolare, ma collegate fra loro da alcuni termini di passaggio con grado di ordinamento « intermedio ». Accanto a questi tipi di opale riferibili a fasi cristalline ben definibili ne esistono altri che forniscono solo un alone diffuso nei diffrattogrammi ai raggi X, simile a quello degli idrogel di silice artificiali o della silice vetrosa.

Gli *spettri infrarosso* (si è usata la tecnica di routine con pasticca di KBr; lo spettrometro impiegato è di costruzione PERKIN ELMER mod. 13) possono essere molto utili nell'individuazione delle varie fasi della silice e sul loro stato strutturale (vedi LYON 1962, LIPINSKI e SCHWIETE 1963, HANNA 1965, REY 1966, FARMER 1968).

Le modificazioni polimorfe della silice (quarzo, cristobalite e tridimite) si differenziano poco nelle vibrazioni Si-O di valenza (banda di assorbimento infrarosso a circa  $9 \mu$ ) e di deformazione (banda a circa  $21 \mu$ ); poichè le fasi della silice sono tutte costituite da tetraedri analoghi e analogamente collegati. Quello che invece è fortemente differente è l'impilamento topologico dei tetraedri nelle differenti fasi; queste differenze sono evidenti principalmente negli intervalli tra  $11-19 \mu$  e tra  $24-30 \mu$  dello spettro IR, dove la posizione (frequenza) e l'intensità delle bande variano sensibilmente da modificazione a modificazione.

L'influenza del tipo di struttura e del grado di ordine/disordine nella posizione e nella forma delle bande di assorbimento IR è in certi casi riconoscibile facilmente. Ad esempio, la silice amorfa poco ordinata presenta solo uno scarso numero di bande di assorbimento che sono anche piuttosto deboli; al contrario il quarzo, che ha un reticolo meglio ordinato, mostra un numero elevato di bande molto intense. Le modificazioni della silice con struttura tipo cristobalite e tridimite, per le quali si hanno vari tipi di imperfezioni nell'impilamento delle unità strutturali, mostrano una diminuzione nell'intensità di certe bande di assorbimento IR. Nello spettro infrarosso della cristobalite l'intensità della banda a circa  $16 \mu$  diminuisce con l'aumentare del disordine; le

altre bande di assorbimento IR, invece, non vengono quasi per nulla influenzate. Ciò risulta meglio dal valore del rapporto d'intensità tra le diverse bande: ad esempio per un grado di ordine maggiore, il rapporto tra le intensità delle bande a  $12,6 \mu/16,5 \mu$  assume un valore vicino ad 1, che raggiunge però un valore di quasi 7 quando aumenta il disordine strutturale. La maggior parte delle altre bande mostrano parimenti forti variazioni di intensità, specialmente quelle situate intorno a  $24 \mu$ ; al contrario le intensità delle bande a  $9,1 \mu$ ,  $12,58 \mu$  e  $20,5 \mu$  restano praticamente costanti. Altro fatto che è stato chiaramente constatato è la diminuzione di intensità delle bande a  $16$  e  $26 \mu$  e l'aumento della loro ampiezza con l'aumentare del disordine. Questi effetti sono particolarmente evidenti nel vetro di quarzo nel cui spettro le bande che dipendono dal grado di ordine/disordine strutturale scompaiono, mentre le altre bande sono fortemente allargate.

Oltre alle variazioni di intensità è stato osservato anche qualche leggero spostamento della posizione delle bande. Tra la tridimite ordinata e disordinata non esistono grosse differenze nell'intensità delle bande di assorbimento IR. Con l'aumentare del disordine « politipo » la forte banda a  $20,85 \mu$  aumenta solo di poco in intensità e a  $16,1 \mu$  appare solo un debole effetto. Anche nella tridimite, sebbene non per tutte le bande, si ha un piccolo spostamento della posizione delle stesse: col crescere del disordine strutturale la maggior parte dei massimi delle bande della tridimite si avvicina alle corrispondenti frequenze delle bande di assorbimento IR della cristobalite.

La regione dello spettro IR compresa fra  $3,5$  e  $25 \mu$ , analizzata con i prismi di NaCl e KBr (vedi fig. 3), è particolarmente adatta per l'individuazione delle varie fasi della silice presenti negli opali studiati o per determinare il relativo grado di ordine/disordine strutturale.

Se si confronta lo spettro IR dell'opale nobile (camp. 3226), che risulta roentgenograficamente amorfo, con lo spettro IR di  $\text{SiO}_2$  amorfo riportato da LIPINSKI e SCHWIETE (1963) e quello di vetro di quarzo riportato da REY (1966) si può osservare che detti spettri IR sono assai simili. E' inoltre da notare che al piede, verso sinistra, della intensa banda a circa  $1100 \text{ cm}^{-1}$  si ha un abbassamento in corrispondenza di circa  $950 \text{ cm}^{-1}$ , che secondo LECOMTE (1958) rappresenterebbe un assorbimento tipico della silice amorfa.

Anche per la jalite (camp. 765), la quale all'analisi diffrattometrica ai raggi X risulta costituita prevalentemente da quarzo, non esistono discrepanze fra i dati di assorbimento IR da noi ottenuti e quelli

riportati dalla letteratura per il quarzo. Infatti il quarzo presenta bande di assorbimento a circa 460, 480 e 510  $\text{cm}^{-1}$ ; lo spettro IR da noi ottenuto per la jalite (camp. 765) presenta una serie di deboli picchi in questa regione dello spettro. Se si considera adesso la regione dello spettro IR analizzata con prisma di NaCl è ancora più evidente la natura quarzosa di questo campione di jalite preso in esame. Sono infatti chiaramente evidenti sia la banda di assorbimento a circa 700  $\text{cm}^{-1}$  e la doppietta di bande di assorbimento a circa 780 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , che sono tipiche del quarzo. In calce alla fig. 3 è riportata la regione compresa fra 600 e 1000  $\text{cm}^{-1}$  di uno spettro IR per la medesima jalite (camp. 765) ottenuto utilizzando uno spettrometro Beckman a reticolo, che permette una maggiore risoluzione. In esso si possono notare ben evidenti sia la banda a circa 700  $\text{cm}^{-1}$ , che la doppietta di bande a circa 780 e 800  $\text{cm}^{-1}$ . Sono infine evidenti le bande a circa 1080-1090  $\text{cm}^{-1}$  e a circa 1160-1170  $\text{cm}^{-1}$ , tipiche anch'esse del quarzo.

Considerazioni a parte meritano invece i campioni di semiopale. Quelli che all'analisi roentgenografica risultano meno « ordinati », cioè i camp. 3228 e 3229, risultano anche secondo gli spettri IR essere prevalentemente cristobaliticci. Ciò viene indicato, oltre che dalle tipiche frequenze delle bande di assorbimento dovute alle vibrazioni di valenza e di deformazione, anche dall'evidente allargamento della banda posta tra 450 e 500  $\text{cm}^{-1}$ , entro la quale talora vi sono accenni a picchi multipli di assorbimento. Pure il rapporto tra l'intensità della banda a 790  $\text{cm}^{-1}$  e l'intensità della banda a circa 610  $\text{cm}^{-1}$  indica un grado di ordine strutturale non elevato.

Se ora si passa ad esaminare gli spettri IR dei camp. 1278, avente grado di ordine strutturale intermedio e del camp. 3230, che la diffrattometria ai raggi X ha indicato come meglio « ordinati », i risultati dei due diversi metodi di analisi non corrispondono. Infatti il camp. 1278 presenta uno spettro IR più simile a quello di materiali tridimitici, cioè mostra una banda appuntita a 476  $\text{cm}^{-1}$  e inoltre, da un confronto fra le rispettive intensità delle bande di assorbimento a circa 790 e 610  $\text{cm}^{-1}$ , questo materiale risulterebbe avere un grado di ordine maggiore. Bisogna però dire anche che non si osserva la banda a 620  $\text{cm}^{-1}$ , tipica vibrazione di valenza Si-O della tridimite.

