

FERNANDO VENIALE e MARCO TARAMASSO

STUDIO DELLA EVOLUZIONE BIOTITE → VERMICULITE
OTTENUTA ARTIFICIALMENTE
MEDIANTE TRATTAMENTO CON Na-TETRAFENILBORATO

RIASSUNTO. — Le modificazioni cristallografico-strutturali associate al processo di trasformazione di una biotite in vermiculite, ottenuta mediante cicli ripetuti di trattamento in soluzione di Na-tetrafenilborato, sono state controllate mediante analisi chimiche, termogravimetria, diffrattometria ai raggi X, spettrometria infrarosso e microscopia elettronica.

La evoluzione della biotite in vermiculite si realizza attraverso stadi intermedi costituiti da interstratificazioni irregolari biotite-vermiculite. La vermiculizzazione è dovuta essenzialmente alla estrazione del K interlamellare; il trattamento applicato non modifica il contenuto di Al, Mg e Fe, se si eccettua una lieve diminuzione del Fe^{2+} . Il bilancio delle cariche è dato dalla protonizzazione di ossigeni tetraedrici con formazione di nuovi gruppi OH. Gli ioni Na idratati interfoliari, che in parte si sono sostituiti al K estratto, sono relativamente stabili e persistono in notevole quantità anche dopo riscaldamento a 350°C per 6 ore; il collasso totale a 9.7 Å del reticolo della vermiculite artificiale si verifica solo dopo riscaldamento a 600°C per 2 ore.

I risultati vengono confrontati e discussi con quelli ottenuti da altri AA. utilizzando trattamenti artificiali differenti e con esempi naturali di prodotti vermiculitici formati direttamente da biotite.

ABSTRACT. — Crystalchemical and structural changes occurring during the artificial alteration of biotite into vermiculite, obtained by treatments with sodium tetraphenylboron solutions, have been investigated by means of several methods: chemical analysis, thermogravimetric curves, X-ray diffraction, infrared spectroscopy and electron microscopy.

The conversion of biotite into vermiculite is reached through intermediate stages represented by random interstratified biotite-vermiculite mixed-layers. The vermiculitization is mainly due to depletion of the interlayer potassium without change of the Al, Mg and Fe contents, except a slight decrease of Fe^{2+} . The charge balance is realized by protonization of tetrahedral oxygens. The hydrated Na-cations replacing the potassium between the silicate layers are mostly stable still after heating at 350°C for 6 hours. The lattice of the artificial vermiculite collapses to 9.7 Å only after heating at 600°C for 2 hours.

Our results are compared with those obtained by other Authors when using artificial treatments and studying the natural weathering of biotites.

Introduzione.

Nel quadro di ricerche sistematiche per saggiare diversi procedimenti atti a modificare le condizioni di superficie e interfollari di fillosilicati, sono stati ottenuti prodotti vermiculitici partendo da biotiti.

In effetti, le condizioni strutturali-criсталlochimiche di un fillosilicato e i suoi siti attivi, sia all'interno delle unità strutturali che negli interstrati, sono determinati da diversi fattori: sostituzioni isomorfe e loro localizzazione, vacanze strutturali conseguenti, condizioni di ossido-riduzione di certi elementi costituenti (come ad es. il Fe), orientazione del momento dipolare dei gruppi OH, grado di degradazione-aggradazione in relazione alla genesi, ecc.

Trasformazione artificiale della biotite in vermiculite.

La trasformazione della biotite in vermiculite è un fatto noto in natura ed è stato ottenuto anche artificialmente con diversi procedimenti.

Recentemente sono stati fatti numerosi studi sperimentali utilizzando diversi reattivi capaci di dare luogo alla trasformazione mica triottaedrica \rightarrow vermiculite in condizioni di pH e di ossido-riduzione differenti. Tra i reattivi più usati sono cloruri, nitrati e acetati di diversi elementi; particolare attenzione hanno attirato il cobaltinitrito sodico e il tetrafenilborato sodico, perchè con questi reagenti l'estrazione del potassio avviene più rapidamente (ROBERT, 1968).

Mentre il trattamento mediante cobaltinitrito sodico provoca una rapida ossidazione del Fe^{2+} nei prodotti di trasformazione in vermiculite che così si ottengono, non si ha invece alcuna traccia di ossidazione mediante trattamento con tetrafenilborato sodico.

Il procedimento da noi applicato utilizza un trattamento per cicli successivi con tetrafenilborato sodico, appunto perchè tra gli scopi che ci eravamo prefissi era quello di ottenere fillosilicati con superfici attive dovute alla sola modificazione delle condizioni interstrato e, inoltre, di individuare il meccanismo di riequilibrio delle cariche in seguito all'estrazione del potassio interlamellare.

Preparazione del reattivo e della soluzione di lavaggio.

- 1) Tetrafenilborato sodico: soluzione 0,1 N in cloruro sodico 1 N; si disciolgono le quantità richieste in acqua distillata a freddo e quindi si porta a volume. La soluzione può presentarsi torbida ed è conveniente filtrare.
- 2) Soluzione di acetone e calcio cloruro: 300 cc di calcio cloruro 1 N si diluiscono ad 1 l con acetone.
- 3) Miscela di lavaggio: 300 cc di acqua distillata si uniscono a 700 cc di acetone.

Modo di operare.

Il campione di biotite è stato macinato e quindi si è utilizzata la frazione stacciata a 325 mesh U. S.; grammi 15 di tale materiale sono stati trattati con 500 cc del reattivo 1) in un pallone a fondo piano, munito di agitatore magnetico, alla temperatura di 50°C.

Il trattamento è stato continuato per 6 giorni, dopodichè la sospensione è stata filtrata, lavando con 20-30 cc di acqua. In questo filtrato si è controllato che non fosse passato potassio.

Il filtrato contenente la biotite è stato quindi trasportato in becker e trattato con 100 cc della soluzione 2). Indi si è filtrato nuovamente, raccogliendo in matraccio tarato da 500 cc, lavando il residuo sul filtro in successive riprese con c.a. 200 cc della soluzione 3) e con la stessa si è portato infine a volume il filtrato.