Il camp. 3230, che all'analisi roentgenografica risulta presentare il grado di ordine strutturale più elevato fra tutti i campioni di semiopali presi in esame, sulla base dell'analisi IR risulta invece prevalentemente cristobaliticcio.

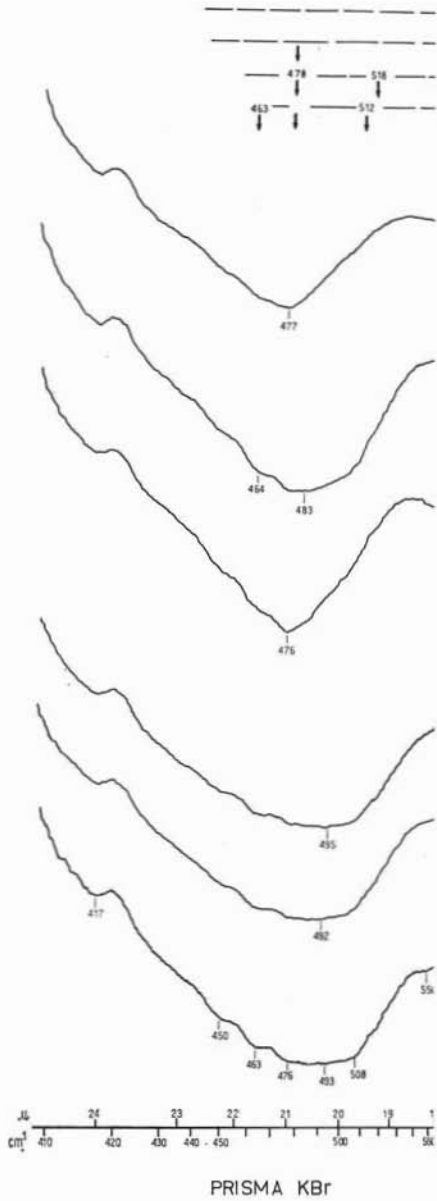


Fig. 3. — Spettri infr

### Analisi termiche.

Le analisi termiche sono state eseguite: a) con un derivatografo Metrimpex (PAULIK 1958, 1966), che permette l'esecuzione contemporanea sullo stesso campione dell'analisi termica differenziale e termogravimetrica oltre alla registrazione della curva di velocità di perdita peso; b) mediante analisi termo-amperometrica di disidratazione (Thermo-Amperometric-Dehydration-Analysis = T.A.D.A.), (ENBERG, 1966), che utilizza la cella elettrolitica a  $P_2O_5$  di KEIDEL (1959) e permette la registrazione della perdita di acqua a temperatura crescente, nell'intervallo dalla temperatura ambiente fino a  $1000^\circ C$ . Questa apparecchiatura, almeno nel prototipo in dotazione presso il Tegellaboratoriet di Stoccolma, permette anche determinazioni semiquantitative. STILL e CLULEY (1968) hanno descritto un'apparecchiatura che sfrutta lo stesso principio e hanno definito questo metodo come T.H.A. (Thermo-Hygro-metric-Analysis).

Le curve di D.T.A., T.G. e D.T.G. sono riportate nella fig. 4 (esse erano state pubblicate già nella nota preliminare citata).

L'opale nobile (camp. 3226) non presenta effetti marcati nella curva di D.T.A. e D.T.G., solo due deboli picchi endotermici a circa  $300^\circ C$  e  $570^\circ C$ .

Ben più evidenti sono gli effetti termici nei semiopali, che però si possono distinguere in due gruppi, in relazione al diverso andamento delle curve D.T.A. e D.T.G.

Un primo gruppo, rappresentato dai camp. 3228 e 3229, è caratterizzato da un solo effetto endotermico molto accentuato con picco a  $110^\circ C$  e  $160^\circ C$ , rispettivamente. L'altro gruppo presenta invece picchi più numerosi: il camp. 1278 presenta due effetti endotermici a  $60^\circ$  e  $260^\circ C$ , l'ultimo dei quali è nettamente più evidente e piuttosto allargato; il camp. 3230 è caratterizzato da tre effetti endotermici a  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  e  $280^\circ C$ , con intensità decrescente nell'ordine.

Se confrontiamo questi dati con quelli riportati da EITEL (1957) possiamo dare pure qualche interpretazione strutturale del diverso comportamento termico dei semiopali studiati, anche se le curve di D.T.A. dei materiali « tridimitici » che si trovano nella letteratura sono piuttosto complesse.

Materiali tipicamente tridimitici hanno come caratteristica la presenza di due effetti endotermici: il primo a circa  $100^\circ C$  nettamente

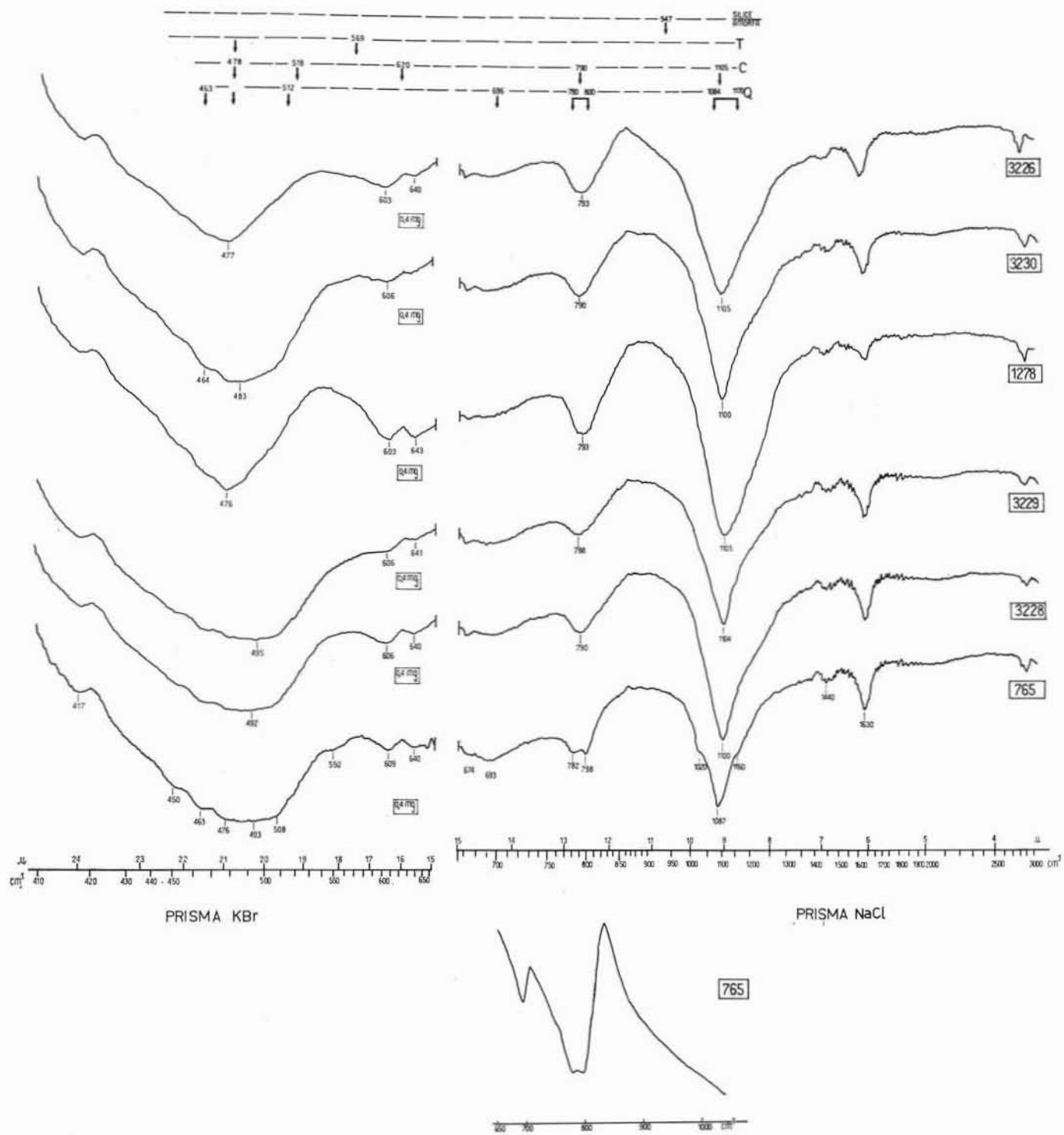


Fig. 3. — Spettri infrarosso.

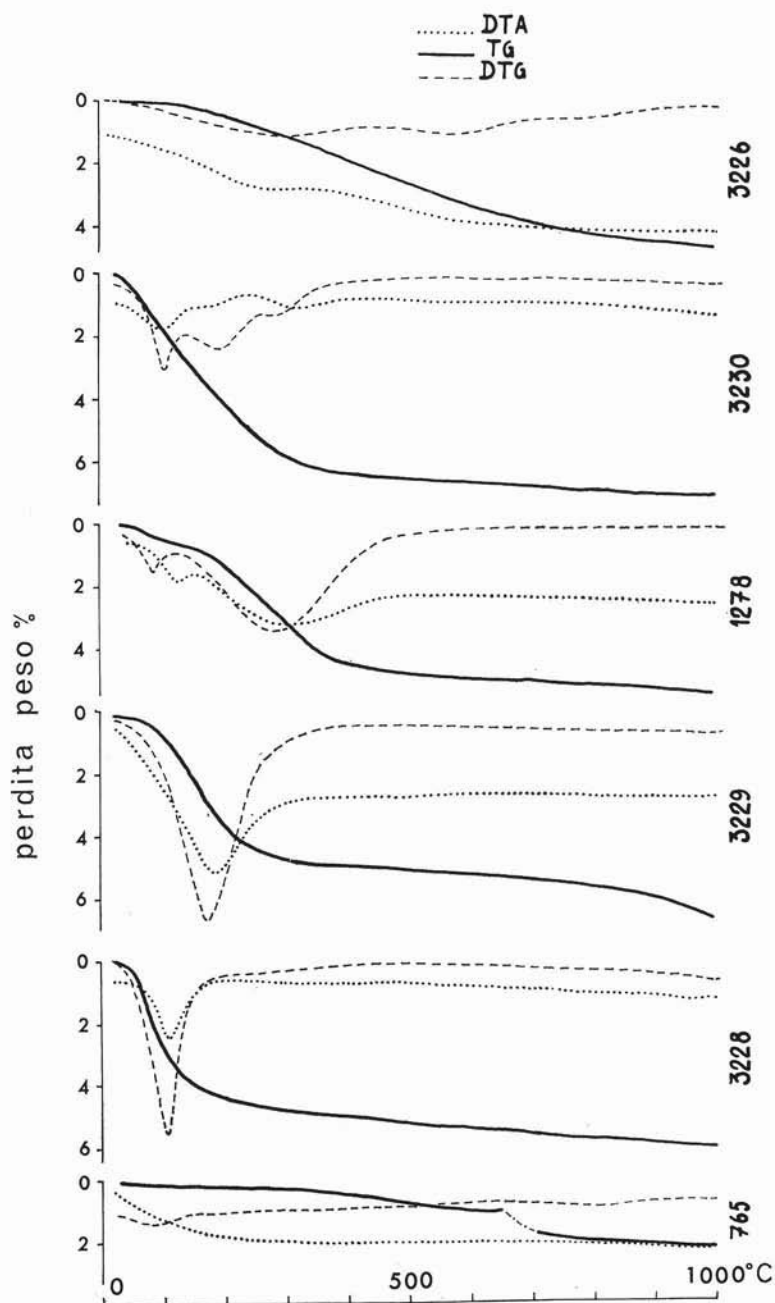


Fig. 4. — Analisi termiche: D.T.A., T.G. e D.T.G. eseguite simultaneamente sullo stesso campione mediante Derivatografo Metrimpex.



più intenso e l'altro a circa 150°C, cui per materiali meglio ordinati si associa un effetto endotermico a circa 250°C; è questo il caso del camp. 3230.

In alcune tridimiti relativamente meno ordinate si osserva un intenso picco a circa 150°C, accompagnato da deboli effetti a circa 100°C e 250°C; a questo tipo possiamo assegnare il camp. 3229.

I picchi endotermici a 280°C e 260°C nei campioni 3230 e 1278, rispettivamente, sono indicativi di un maggior ordine per il primo di essi, in quanto è stato osservato che la temperatura di tale picco tende a diminuire col decrescere del grado di ordine strutturale. E' inoltre da notare che nel camp. 1278 il picco a 260°C è molto più intenso del picco a 60°C; il picco a 150°C, non osservabile direttamente, potrebbe essere mascherato dalla forma allargata del picco a 260°C. Questi dati indicano, in questo ultimo caso, una possibile miscela di cristobalite-tridimite, con prevalenza di quest'ultima.

Il picco a circa 250°C è tipico e molto intenso nei materiali cristobalitici con un certo grado di ordine; quelli estremamente disordinati mostrano invece un solo picco a circa 100°C; vedi tra questi ultimi i camp. 3229 e 3228.

La jalite (camp. 765) presenta solo una leggera inflessione endotermica a circa 80°C.

L'andamento della perdita di peso in funzione della temperatura è chiaramente differente nei diversi tipi (oltre alla fig. 4, vedi anche Tab. I): nell'opale nobile e nella jalite la perdita di peso è continua e lenta entro l'intervallo di temperatura esaminata (20-1000°C), mentre nei semiopali la disidratazione è pressochè completa a 300-400°C, un po' più rapida per i camp. 3228 e 3229 nelle curve di D.T.A. e D.T.G. si osserva un unico effetto endotermico, rispetto ai camp. 1278 e 3230 che presentano effetti multipli nello stesso intervallo di temperatura.

Qui di seguito vengono riportate le perdite totali di peso a 1000°C (calcolate dalle curve T.G.) dei vari campioni, unitamente ai valori delle densità determinate:

Campioni	765	3226	1278	3228	3229	3230
% perdita						
peso a 1000°C	2.23	4.62	5.39	6.03	6.73	7.10
densità	2.547	2.1516	1.9855	1.880	2.072	1.9546

TABELLA I.

*Perdita peso ad ogni intervallo di 20°C, calcolata dalla curva di T.G.*

Temperatura °C	% perdita peso					
	3226	3230	1278	3229	3228	765
20	—	—	—	—	—	—
40	0.05	0.25	0.06	0.12	0.19	0.06
60	05	62	20	20	79	13
80	05	1.38	35	39	2.19	15
100	09	80	48	68	80	20
20	13	2.30	60	1.21	3.61	22
40	19	81	70	81	92	23
60	25	3.26	84	2.50	4.12	25
80	34	79	1.04	3.21	22	26
200	43	4.21	30	72	31	26
20	55	68	60	4.12	42	26
40	69	5.00	99	36	51	28
60	80	29	2.39	52	60	30
80	95	61	79	64	66	31
300	1.12	84	3.18	71	73	32
20	29	6.04	54	82	81	34
40	42	19	87	86	86	36
60	55	26	4.10	92	93	40
80	70	32	30	94	96	43
400	85	40	40	96	5.02	47
20	2.00	42	51	5.01	07	53
40	15	47	57	02	12	58
60	29	49	61	03	13	64
80	40	51	67	07	21	70
500	56	52	70	12	23	74
20	72	55	75	15	26	80
40	89	61	77	18	29	85
60	3.04	62	81	22	33	90
80	19	65	86	26	36	93
600	35	69	87	28	42	95
20	49	71	89	33	43	96
40	55	72	92	36	49	1.00
60	68	74	96	38	51	02
80	78	75	97	42	53	72
700	84	82	5.00	45	61	77
20	93	82	02	48	63	80
40	4.00	86	07	52	65	85
60	05	89	09	53	69	90
80	12	90	12	63	71	93
800	18	92	15	66	73	98
20	24	92	17	75	81	2.00
40	29	95	20	87	82	05
60	34	7.00	22	93	83	07
80	39	01	26	98	88	10
900	42	02	28	6.13	90	13
20	48	02	30	23	92	16
40	50	06	32	35	93	18
60	55	08	36	53	97	20
80	60	09	37	61	6.02	22
1000	4.62	7.10	5.39	6.73	6.03	2.23

Si può notare, come viene messo in evidenza ancora meglio nella fig. 6, l'ottima correlazione esistente fra densità e percentuale di perdita in peso totale a 1000°C, cioè la regolare diminuzione della densità con l'aumentare del contenuto in acqua; sola eccezione costituiscono i camp. 3229 e 3230, dove maggiori sono le impurezze di materiali ematitico-limonitici.