In quest'ultimo si è determinato il contenuto di potassio estratto. Dalla biotite rimasta sul filtro si sono prelevati circa 0,5 gm. per gli esami ai raggi X e nell'infrarosso e il materiale restante è stato sottoposto ad un nuovo trattamento. Si sono eseguiti in totale 10 trattamenti.

Modificazioni mineralogiche e di composizione durante il processo della graduale trasformazione biotite → vermiculite.

La sequenza delle tappe successive di evoluzione della biotite in vermiculite è stata controllata mediante diffrattometria ai raggi X, analisi termiche, spettrometria infrarosso, analisi chimica e microscopia elettronica.

Nelle biotiti, miche triottaedriche della serie (Mg)flogopite-(Fe) lepidomelano, sono possibili sostituzioni in tutte le posizioni strutturali (FOSTER, 1960; DEER et al. 1962; WONES 1963; GRIGORYEVA e ARKHIPENKO, 1965). Da parte di diversi Autori si è cercato di correlare la composizione chimica con le proprietà ottiche e di colore, la densità e altre proprietà fisiche; non di rado però nella letteratura si trovano esempi che non concordano e non rientrano nelle correlazioni stabilite.

I dati chimici analitici inerenti la mica originaria utilizzata per i nostri esperimenti sono riportati, almeno per gli elementi principali, nella tab. I. La mica utilizzata si può classificare verso i termini flogopitici per il tenore in Mg relativamente elevato rispetto al Fe; quest'ultimo è prevalentemente nello stato ferrico.

TABELLA I. — *Modificazioni della composizione chimica in relazione alla evoluzione della biotite in vermiculite.*

| Ciclo di trattamento | % Potassio estratto | | Biotite originale | Vermiculite finale |
|----------------------|---------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| 1° | 1.7 | Mg ²⁺ | 13.6% | 13.6% |
| 2° | 1.7 | Al ³⁺ | 7.9 | 7.9 |
| 3° | 0.7 | Fe ²⁺ | 4.6 | 4.2 |
| 4° | 0.22 | Fe ³⁺ | 2.0 | 2.0 |
| 5° | 0.21 | K ⁺ | 7.4 | 1.6 |
| 6° | 0.08 | | | |
| 7° | 0.08 | | | |
| 8° | 0.08 | | | |
| 9° | 0.01 | | | |
| 10° | 0.001 | | | |
| Totale 5.781 | | | | |

Un problema di importanza pratica che ha richiamato ripetutamente l'attenzione dei ricercatori (GOWER, 1957; WONES 1963; FRANZINI e SCHIAFFINO, 1965; GRIGORYEVA e ARKHIPENKO, 1965; GOTTARDI, 1967; HÖRMANN e MORTEANI, 1969) è la possibilità di determinare la composizione delle biotiti sulla base dei dati dell'analisi diffrattometrica ai raggi X. Il valore del parametro *b* e l'intensità relativa della serie di riflessioni 00*l* (da 001 a 006) sono evidentemente influenzati

sia dal contenuto in Fe^{2+} che dal contenuto totale di ferro; però altre sostituzioni isomorfe dovute a cationi tri- e tetravalenti rendono più complicate tali correlazioni.

I dati diffrattometrici su preparati di polveri (Fig. 1) confermano il carattere magnesiano della mica da noi utilizzata.

La tab. I riassume i dati relativi al potassio estratto dalla biotite a seguito di ciascun ciclo di trattamento; la quantità di potassio estratto dopo 10 cicli è 5,78%, che rappresenta circa l'80% del contenuto di potassio nella biotite originaria. E' da notare che la quantità di potassio estratto è molto elevata nei primi 2-3 cicli, ancora relativamente sensibile nel 4° e 5° ciclo, per abbassarsi a circa lo 0,1% nei cicli successivi e diventare scarsissima nei cicli finali.

E' possibile che il potassio venga totalmente estratto e scambiato con sodio dal trattamento applicato e che una parte del potassio venga in seguito rapidamente rifissata nel corso degli altri trattamenti per recuperare il prodotto di trasformazione ottenuto.

Nella tab. I sono anche riportati i dati analitici riferentesi agli elementi costituenti principali, sia nella mica originaria che nella vermiculite ottenuta come prodotto finale. Rimarchevole è il fatto che il trattamento applicato provoca solo una estrazione del potassio interlamellare, mentre gli altri costituenti restano praticamente invariati, se si eccettua una lieve diminuzione del Fe^{3+} .

Questo andamento trova un certo riscontro nei dati forniti dalla analisi diffrattometrica ai raggi X su preparati di polveri (fig. 1). Dopo il 2° ciclo di trattamento è presente una interstratificazione irregolare biotite-vermiculite, evidenziata dal riflesso basale a 12,8 Å; a questo stadio è però presente ancora una notevole percentuale di strati biotitici inalterati (riflesso basale a 10,15 Å).

Probabilmente il motivo della formazione di una interstratificazione è dovuto alla presenza nella biotite originaria di strati aventi differenti caratteristiche strutturali e di composizione, ciò che sarebbe la causa di un diverso comportamento al trattamento di alterazione, secondo l'ipotesi avanzata da SUDO e coll. (1962, 1968); vedasi anche DYAKONOV (1965). Non è da escludere una influenza delle diverse dimensioni delle particelle. Al 4° ciclo la componente interstratificata è nettamente prevalente su quella biotitica, mentre si nota pure la presenza di strati tipicamente vermiculitici (riflesso basale a 14,6 Å); è

significativo che il riflesso basale della vermiculite compaia solo dopo che circa 2/3 del potassio è stato eliminato. Dal 4° al 7° ciclo di trattamento avviene l'apertura quasi completa dei foglietti biotitici, tanto è vero che si osserva un riflesso basale costituito da una larga banda estendentisi da 14.5 a 10.3 Å. Alla fine del 10° ciclo la vermiculitizzazione è pressochè totale: riflesso basale ben definito a 13.4 Å (valore che indica una idratazione non completa degli spazi interfoliari o anche la presenza in esso del sodio come ione scambiabile: vedasi anche THOMPSON et al., 1967) e leggero ingobbimento a 10.5 Å verosi-