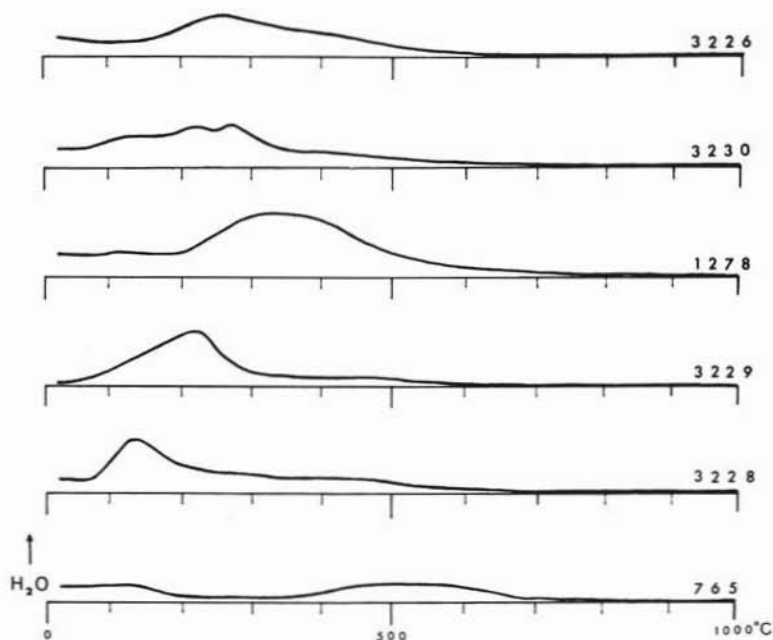


Fig. 5. — Analisi termo-amperometrica di disidratazione (T.A.D.A. = Thermo-amperometric Dehydration Analysis).

Le curve di T.A.D.A. (vedi fig. 5) sono state registrate dopo che i materiali opalini erano stati resi granulometricamente omogenei; prima di eseguire le analisi i campioni sono stati posti in ambiente sigillato per la durata di un mese in presenza di una soluzione satura di  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  per ottenere una condizione equilibrata di umidità relativa. E' stata utilizzata una quantità costante (150 mg) per ciascun campione, in modo da avere la possibilità anche di un confronto semi-quantitativo. Le caratteristiche delle diverse curve si possono così riassumere:

*opale nobile, camp. 3226*: la prima disidratazione osservabile inizia a 150°C e presenta un massimo a circa 260°C; la disidratazione continua, diminuendo, fino a 600°C;

*semiopale, camp. 3230*: la disidratazione comincia già a 60-80°C e prosegue piuttosto irregolarmente (notare i due ingobbimenti a 120-130°C e a 220°C) fino a un massimo situato a 260°C; in seguito la curva si abbassa piuttosto bruscamente fino a 350°C per poi diminuire lentamente fino a 700-800°C;

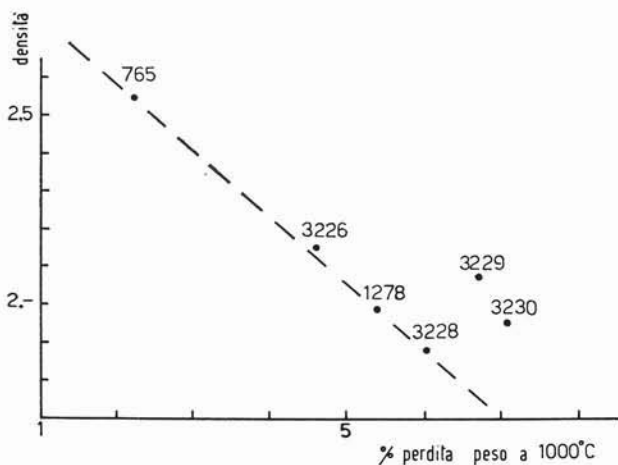


Fig. 6. — Relazione tra densità e perdita peso a 1000°C.

*semiopale, camp. 1278*: a parte l'effetto appena percepibile tra 100°C e 150°C, l'espulsione dell'acqua ha luogo tra 200°C e 600°C, con un massimo appiattito tra 300°C e 400°C;

*semiopale, camp. 3229*: la disidratazione inizia già a circa 50°C ed aumenta visibilmente fino a 225°C, dove si ha un massimo, seguito da un salto con diminuzione fino a circa 300°C; la curva si abbassa poi leggermente fino a 600°C;

*semiopale, camp. 3228*: la curva presenta un massimo a 130°C di espulsione dell'acqua igroscopica assorbita; la curva poi si abbassa abbastanza sensibilmente fino a circa 200°C e poi presenta un'inclinazione molto debole nell'intervallo 200°-500°C. In seguito la disidratazione si fa leggermente più evidente per terminare a circa 650°C;

*jalite*, camp. 765: il contenuto di acqua della *jalite* è piuttosto scarso; il materiale sembra avere acquistato una piccola quantità di acqua igroscopica (notare l'abbassamento della curva dopo 150°C). L'altra acqua viene espulsa tra 400°C e 650°C senza massimo pronunciato.

Sia negli opali che nella *jalite* sembra mancare acqua di costituzione, vale a dire acqua di reticolo; sembra invece che sia presente una certa quantità di acqua di gel, la quale viene espulsa lentamente. Ci sembra interessante far notare come specialmente per il camp. 3230 gli effetti multipli riscontrati nelle curve di D.T.A. e D.T.G. siano riscontrabili pure nella curva di T.A.D.A. con gli apici dei diversi effetti corrispondenti a temperature praticamente simili (vedi conclusioni).

### Spettri infrarosso nell'intervallo « acqua ».

Gli spettri di assorbimento infrarosso possono fornire indicazioni sulla natura dell'acqua nei minerali: fisicamente adsorbita, chimicamente legata, ossidrili superficiali, strutturale o di reticolo, ecc. A questo proposito si rimanda all'ampia bibliografia riportata da LYON (1962), SEGNIT et al. (1965) (discussa anche nella nostra nota preliminare) e anche da FARMER (1968).

La curva di assorbimento del quarzo è pressapoco una linea retta, vicino al fondo di base, nella regione dello spettro compresa tra 2400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , detta anche « regione dell'acqua » unitamente alla regione tra 1600-1700  $\text{cm}^{-1}$  ed a quella intorno a 900  $\text{cm}^{-1}$ . La banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  è da riferirsi a molecole di acqua, mentre una banda molto larga con massimo a circa 3450  $\text{cm}^{-1}$  è causata da gruppi OH che sono più o meno legati ad idrogeno; tale banda, cioè, è dovuta a molecole d'acqua oppure a gruppi OH che sono strettamente vicini. La banda più appuntita a circa 3600  $\text{cm}^{-1}$  è dovuta a gruppi OH che non sono legati a idrogeno. Non di rado la larga banda dovuta all'acqua di adsorbimento maschera la banda imputabile all'acqua chimicamente legata, la cui presenza può eventualmente essere messa in evidenza disidratando parzialmente i materiali in esame mediante riscaldamenti graduali (vedi oltre). Diversi autori (vedi bibliografia citata da SEGNIT et al. 1965) e da MICHEELSEN (1966) hanno riscontrato che le superfici esterne della silice sono ricoperte da uno strato di gruppi OH, i quali sono chimicamente legati agli atomi di Si super-

ficiali. Questi ossidrili possono trovarsi singoli isolati, tipo « silanol », oppure in doppiette, come qui sotto schematizzato:



I gruppi OH in doppiette (gemelli) sarebbero più tipici delle superfici libere della cristobalite  $\beta$ .