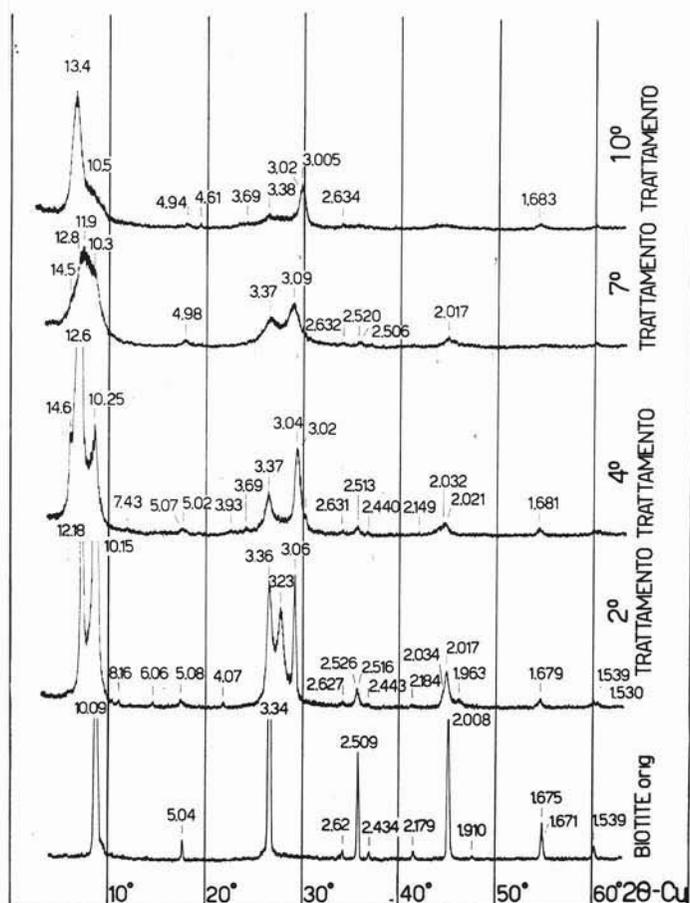


Fig. 1. — Diffratogrammi ai raggi X dei diversi stadi di evoluzione della biotite in vermiculite.

milmente imputabile a una percentuale subordinata di strati biotitici ancora persistenti.

E' da notare la diminuzione graduale fino alla quasi scomparsa del riflesso (006) della mica ($d = 3.34-3.37 \text{ \AA}$) nel prodotto di vermi-

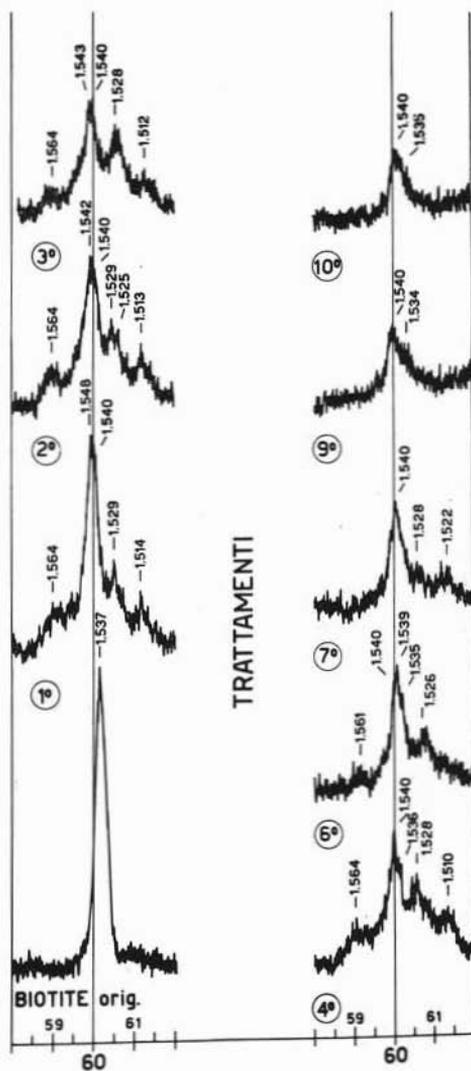


Fig. 2. — Diffratogrammi ai raggi X nell'intervallo intorno al riflesso (060) dei diversi stadi di evoluzione della biotite in vermiculite.

culitizzazione finale; lo stesso avviene per i riflessi $d = 2.509-2.520 \text{ \AA}$, $d = 2.008-2.017 \text{ \AA}$, $d = 1.675-1.681 \text{ \AA}$. La diminuzione e scomparsa del riflesso (006) della mica è associato alla comparsa di due nuovi riflessi $d = 3.23 \text{ \AA}$, $d = 3.06-3.09 \text{ \AA}$ nei prodotti intermedi dove sono presenti interstratificazioni; solo l'ultimo di questi è ancora presente nella vermiculite finale.

Le modificazioni del riflesso (060), $d = 1.539 \text{ \AA}$ nella mica originale, sono state esaminate in dettaglio (vedi fig. 2). L'effetto della estrazione del potassio interfoliare si manifesta in modo differente. Da una parte la rimozione del potassio provoca una diminuzione dello spacing secondo l'asse b , evidenziato dal valore d per il riflesso (060), mentre d'altro canto si ha un allargamento dovuto alla introduzione di grossi cationi idratati, nel nostro caso il sodio. In effetti nei diffrattogrammi ai raggi X dei prodotti che rappresentano gli stadi intermedi della evoluzione della biotite in vermiculite sono presenti alcuni riflessi supplementari, oltre a quello $d = 1.540-1.543 \text{ \AA}$. Essi sono dovuti, con ogni verosimiglianza, alle interstratificazioni formatesi (MUKHERJEE 1963, DYAKONOV 1965). Quando la vermiculitizzazione si fa pressochè completa si conserva invece un solo riflesso piuttosto allargato fra $d = 1.535-1.540 \text{ \AA}$.

Rispetto alle superfici più lisce e appiattite della biotite originaria, la superficie delle particelle di biotite vermiculitizzata mostra variazioni micromorfologiche, come si può osservare dalle microfotografie eseguite al microscopio elettronico (fig. 3). Si osservano piccole gobbe, ispessimenti, aree più scure (spessore maggiore), arrotolamenti marginali. Essi possono essere il risultato di una inomogeneità della popolazione interstrato, causata dalla introduzione di sodio idratato che rimpiazza il potassio durante l'alterazione della mica in vermiculite (RAMAN e JACKSON, 1964; KISHK e BARSHAD, 1969).