Le doppiette di gruppi OH gemelli sviluppano acqua a temperature inferiori a 200°C, sotto vuoto; superfici così disidratate possono rigenerare le doppiette di gruppi OH, però a 400°C si verificano dei cambiamenti nella superficie della silice. Possono eventualmente essere rimosse, impurezze o anche atomi di silicio superficiali, cui sono legati gli ossidrili, ed i gruppi OH gemelli non possono così essere rigenerati.

Gli ossidrili singoli (gruppi « silanol ») vengono liberati in modo continuo all'aumentare della temperatura; la temperatura alla quale un ossidrile si condensa dipende dall'« ambiente » in cui si trova. Gli ossidrili adiacenti sono i primi ad essere eliminati; la condensazione diviene più difficile quando la distanza tra gli ossidrili diventa maggiore. Come conseguenza di questa perdita d'acqua, le corrispondenti bande di assorbimento IR si spostano gradualmente verso frequenze più alte. Alcuni gruppi « silanol » vengono trattenuti sulla superficie della silice anche dopo riscaldamento fino a 1000°C; ciò viene indicato da un marcato picco di assorbimento infrarosso a una lunghezza d'onda di 2,67  $\mu$ .

Strati singoli o multipli di acqua possono essere situati sulla superficie della silice costituita da gruppi Si-OH; le molecole d'acqua di questi strati sono legate da legami idrogeno agli ossidrili superficiali. Quando le molecole d'acqua formano uno strato completo sulla superficie della silice costituita da gruppi Si-OH (vedi fig. 7, a - da MICHEELSEN, 1960), tutti i gruppi OH risultano legati da legami idrogeno alle molecole d'acqua. Una tale struttura non può dar luogo alla banda a 3600  $\text{cm}^{-1}$ .

Un altro modello strutturale può essere supposto secondo lo stesso Autore, per interpretare le relazioni fra Si-OH e molecole d'acqua; le molecole d'acqua formano un solo strato disposto in comune fra due superfici adiacenti ricoperte da gruppi Si-OH (vedi fig. 7, b).

In questo caso ogni molecola d'acqua è legata con legame idrogeno alternativamente ad uno dei due gruppi OH che, sulle due superfici adiacenti, si trovano di fronte; in questo modo una metà dei gruppi OH superficiali non ha legami idrogeno con gli ossigeni delle molecole d'acqua. In accordo con questa struttura, gruppi OH che non posse-

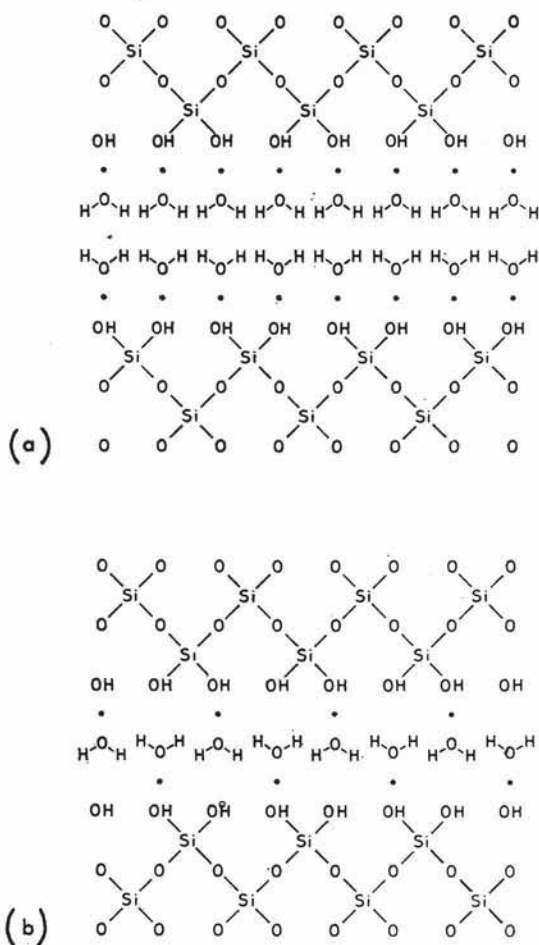


Fig. 7. — Schemi strutturali ipotetici sec. MICHEELSEN (1966) di disposizione dei gruppi OH e molecole di acqua su {0001} di quarzo in materiali tipo flint (i punti indicano legami idrogeno tra i gruppi OH e le molecole di H<sub>2</sub>O): vedi testo.

gono legami idrogeno sarebbero responsabili di una banda di assorbimento a  $3600\text{ cm}^{-1}$ , la quale dovrebbe aumentare d'intensità quando le molecole d'acqua vengono rimosse.

D'altra parte, gli strati di molecole d'acqua possono gradualmente far passaggio ad acqua del tipo adsorbita capillarmente. Altri AA., ritengono che possono anche non esistere fondamentali differenze fra queste due forme di acqua di adsorbimento, cioè strati multipli d'acqua legata con legami idrogeno a gruppi OH disposti sulla superficie di silice e acqua di adsorbimento capillare.

Lo stato dell'acqua nei materiali oggetto del nostro studio è stato studiato dettagliatamente nell'intervallo dello spettro infrarosso tra  $2,5$  e  $3,6\ \mu$ . Sono stati eseguiti spettri sui materiali naturali e dopo riscaldamento (per la durata di  $1/2, 1$  e  $2$  ore) a varie temperature, in relazione ai risultati delle analisi termiche, cioè scegliendo le temperature di riscaldamento in funzione dei picchi osservati nelle curve di D.T.A., T.G., D.T.G. e T.A.D.A.

Nelle figure 8, 9 e 10 sono riportati i risultati da noi ottenuti. Come primo dato generale bisogna mettere subito in risalto come, anche dopo riscaldamento a temperature che corrispondono ad una disidratazione pressochè completa, non è stata mai osservata in nessuno dei materiali esaminati la banda appuntita a circa  $3600\text{ cm}^{-1}$  che dovrebbe indicare la presenza di gruppi OH non legati a idrogeno; cioè, nel nostro caso, di ossidrili legati al Si sulla superficie della silice. Inoltre non si osserva neppure la banda a circa  $900\text{ cm}^{-1}$  che nella letteratura viene attribuita a gruppi Si-OH. Una larga banda che si estende tra  $3200$  e  $3700\text{ cm}^{-1}$ , con minimo a circa  $3400\text{ cm}^{-1}$ , è osservabile in tutti i materiali presi in esame ed è imputabile a gruppi OH più o meno fortemente legati a idrogeno, cioè a molecole d'acqua oppure a gruppi OH che siano strettamente vicini. Tale banda diminuisce gradualmente riscaldando i campioni a temperature sempre più elevate, fino a scomparire del tutto quando si raggiungono i valori cui corrisponde nella curva T.G. la disidratazione pressochè completa.

Si è osservato poi che, se i materiali una volta completamente disidratati vengono lasciati nell'atmosfera del laboratorio anche per la durata di solo mezz'ora, tendono a riassorbire parte dell'acqua perduta, come sta ad indicare la ricomparsa nello spettro IR della larga banda con minimo a circa  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Questo fatto è comune a tutti i mate-