L'analisi IR (fig. 4) dà una idea del grado crescente di idratazione interfoliare, evidenziato dall'aumento di intensità delle bande a 3430 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} , attribuite ad acqua di assorbimento, passando dai prodotti intermedi, dove predomina la interstratificazione biotite-vermiculite, al prodotto finale vermiculitico nel quale si è realizzata una completa apertura della struttura. Questa acqua risulta fortemente legata, tantochè le bande di assorbimento permangono ancora relativamente intense anche dopo riscaldamento a 350°C per 6 ore (vedi fig. 5).

La perdita di peso al riscaldamento, nell'intervallo dalla temperatura ambiente fino a 1000°C, è visualizzata dalle curve di analisi termogravimetrica riportate nella fig. 6. Fino al 4°-5° ciclo di trattamento si nota una perdita di peso del 2-3% a 100-150°C, seguita da un

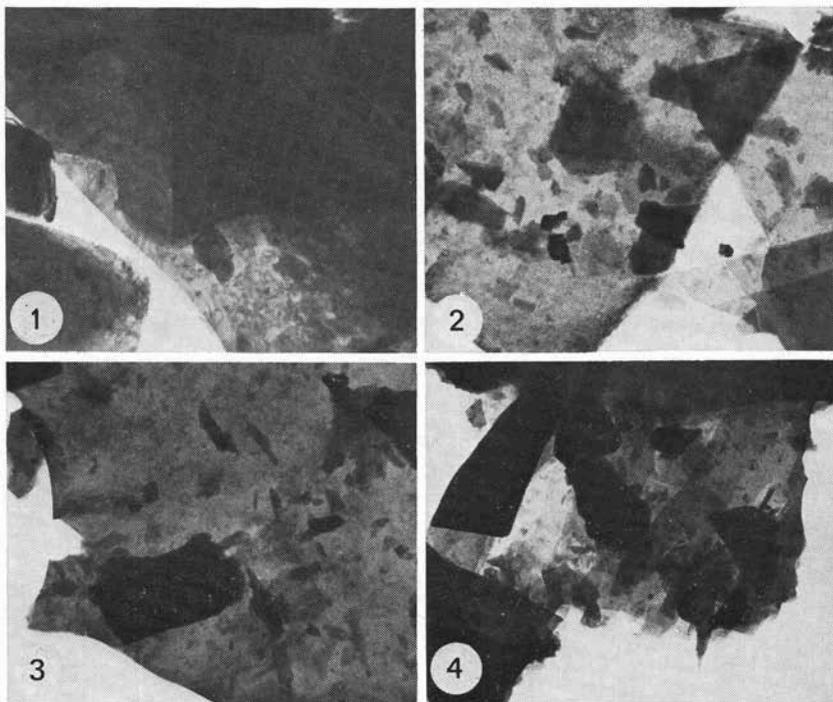


Fig. 3. — Microfotografie al microscopio elettronico dei diversi stadi di evoluzione della biotite in vermiculite: 1) biotite originale, 2 e 3) stadi intermedi, 4) vermiculite.

secondo flesso a 300-350°C. Nei prodotti dei trattamenti successivi la perdita di peso raggiunge il 5-6% nello stesso intervallo e si manifesta con due effetti separati tra 100 e 200°C, come è tipico di materiali a componente vermiculitica; inoltre si ha un flesso verso 450-500°C, temperatura più elevata rispetto a quella dell'effetto analogo osservabile nei prodotti iniziali. Nel prodotto vermiculitico finale (10° ciclo di trattamento) si osserva una ulteriore perdita di peso a circa 700°C; sembra significativo ricordare qui che il collasso completo del

reticolo a 9.7 Å si ha, per la vermiculite finale, solo dopo riscaldamento a 600°C per 2 ore. Già NEWMAN (1967) aveva notato che l'acqua di

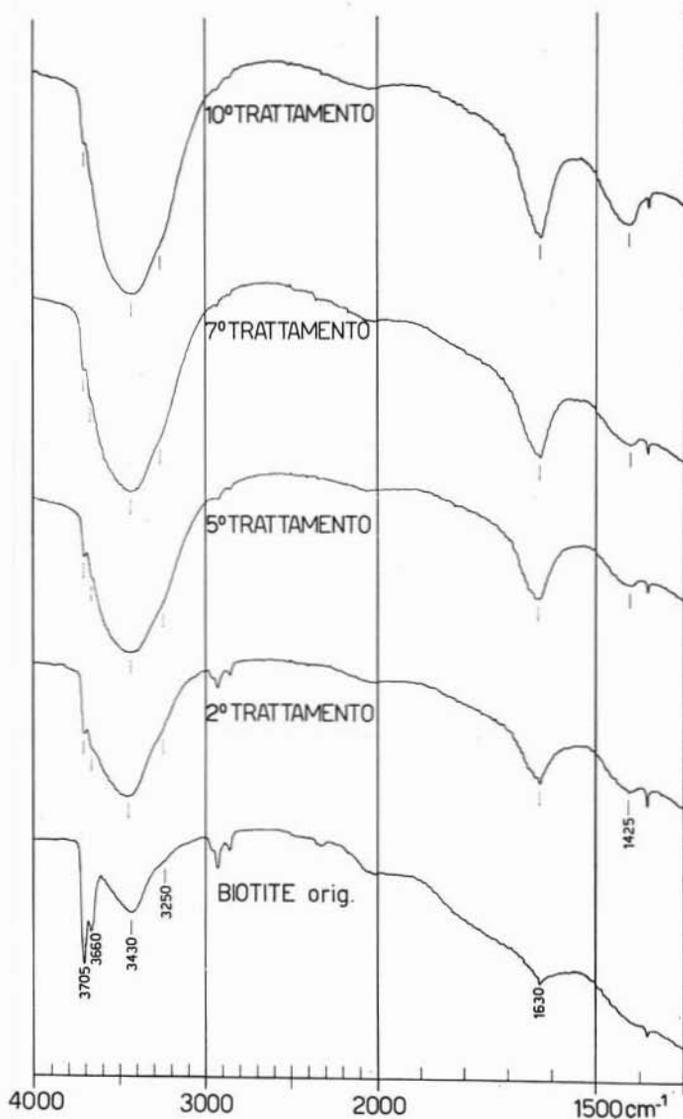


Fig. 4. — Spettri infrarosso dei diversi stadi di evoluzione della biotite in vermiculite.

idratazione dei cationi scambiabili interfoliari viene trattenuta in modo relativamente stabile nei prodotti di trasformazione artificiale di biotiti in vermiculite; talora la sua eliminazione si può realizzare solamente dopo riscaldamento a 650-750°C.

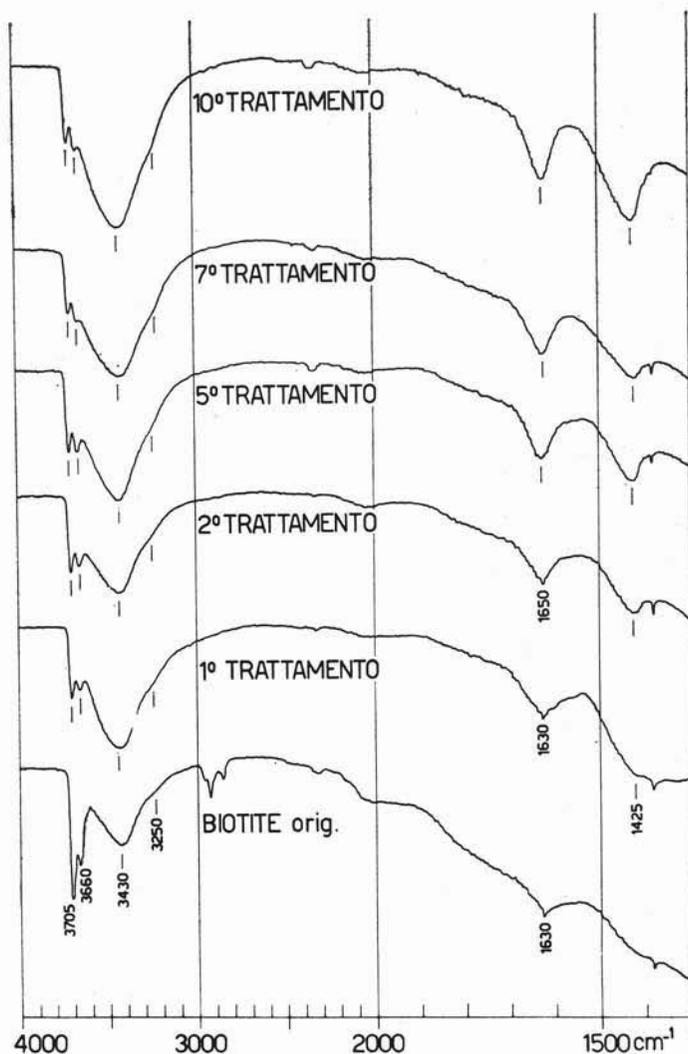


Fig. 5. — Spettri infrarosso dei diversi stadi di evoluzione della biotite in vermiculite, previo riscaldamento a 350°C per 6 ore.

Negli stadi finali della evoluzione della biotite in vermiculite, alla temperatura di 1000°C si raggiunge una perdita di peso totale del 9-10%, mentre negli stadi intermedi non supera il 5-6%. È da notare che la perdita di peso, a parte i gradini segnalati, ha un andamento piuttosto continuo.

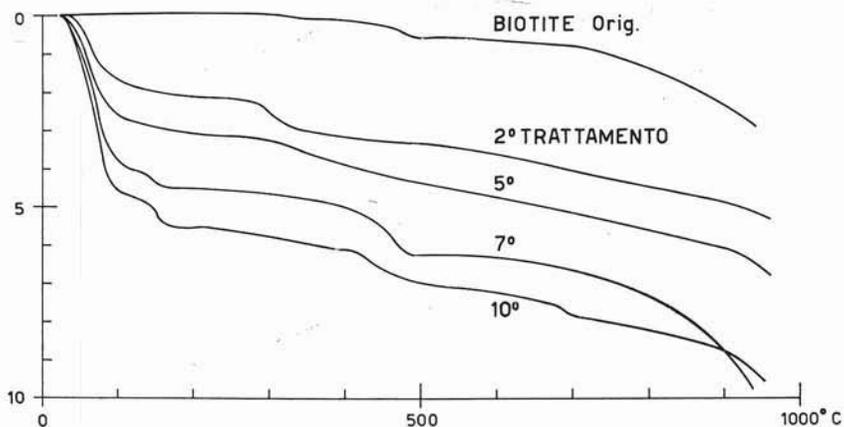


Fig. 6. — Curve di analisi termogravimetrica dei diversi stadi di evoluzione della biotite in vermiculite.

Spettri IR sono stati eseguiti anche dopo riscaldamento per 6 ore a 350°C, in modo da disidratare almeno parzialmente gli ioni interfoliari, riducendo così la intensità della larga banda con apice a 3430 cm^{-1} , che può mascherare alcune bande caratteristiche dei gruppi ossidrilici. Gli spettri IR dei materiali parzialmente desidratati (fig. 5) mettono in evidenza una variazione d'intensità reciproca delle bande di assorbimento dovuta agli ossidrilici. La intensità della banda a 3660 cm^{-1} aumenta man mano che si procede nel processo di vermiculizzazione, e nei prodotti finali prevalentemente vermiculitici diventa addirittura più intensa dell'altra banda a 3700 cm^{-1} .

Altro fatto interessante è la comparsa di una banda a 1430 cm^{-1} nei prodotti di graduale vermiculitizzazione, che starebbe ad indicare la presenza di ossidrilici tetraedrici (AKHMANOVA et al. 1963), essendo esclusa nei nostri preparati la presenza di carbonati, cui potrebbe pure essere attribuita tale banda.

Discussione.

Diverse sono le ipotesi sui meccanismi possibili di evoluzione delle miche triottaedriche in vermiculite. Le principali risalgono a BARSHAD (1948), il quale sostiene che ciò si verifichi per semplice scambio dei cationi interfoliari, e a GRUNER (1934) il quale invece ritiene che la trasformazione si produca per effetto dell'ossidazione del Fe^{2+} provocando l'espulsione concomitante del potassio.