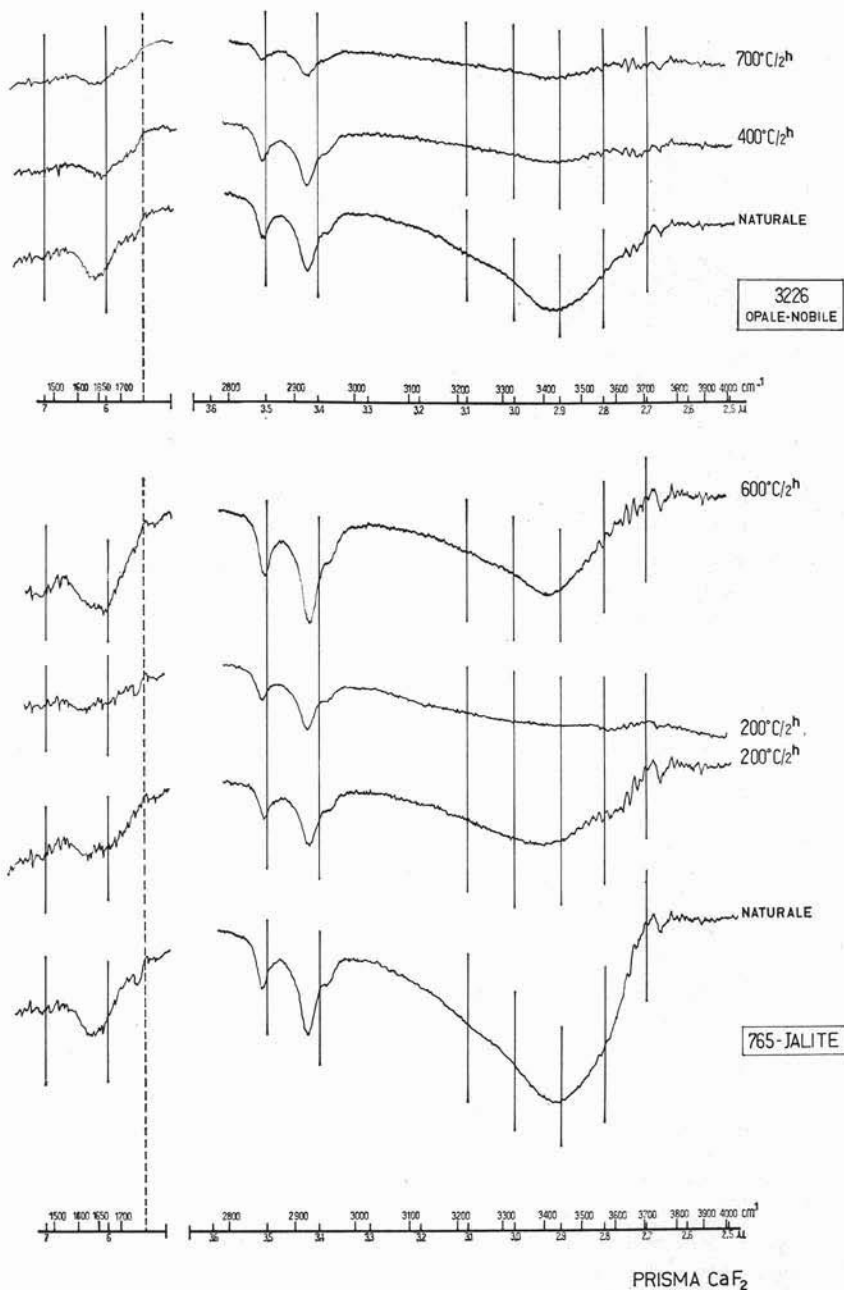


Fig. 8. — Spettri infrarosso nella regione « acqua » su campioni naturali e dopo riscaldamento a temperature diverse. E' riportato anche lo spettro IR della jalite (camp. 765) riscaldata a 200°C e lasciata poi nell'atmosfera del laboratorio per 1/2 ora.

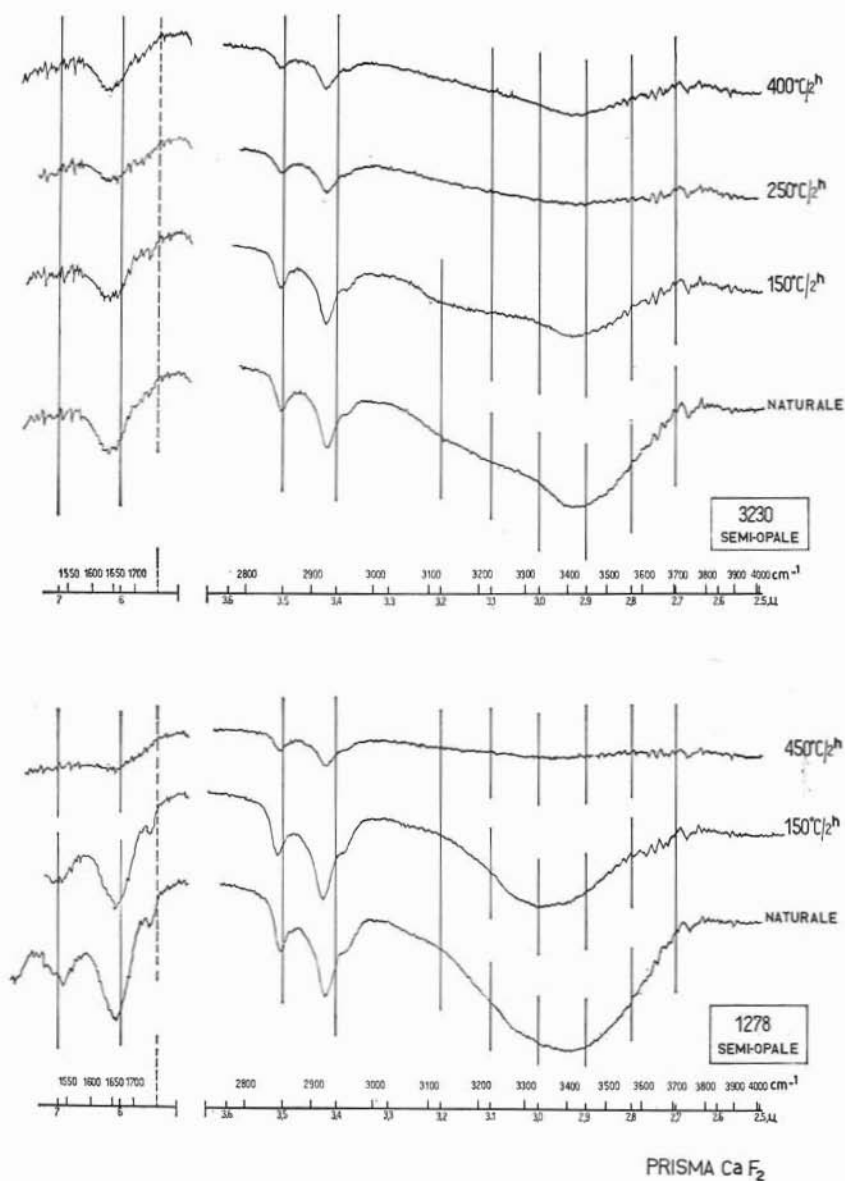


Fig. 9. — Spettri infrarosso nella regione «acqua» su campioni naturali e dopo riscaldamento a temperature diverse. E' riportato anche lo spettro IR del semiopale (camp. 3230) riscaldato a 400°C e lasciato poi nella atmosfera del laboratorio per 1/2 ora.