Nel primo stadio di alterazione delle miche il potassio interlamellare viene sostituito da ioni idrati; durante il processo di alterazione gli strati del fillosilicato perdono alcune delle loro cariche negative e spesso il potassio eliminato non è completamente bilanciato elettricamente dai cationi sostituenti. Per diverso tempo si è pensato che le cariche negative venissero perdute perchè il Fe^{2+} si ossida a Fe^{3+} ; ma BRADLEY e SERRATOSA (1960) hanno prospettato una reazione di ossidazione del Fe^{2+} che non causa variazioni nella carica del reticolo. RAMAN e JACKSON (1966) e NEWMAN e BROWN (1966) hanno suggerito l'ipotesi che in miche alterate artificialmente con tetrafenilborato sodico la perdita di cariche dei foglietti non venga bilanciata da una ossidazione del Fe^{2+} , bensì dall'incorporamento di protoni nella struttura oppure dalla liberazione di ossidrili strutturali.

Già BASSET (1960) aveva suggerito come l'orientazione degli ossidrili nei foglietti elementari delle miche potesse avere una grande importanza per la mobilitazione del potassio in posizione interlamellare. Si sa in effetti che gli ossidrili di costituzione presenti nelle miche si classificano essenzialmente in due categorie: gli uni approssimativamente normali al piano di sfaldatura e diretti verso la cavità esagonale del foglietto tetraedrico, gli altri leggermente inclinati sul piano basale. JØRGENSEN (1966) ha notato che la ripartizione degli ossidrili secondo le due categorie descritte dipende dalla composizione e dall'organizzazione dello strato ottaedrico. Secondo BASSET (1960) i protoni appartenenti agli ossidrili della prima categoria eserciterebbero un'azione repulsiva sul potassio. Nelle flogopiti, in effetti, tutti gli ossidrili sono diretti approssimativamente secondo la normale al foglietto; nelle biotiti una parte degli ossidrili forma un angolo acuto con il piano: le flogopiti infatti si trasformano in vermiculite più facilmente delle biotiti (BESSON, CAILLÈRE e HÉNIN, 1966). Nelle mu-

scoviti, invece, tutti gli OH possiedono una orientazione ad angolo acuto rispetto al piano basale e per questo il potassio di queste miche è scambiabile solo molto difficilmente.

Lo stato ottaedrico può agire sulla vermiculizzazione sia indirettamente (orientazione degli ossidrilici in funzione della sua composizione e organizzazione), sia direttamente a causa della sua dissoluzione, del suo grado di ordine, della ossidazione del Fe^{2+} , ecc.; può darsi che questi effetti interferiscano fra di loro.

Secondo BESSON et al. (1966) e ROBERT e PEDRO (1966) nè le dimensioni delle particelle, nè l'ossidazione del Fe^{2+} , nè l'attacco parziale degli strati tetraedrico e ottaedrico sembrano determinare il meccanismo intimo della trasformazione biotite \rightarrow vermiculite.

ROBERT e PEDRO (1969) hanno messo in evidenza che la attitudine alla vermiculizzazione delle miche ottaedriche varia a seconda delle condizioni e dei trattamenti applicati:

1) tale attitudine diminuisce nettamente se si è verificata una ossidazione termica preliminare del Fe^{2+} con espulsione dei protoni dei gruppi OH;

2) l'ossidazione per via chimica non è possibile se non dopo l'estrazione preliminare del potassio interfoliare e in questo caso, quindi, l'ossidazione non sembra giocare alcun ruolo nell'azione di vermiculizzazione e la compensazione delle cariche sembrerebbe avvenire, almeno in parte, per aumento di gruppi OH reticolari;

3) in alcune biotiti naturali ossidate si è constatata una occupazione non completa del foglietto ottaedrico e la compensazione sembra perciò essersi essenzialmente verificata in seguito alla espulsione di un certo numero di cationi ottaedrici.

NEWMAN (1967) ha notato che l'alterazione di flogopiti con tetrafluoroborato sodico dà luogo a prodotti vermiculitici con un contenuto più basso di cationi interfogliari rispetto alle miche originali. Gli strati silicati compenserebbero le cariche negative che si sono così originate mediante protonazione di ossigeni strutturali con formazione di nuovi gruppi ossidrilici. Quando non si verificano modificazioni quantitative della composizione, e nemmeno dello stato di ossidazione del ferro nello strato ottaedrico, non è necessario pensare a riassetamenti reticolari, come invece viene ammesso nel caso dell'ossidazione del Fe^{2+} , che provoca una diminuzione della densità di carica del foglietto, ac-

compagnata dalla perdita del protone da parte di un ossidrilico dello stato ottaedrico, per compensare le cariche positive createsi in seguito all'ossidazione a Fe^{3+} . Un altro meccanismo di compenso potrebbe essere l'espulsione di altri elementi dal reticolo.

Secondo NEWMAN e BROWN (1966) l'ossidazione del ferro avviene indipendentemente dagli altri effetti di alterazione dell'interstrato; l'ossidazione richiede solo l'espansione dello spazio interstrato per permettere all'ossigeno atmosferico di raggiungere i siti del ferro. Spettri Mössbauer di miche da cui è stato estratto artificialmente il potassio risultano simili a quelli della mica di partenza, ad eccezione dei cambiamenti nello stato di ossidazione del ferro (BOWEN et al. 1969). Lo stesso metodo ha permesso di constatare che biotiti naturali alterate presentano un alto contenuto di Fe^{3+} , che però non è variato rispetto alla mica fresca (RICE e WILLIAMS, 1969); nel profilo di alterazione si è riscontrata invece una marcata perdita di Fe^{2+} , probabilmente espulso per mantenere la neutralità elettrica. Ciò comporta un riarrangiamento dello strato ottaedrico con il Fe^{3+} situato in nuovi siti.

Alterazioni artificiali di biotiti indicano che il Fe^{2+} si ossida nello stesso ammontare in condizioni acide, neutre e alcaline (ISMAL, 1969). In condizioni neutre e alcaline la ossidazione del Fe^{2+} causa una forte diminuzione delle cariche superficiali con formazione di montmorillonite; in condizioni acide l'ossidazione del Fe^{2+} viene bilanciata prevalentemente da una diminuzione delle cariche ottaedriche mediante perdita di Fe e Mg ottaedrici e la carica superficiale rimane quindi elevata con formazione di vermiculite. Questo spiega la formazione di minerali argillosi differenti, a partire dalle stesse rocce, in climi diversi e mette in evidenza l'importanza del pH nell'ambiente di alterazione della biotite.