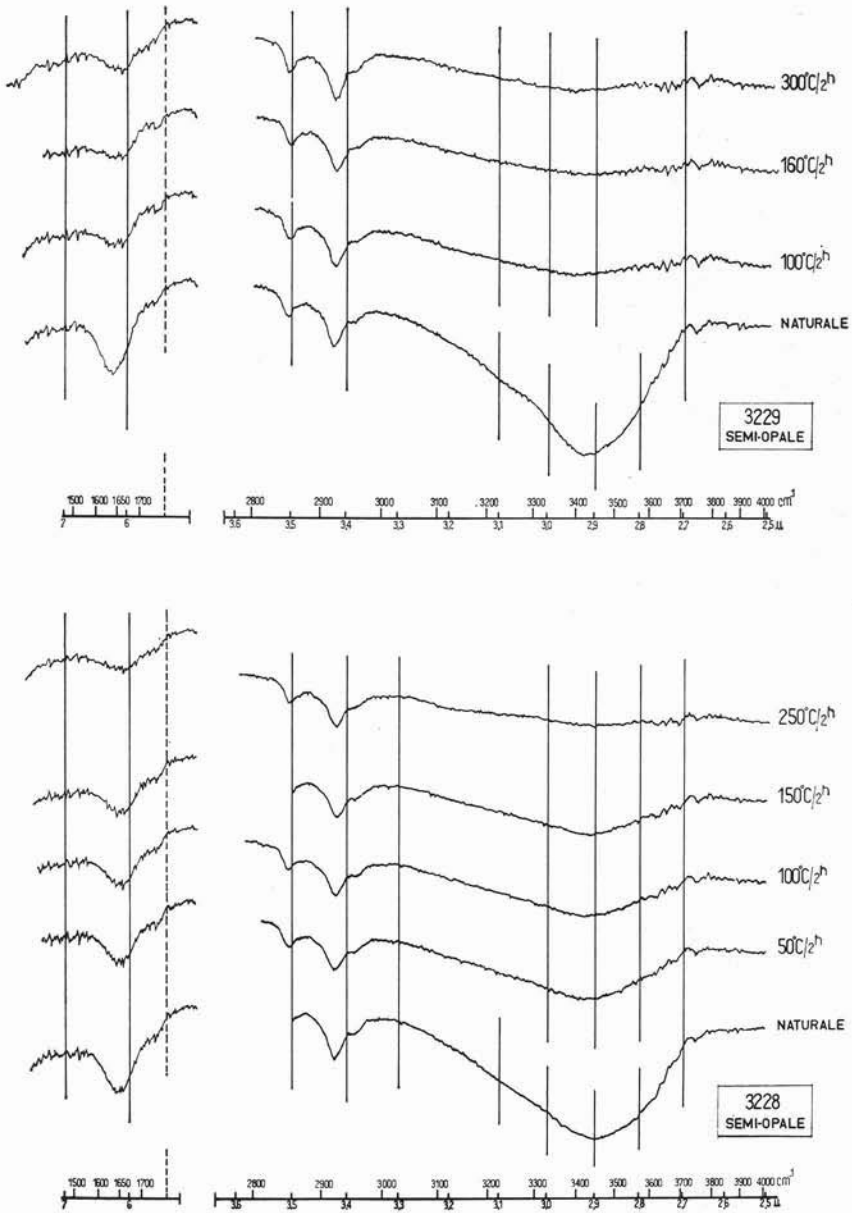


Fig. 10. — Spettri infrarosso nella regione «acqua» su campioni naturali e dopo riscaldamento a temperature diverse.

riali studiati e lo si può notare in modo evidente nell'esempio del camp. 765-(jalite): dopo riscaldamento a 200°C risulta completamente disidratato, però se lo si lascia nell'atmosfera del laboratorio si riidrata parzialmente; lo stesso avviene pure dopo riscaldamento a 600°C.

Un altro esempio riportato è quello del camp. 3230-semiopale, il quale risulta già quasi totalmente disidratato dopo riscaldamento a 250°C, però esso si riidrata parzialmente anche dopo riscaldamento a 400°C.

La riidratazione non corrisponde alla quantità di acqua che originariamente era inglobata nel materiale naturale, bensì a valori inferiori, come sta ad indicare l'intensità più o meno marcatamente inferiore della banda a circa 3400  $\text{cm}^{-1}$  rispetto all'intensità della stessa così come si osserva sul campione naturale.

Una banda a 1640  $\text{cm}^{-1}$  si osserva in tutti i materiali analizzati ed anch'essa diminuisce di intensità dopo riscaldamento alle varie temperature prestabilite, sino a scomparire del tutto per i valori della temperatura di riscaldamento che corrispondono ad una disidratazione pressochè completa del materiale. La diminuzione di intensità di questa banda di assorbimento è proporzionale e paragonabile, entro il medesimo campione, al decrescere di intensità dell'ampia banda con minimo a circa 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Analogamente poi, essa ricompare quando il campione riscaldato sia stato lasciato per un certo tempo nell'atmosfera di laboratorio. E' stato riscontrato (DOWDY e MORTLAND 1967) che quando sono presenti due tipi di acqua adsorbita ciò viene evidenziato da una scissione della banda a 1630  $\text{cm}^{-1}$  in due bande a 1640 e 1600  $\text{cm}^{-1}$ , rispettivamente.

Questi fatti portano a concludere che l'acqua presente negli opali studiati sia, per la sua quasi totalità, sotto forma di molecole meccanicamente adsorbite o intrappolate entro le microcavità (micropori) presenti nei materiali esaminati.

#### Considerazioni conclusive.

Rimandiamo, per brevità, a quanto già scritto nel discutere i risultati presentati nella nota preliminare (GIUSEPPETTI e VENIALE 1967) a proposito delle relazioni che intercorrono tra morfologia e struttura dei materiali opalini studiati. La conclusione più generale che ne scivola è che esistono certe caratteristiche morfologiche distintive in relazione alla fase della silice costituente o prevalente e al relativo grado di ordine/disordine strutturale.

Giova far notare qui come l'impiego ed il confronto di dati forniti da metodi differenti (diffrazione dei raggi X, analisi termiche e spettri IR) abbia permesso di superare le limitazioni insite nei singoli metodi e dovute a fattori come presenza eventuale di fasi intermedie o addirittura amorfe, dimensioni dei cristalliti o domini strutturali, presenza di impurezze, ecc. Questo, ad esempio, ci ha permesso una certa precisione nel classificare il tipo strutturale ed il grado di ordine/disordine delle fasi della silice presenti nei semiopali.

Tenendo presente la discussione fatta in precedenza a proposito delle differenti opinioni esistenti tra GARAVELLI (1964) e FLÖRKE (1967) a proposito delle caratteristiche (fasi cristobalitico-tridimitiche e grado di ordine/disordine strutturale) determinate nei materiali silicei opalini analizzati da detti Autori, possiamo sulla base dei dati roentgenografici, degli spettri IR e dei dati termici da noi ottenuti classificare i semiopali da noi presi in esame secondo lo schema riportato in fig. 11.



Fig. 11. — Schema di classificazione degli opali esaminati sulla base della composizione (fasi della silice presenti) e del relativo grado di ordine/disordine strutturale, determinati dai dati roentgenografici, IR e termici.

Se si considerano ora le eventuali correlazioni tra natura dell'acqua e caratteristiche morfologiche e strutturali, possiamo innanzi tutto notare che la spettrometria IR nell'intervallo «acqua», non rivela comportamenti diversi nei processi di eliminazione dell'acqua per materiali opalini aventi struttura e morfologia differenti. In altre parole, è stata riscontrata la presenza di sola acqua adsorbita fisicamente. D'altra parte le analisi termiche, specialmente le curve di

D.T.A., D.T.G. e T.A.D.A., indicano invece che l'opale amorfo e i semiopali meno ordinati danno un solo ed intenso effetto intorno a 100°C, mentre i semiopali più ordinati presentano effetti multipli e con intensità variabili nell'intervallo di temperatura grosso modo tra 100-300°C. Ci sembra inoltre opportuno considerare anche quelle differenze morfologiche che si possono accompagnare ad un diverso comportamento termico. Spesso infatti materiali con un solo effetto termico presentano superfici uniformi, mentre quelli con effetti termici multipli hanno superfici irregolari e discontinue, anche per quanto concerne le dimensioni variabili, entro il medesimo campione, delle unità morfologicamente osservabili.

Un'interpretazione possibile è che pori, interstizi e discontinuità di differenti dimensioni possono trattenere acqua in condizioni differenti, la quale, essendo trattenuta dalla struttura e dalla impalcatura dei vari materiali con stabilità differente verrebbe liberata a temperatura diversa.

Una certa gamma nelle dimensioni dei micropori, come osservato in alcuni dei materiali studiati, potrebbe fornire un'interpretazione per gli effetti termici multipli, la loro differente intensità e la loro diversa forma, a volte appuntita a volte anche molto allargata.

A dire il vero, l'andamento continuo della curva termogravimetrica, anche per quei materiali nelle cui curve di A.T.D., D.T.G. e T.A.D.A., si osservano effetti multipli, e la diminuzione graduale (con l'aumentare della temperatura di riscaldamento) dell'intensità della larga banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  osservabile negli spettri IR, sono fatti che stanno ad indicare come l'acqua, per la maggior parte, debba trovarsi sotto forma di acqua adsorbita entro cavità. Bisogna notare però come la perdita di quest'acqua sembri essere correlata agli effetti termici, cioè essa avviene più o meno velocemente a seconda della presenza, rispettivamente, di un solo o di più effetti endotermici.