Anche KAUTZ (1969) ha verificato che la biotite si trasforma in montmorillonite se il trattamento è operato in ambiente basico stagnante, mentre si trasforma in vermiculite in condizioni più acide e in ambiente ossidante; in quest'ultimo caso si può avere uno stadio intermedio costituito da una interstratificazione vermiculite-biotite.

Le analisi roentgenografiche dei vari prodotti corrispondenti ai cicli successivi di evoluzione della biotite in vermiculite, così come sono stati ottenuti nelle nostre esperienze, hanno indicato che la trasformazione avviene attraverso la formazione di strati misti biotite-vermiculite; in altri termini, alcuni foglietti sembrano trasformarsi più ra-

pidamente in vermiculite, mentre altri conservano ancora, almeno fino ad un certo stadio del trattamento, la loro natura biotitica. Come già detto, non è da escludere che influisca su questa alterazione selettiva anche la dimensione delle particelle, essendo quelle più piccole più facilmente attaccabili anche nel loro interno, mentre per quelle a dimensioni maggiori l'attacco si può manifestare gradualmente in senso centripeto. Questa gradualità e irregolarità del processo di attacco è stata evidenziata anche dallo studio morfologico condotto al microscopio elettronico.

Le analisi chimiche indicano che la vermiculitizzazione della biotite è stata realizzata essenzialmente in seguito alla estrazione del potassio interlamellare; il trattamento con tetrafenilborato sodico non modifica il contenuto di Al, Mg e Fe, se si eccettua una lieve diminuzione del Fe^{3+} .

Le analisi termoponderali e gli spettri IR mostrano che gli ioni sodio, che si sono scambiati al posto del potassio interfoliare, sono connessi a molecole di acqua relativamente stabili; esse sono infatti ancora presenti in quantità significativa anche dopo riscaldamento a $350^{\circ}C$ per 6 ore e il collasso totale del reticolo a 9.7 \AA si realizza solo dopo riscaldamento a $600^{\circ}C$ per 2 ore.

Gli studi dettagliati di VEDDER (1964), WILKINS (1967), FARMER e RUSSEL (1967), FARMER et al. (1967, 1968); FARMER (1968); VEDDER e WILKINS (1969) hanno permesso di assegnare le diverse bande di assorbimento che compaiono nella regione dello spettro IR caratteristica dei gruppi OH ($4000-3000 \text{ cm}^{-1}$). La banda a frequenza più alta indica una occupazione delle tre posizioni ottaedriche totalmente o prevalentemente da parte del Mg; l'altra banda di assorbimento a circa 3660 cm^{-1} può essere attribuita ad una occupazione di tutte le tre posizioni ottaedriche da parte di Fe^{2+} , oppure due posizioni ottaedriche sono occupate da Mg, e l'altra da un elemento trivalente (che può essere Fe^{3+} o Al^{3+}).

Nelle flogopiti i gruppi OH associati con raggruppamenti ($Mg_2^{2+} Fe^{2+}$) assorbono a 3685 cm^{-1} , mentre quelli associati con raggruppamenti ($Fe_2^{2+} Mg^{2+}$) assorbono a circa 3660 cm^{-1} . La banda a 3665 cm^{-1} che appare in molte flogopiti a contenuto di Fe^{2+} basso o assente può essere dovuta a raggruppamenti ($Al^{3+} Mg^{2+}$) (VEDDER, 1964). Il gruppo di bande che compare nella regione $3620-3535 \text{ cm}^{-1}$ di spettri IR di biotiti è quasi certamente associato a vacanze nello strato ottaedrico,

ma la loro assegnazione ai singoli componenti non è ancora soddisfacente. Sembra verosimile che il Fe^{3+} possa essere associato con le bande di frequenza più bassa, mentre l' Al^{2+} sia associato con quelle di frequenza più alta. Come si può constatare, le vibrazioni che riguardano il protone, cioè le vibrazioni di legame e di deformazione dei gruppi OH, sono influenzate direttamente dall'ambiente immediatamente circostante il protone stesso e possono quindi dare informazioni al proposito; tuttavia, non tutte le differenze riscontrate negli spettri sono state adeguatamente interpretate. I momenti dipolari dei gruppi OH ottaedrici sono perpendicolari al piano di sfaldatura quando il ferro è nello stato ferroso, mentre nella biotite ossidata, dove il ferro è nello stato ferrico, l'orientazione dei momenti dipolari degli ossidrili è cambiata in una posizione inclinata rispetto al piano di sfaldatura. Tale cambiamento può mettere il K^+ interlamellare in un ambiente elettricamente più negativo, cioè venire trattenuto più fortemente. Studi sulle bande di assorbimento IR degli ossidrili in biotiti hanno mostrato che i gruppi OH associati a Fe^{3+} danno bande a frequenza più bassa di quelli associati a Fe^{2+} (KISHK e BARSHAD, 1968; JUO e WHITE, 1969); vedasi anche ROUXHET, HERBILLON e FRIPIAT (1966).

Nei prodotti di graduale vermiculitizzazione della biotite ottenuti con le nostre esperienze tali frequenze non variano; questa è una ulteriore conferma che lo stato di ossidazione del ferro non è cambiato.

Nelle condizioni realizzate con le nostre ricerche, alla estrazione del potassio intralamellare, pur non verificandosi modificazioni nella composizione degli strati strutturali e nello stato di ossidazione del ferro, deve essere combinata una modificazione dell'orientamento dipolare degli ossidrili. Gli spettri IR dei diversi stadi gradualmente di trasformazione biotite → vermiculite, infatti, indicano che parte degli ossidrili vengono ad avere il loro dipolo inclinato rispetto al piano basale del fillosilicato (aumento graduale dell'intensità della banda di assorbimento a 3660 cm^{-1} , corrispondente agli ossidrili inclinati, rispetto alla banda a circa 3700 cm^{-1} , corrispondente agli ossidrili normali al piano).