Questo fatto della perdita dell'acqua in tempi differenti ci sembra particolarmente interessante per alcuni materiali studiati. Infatti in essi non è stata individuata, mediante spettrometria IR, la presenza di strati superficiali di ossidrili tipo « silanol » o in doppiegate direttamente legati al Si, come invece è stato osservato per certi tipi di flint (MICHEELSEN 1966) e di opali (SEGNET et al., 1965). Questi ultimi Autori hanno potuto determinare che in opali « cristallini » (cristobaliteici) più del 90% dell'acqua presente è fisicamente adsorbita, mentre

in opali « amorfi » almeno il 20% dell'acqua presente risulta sotto forma di gruppi OH chimicamente legati alla superficie della silice; determinazioni mediante risonanza magnetica nucleare indicano che più del 70% dell'acqua è « chimicamente » legata.

FLÖKE (1967), richiamando anche le constatazioni di altri Autori, conclude che l'acqua sia presente in parte come Si-OH solo nei materiali costituiti da cristalliti di quarzo (calcedonio, flint, ecc.), ma che ciò non si verifichi negli opali amorfi o cristobalitici-tridimitici. Anche negli opali da noi esaminati sembra da escludere che si tratti di veli (strati) semplici o multipli di acqua labilmente legati alla superficie dei pori capillari e/o delle imperfezioni e dislocazioni strutturali, superficie che potrebbe a sua volta essere ricoperta da strati di gruppi OH.

Nei materiali da noi studiati non è stata riscontrata acqua di costituzione, cioè acqua situata nel reticolo cristallino; pare che sia invece presente dell'acqua di « gel », la quale viene espulsa lentamente.

Sembra quindi verosimile supporre che il diverso comportamento dell'acqua degli opali oggetto del presente studio dipenda dalla diversa natura, forma e dimensione della cavità e pori in essi presenti.

A seconda poi che si tratti di un sistema di cavità aperte o chiuse, la perdita dell'acqua potrebbe essere più o meno veloce in relazione anche a meccanismi differenti (condensazione, diffusione del vapore d'acqua sviluppatosi, ecc.). Ad esempio HOCKEY e PETHICA (1961) hanno osservato che, riscaldando a 105° nell'atmosfera ambiente della silice amorfa, non tutta l'acqua fisicamente adsorbita viene rimossa.

Le considerazioni esposte mostrano come talora sia assai difficile isolare ed individuare modi e tempi di perdita dell'acqua sotto le varie forme; comunque, il differente comportamento degli opali amorfi e di quelli a composizione tridimitico-cristobalitica con diverso grado di ordine/disordine strutturale (cui, come abbiamo visto, sono correlate differenti caratteristiche morfologiche) indica come il ruolo dell'acqua sia da mettere in relazione con le variazioni strutturali e morfologiche.

Come ultima considerazione ci sembra interessante far notare come il camp. 3230, semiopale cristobalitico a struttura ordinata, presenti tre effetti endotermici nell'intervallo 100-130°C della curva di D.T.A., i quali corrispondono a tre momenti diversi di perdita di peso (la particolare sensibilità della curva di D.T.G. evidenzia nettamente questi effetti, che non sono invece riconoscibili nella curva di T. G. data la

maggior inerzia di quest'ultima); questi tre momenti di perdita peso corrispondono a tre momenti di disidratazione nella curva di T.A.D.A. e risultano verificarsi a temperature strettamente corrispondenti. Uno di questi effetti cade a circa 150°C ed esso, quando si è voluto interpretarlo solo sulla base delle curve di D.T.A. è stato generalmente attribuito alla trasformazione della cristobalite bassa → alta temperatura. GARAVELLI (1964) aveva supposto invece che questo effetto fosse da attribuire a disidratazione, almeno per quei materiali dove non aveva riscontrato la presenza di cristobalite bensì tridimite M. Come già prima detto quando si sono esposti i termini della discussione tra GARAVELLI e FLÖRKE (1967), quest'ultimo ribadiva ancora che tale effetto fosse invece da attribuire alla trasformazione della forma di bassa a quella di alta temperatura della cristobalite. I dati da noi presentati per il semiopale camp. 3230 ci pare possano dirimere questi dubbi, in quanto indicano che tale effetto è dovuto ad una perdita di peso (vedi curva di D.T.G.) causata da un effetto di disidratazione (vedi curva di T.A.D.A.).

*Ringraziamenti.* - Desideriamo esprimere il nostro vivo ringraziamento ai colleghi stranieri che cortesemente hanno ospitato in diverse occasioni uno di noi (F.V.) collaborando fattivamente all'esecuzione di alcune analisi: il Dr. H. W. van der Marel, Direttore dei Soil Chemistry Laboratory (Soil Survey-Wageningen e Soil Mechanics Laboratory-Delft, Olanda) per le analisi IR; il Dr. C. Enberg del Tagellaboratoriet di Stoccolma (Svezia) per le analisi T.A.D.A. (Thermo-Amperometric Dehydration Analysis); il Dr. J. Majer del Zentralforschungsinstitut di Budapest (Ungheria) per le analisi termiche mediante Derivatografo Metrimplex.

I soggiorni presso i vari laboratori stranieri sono stati in parte finanziati dal C.N.R.

*Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica Università di Pavia, marzo 1969.*

#### BIBLIOGRAFIA

- DOWDY R. H. e MORTLAND M. M. (1967) - Clays and Clay Minerals 15, 259.  
EITEL W. (1967) - Inst. Silic. Res. Univ. Toledo-USA, Inform. Circular n. 12.  
ENBERG C. (1966) - Acta Univ. Stockholm. Contr. Geol. XV: 1, 1.  
ERDEY L., PAULIK F. e PAULIK J. (1954) - Nature 174, 885.  
FARMER V. C. (1968) - Clay Minerals 7, 373.  
FLÖRKE O. W. (1967) - Fortschr. Miner. 44, 181.  
FOSTER P. K. (1965) - Amer. Miner. 50, 1130.  
GARAVELLI C. L. (1964) - Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 71-A, 133.



- GIUSEPPETTI G. e VENIALE F. (1967) - Rend. Soc. Miner. Ital. *XXIII*, 83.
- GRANT R. W. (1967) - Amer. Miner. *52*, 536.
- HANNA R. (1965) - Amer. Ceram. Soc. Bull. *48*, 595.
- HOCKEY J. A. e PETHICA B. A. (1961) - Trans. Faraday Soc. *57*, 2247.
- HOFFMANN W. e LAVES F. (1964) - Naturwiss. *51*, 335.
- KEIDEL F. A. (1959) - Anal. Chem. *31*, 2043.
- LECOMTE J. (1958) - in: Handbuch der Physik, *sect. 256*, p. 830 e segg.
- LIPINSKI D. e SCHWIETE H. E. (1963) - Gals-Email-Keramo-Technik *14*, 325.
- LYON R. J. (1962) - *Minerals in the infrared - A critical bibliography*. Stanford Res. Inst. California.
- MICHEELSEN H. (1966) - *The structure of dark flint from Stevns, Denmark*. Ph d. thesis, Univ. Copenhagen.
- PAULIK F., PAULIK J. e ERDEY L. (1958) - Zeitschr. Anal. Chem. *160*, 241.
- IDEM (1966) - Anal. Chem. Acta *34*, 419.
- REY TH. (1966) - Zeitschr. Krist. *123*, 263.
- ROY D. M. e ROY R. (1964) - Amer. Miner. *49*, 952.
- SATO M. (1962) - Mineral. Japan. *3*, 296.
- IDEM (1964 a, b, c) - Mineral. Japan. *4*, 115, 131 e 215, rispettivamente.
- SEGNIT E. R., STEVENS T. J. e JONES J. B. (1965) - Jour. Geol. Soc. Australia *12*, 211.
- SOSMAN R. B. (1965) - *The phases of silica*. Rutgers Univ. Press, New Brunswick-New Jersey.
- STILL J. E. e CHIRNSIDE R. C. (1968) - Nature *219*, 200.
- WAHL F. M., GRIM R. E. e GRAF R. B. (1961) - Amer. Miner. *46*, 196.
- ZABELIN V. A. (1963) - Chem. Abstr. *58*, 6581.