Quando questa pubblicazione era già alle stampe, J. CHAUSSIDON ha presentato, in occasione della Riunione congiunta delle Società Spagnola e Belga per lo Studio dei Minerali Argillosi (Madrid, 1-3 giugno 1970), uno studio mediante spettrometria IR di prodotti di graduale alterazione di biotiti. Il fatto saliente messo in evidenza è che

l'alterazione provoca uno slittamento di 30-35 cm^{-1} verso le frequenze più basse delle bande di assorbimento IR con conseguente diminuzione dell'intensità della banda 3665-3660 cm^{-1} . Questi risultati sono in ottimo accordo con quelli da noi ottenuti.

La comparsa di una banda di assorbimento a 1430 cm^{-1} , a intensità crescente man mano che la trasformazione in vermiculite si fa più completa, indicherebbe secondo AKHMANOVA et al. (1963) la presenza di gruppi OH tetraedrici; quindi gli ossidrili che entrano nel reticolo con il realizzarsi della vermiculizzazione in seguito alla estrazione del potassio sarebbero in posizione tetraedrica.

L'aumento di ossidrili quando la vermiculizzazione viene realizzata mediante attacco chimico che operi essenzialmente una estrazione del potassio interfoliare senza modificare la composizione del foglietto ottaedrico e lo stato di ossidazione del ferro, come è il caso delle esperienze da noi condotte, è in accordo con i risultati di ROBERT e PEDRO (1969).

Desideriamo esprimere il nostro più cordiale ringraziamento al Dr. U. Conte e alla Dr.ssa C. Caramella dell'Istituto di Chimica Farmaceutica Applicata della nostra Università per aver messo a nostra disposizione lo spettrofotometro IR Perkin-Elmer mod. 421 e per la collaborazione prestataci nella realizzazione degli spettri infrarosso.

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica - Università di Pavia, maggio 1970.

BIBLIOGRAFIA

- AKHMANOVA M. V., KARYAKIN A. V. e YUKHNEVICH G. V. (1963) - *Geochemistry Internl.*, 596.
- BARSHAD I. (1948) - *Amer. Miner.* 33, 655.
- BASSET W. A. (1960) - *Bull. Geol. Soc. Amer.* 71, 449.
- BESSON H., CAILLÈRE S. e HÉNIN S. (1966) - *Bull. Groupe Franç. Argiles*, 17, 57.
- BOWEN L. H., WEED S. B. e STEVENS J. G. (1969) - *Amer. Miner.* 54, 72.
- BRADLEY W. F. e SERRATOSA J. M. (1960) - *Clays Clay Miner.* 7, 260.
- DEER W. A., HOWIE R. A. e ZUSSMAN J. (1962) - *Rock forming minerals*, 3, 42, 55 e 85.
- DYAKONOV YU. S. (1965) - *Geochemistry Internl.*, 388.
- FARMER V. C. (1968) - *Clay Miner.* 7, 373.
- FARMER V. C., RUSSELL J. D. (1967) - *Clays Clay Miner.* 15, 121.
- FARMER V. C., RUSSELL J. D., AHLRICHS J. L. e VELDE B. (1967) - *Bull. Groupe Franç. Argiles*, 19, 5.

- FARMER V. C., RUSSELL J. D. e AHLRICHS J. L. (1968) - Trans. 9th Internatl. Congr. Soil Sci.-Adelaide, 3, 101.
- FOSTER M. D. (1960) - U. S. Geol. Survey Prof. Paper 354-B, 11.
- FRANZINI M. e SCHIAFFINO L. (1965) - Zeitschr. Krist. 122, 100.
- GOTTARDI G. (1967) - Amer. Miner. 52, 1573.
- GOWER J. A. (1957) - Amer. J. Sci. 255, 142.
- GRIGORYEVA T. N. e ARKHIPENKO D. K. (1965) - Geochemistry Internatl., 382.
- GRUNER J. W. (1934) - Amer. Miner. 19, 557.
- HÖRMANN P. K. e MORTEANI G. (1969) - Contr. Miner. Petrol. 22, 368.
- ISMAIL F. T. (1969) - Amer. Miner. 54, 1460.
- JØRGENSEN P. (1966) - Clays Clay Miner. 13, 263.
- JUO A. S. R. e WHITE J. L. (1969) - Science, 165, 804.
- KAUTZ K. (1969) - Contr. Miner. Petrol. 24, 208.
- KISHK F. M. e BARSHAD I. (1968) - Science, 162, 1401.
- KISHK F. M. e BARSHAD I. (1969) - Amer. Miner. 54, 849.
- MUKHERJEE B. (1963) - Clay Miner. Bull. 5, 194.
- NEWMAN A. C. D. (1967) - Clay Miner. 7, 215.
- NEWMAN A. C. D. e BROWN G. (1966) - Clay Miner. 6, 297.
- RAMAN K. V. V. e JACKSON M. L. (1964) - Clays Clay Miner. 12, 423.
- RAMAN K. V. V. e JACKSON M. L. (1966) - Clays Clay Miner. 14, 53.
- ROUXHET P., HERBILLON A. e FRIPIAT J. J. (1966) - Bull. Groupe Franç. Argiles, 18, 3.
- RICE C. M. e WILLIAMS J. M. (1969) - Miner. Mag. 37, 210.
- ROBERT M. (1968) - Bull. Groupe Franç. Argiles, 20, 153.
- ROBERT M. e PEDRO G. (1966) - Bull. Groupe Franç. Argiles, 17, 3.
- ROBERT M. e PEDRO G. (1969) - Proc. Internatl. Clay Conf.-Tokyo, 1, 455.
- SUDO T., HAYASHI H. e SHIMODA S. (1962) - Clays Clay Miner. 9, 378.
- THOMPSON T. D., WENTWORTH S. A. e BRINDLEY G. W. (1967) - Clay Miner. 7, 43.
- TOMITA G. e SUDO T. (1968) - Kagoshima Univ. - Fac. Sci., 89.
- VEDDER W. (1964) - Amer. Miner. 49, 736.
- VEDDER W. e WILKINS R. W. T. (1969) - Amer. Miner. 54, 482.
- WILKINS R. W. T. (1967) - Miner. Mag. 36, 325.
- WONES D. R. (1963) - Amer. Miner. 48, 1300.