

FRANCESCO BURRAGATO *, PIERPAOLO MATTIAS **, GIANCARLO PARODI *

ANALISI ALL'INFRAROSSO DI ALCUNE ZEOLITI DEI COLLI ALBANI (LAZIO)

RIASSUNTO. — Sono state analizzate alcune zeoliti presenti essenzialmente nelle cavità e geodi di colate di lava della regione vulcanica dei Colli Albani.

L'analisi all'infrarosso ha permesso di proporre alcuni nuovi dati per un ulteriore riconoscimento di queste zeoliti naturali (chabasite, phillipsite, thomsonite e gismondina).

Alcune bande di assorbimento presentano caratteristiche differenziate e differenziabili utili al riconoscimento permettendo perciò di diminuire le incertezze nell'attribuzione della specie in base a tale metodologia.

I dati utilizzati si riferiscono ad alcune bande poste nel campo fra 600 e 350 cm^{-1} , attribuite dalla letteratura ai « pore opening » ed al legame T-O.

Com'è noto i « canali » risultano essere un elemento strutturale tipico delle zeoliti. Le dimensioni dei canali, infatti, sono un dato, a differenza del contenuto variabile dell' H_2O , del catione scambiabile e non scambiabile e del rapporto Si/Al+Si, scarsamente modificabili.

Tale caratteristica strutturale si riflette nel predetto campo delle bande I.R. con una misura praticamente fissa.

Introduzione

Le conoscenze strutturali e chimiche sulle zeoliti naturali, negli ultimi anni, hanno raggiunto un altissimo livello, con la realizzazione, perciò, di una loro migliore classificazione e definizione. Ciò viene riportato da GALLI E. (1975) che, dopo la fondamentale ricerca e classificazione di MEIER W.M. (1968), nella sua recente sintesi, ne effettua un riesame alla luce delle più recenti ricerche.

Tali dati sono di notevole sussidio per una più corretta interpretazione degli spettri I.R. delle stesse zeoliti.

L'analisi I.R. applicata a questo gruppo di minerali ha avuto un notevole sviluppo, con molte considerazioni e conclusioni sulla natura dell' H_2O , sulla disposizione dei tetraedri di Si, Al e dei loro rapporti.

Nell'ambito delle ricerche sui tectosilicati MILCKEY R.G. (1960) aveva esaminato alcune zeoliti naturali, ponendo l'attenzione sulla corrispondenza: struttura tectosilicatica - disposizione dei tetraedri - bande di assorbimento I.R.. Segnalava che gli spostamenti nella banda delle frequenze non sono solo dovuti alle disposizioni e distanze anioni-cationi, dei gruppi tetraedrici, ma anche al rapporto Si/Al+Si.

Ricerche approfondite sulla natura dell' H_2O , sulla posizione strutturale della

* Istituto di Mineralogia dell'Università degli Studi di Roma. ** Centro di Studio per la Geologia Tecnica, CNR - Istituto di Geologia Applicata - Università degli Studi di Roma. Istituto di Geologia Applicata - Facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Roma.

stessa sono dovute a YUHKENEVICH et al. (1961) e YUHKENEVICH et al. (1963) con spettri compresi tra 3800 e 400 cm^{-1} .

Nelle loro ricerche su zeoliti naturali del Giappone, OINUMA K. e HAYASHI H. (1967) hanno considerato le bande di assorbimento sino ai valori 700-600 cm^{-1} ponendo in evidenza alcune caratteristiche degli spettri che possono dimostrarsi decisive nell'ambito di un possibile riconoscimento delle stesse zeoliti.

WRIGHT A. C. et al. (1968) riportano nel loro lavoro spettri, relativi alla faujasite, il cui campo di esplorazione si ferma a 400 cm^{-1} ed analizzano, in particolare, gli spostamenti delle bande di assorbimento in funzione delle vicarianze Si-Al e del loro rapporto.

Nel lavoro di FLANINGEN E. M. et al. (1971) si compendia quanto già evidenziato con particolare riguardo alle zeoliti sintetiche.

Facendo riferimento agli studi sopra accennati viene posto in evidenza che ogni specie di zeolite viene rappresentata da uno spettro I.R. di forma caratteristica; zeoliti dello stesso gruppo con identico tipo strutturale presentano spettri con notevoli similitudini. Ciò è motivo di difficoltà nell'identificazione delle stesse specie.

Nel presente lavoro vengono caratterizzate bande di assorbimento I.R. che risultano utili per una maggiore differenziazione delle seguenti specie naturali di zeoliti: thomsonite, chabasite, phillipsite e gismondina.

Campioni

Dalla letteratura risulta che nell'area vulcanica dei Colli Albani si rinvennero le seguenti zeoliti: chabasite, phillipsite, gismondina ed armotomo.

Nel presente lavoro sono state esaminate le seguenti zeoliti:

- chabasite* di Vallerano (I_1) ⁽¹⁾, geode in colata lavica ⁽²⁾;
- chabasite* della Chiesaccia di Vallerano (I_1) ⁽¹⁾ - N.° 14862/101 ⁽³⁾;
- phillipsite* di Valleranello (I_1) ⁽¹⁾, geode in colata lavica ⁽²⁾;
- phillipsite* di Acquacetosa (I_1) ⁽¹⁾ - N.° 9822/61 ⁽³⁾;
- thomsonite* di Albano (ta) ⁽¹⁾, geode in un proietto ⁽⁴⁾;
- gismondina* di Osteria dell'Osa (I_3) ⁽¹⁾, geode in colata lavica ⁽²⁾;
- gismondina* di Acquacetosa (I_1) - N.° 21626/37 ⁽³⁾.

Tali campioni sono stati ottenuti dopo una cernita meccanica e manuale, dove un successivo controllo diffrattometrico ai RX ha permesso di verificare la specie ed il grado di purezza. Nella fig. 1 sono riportati gli spettri di diffrazione a RX della chabasite di Vallerano, phillipsite di Valleranello, thomsonite di Albano e della gismondina dell'Osteria dell'Osa.

(1) Denominazione delle formazioni dalla Carta Geologica della Regione dei Colli Albani di U. VENTRIGLIA (1963).

(2) Campioni della raccolta di G. C. PARODI.

(3) Campioni del Museo di Mineralogia dell'Università di Roma.

(4) Prima segnalazione per questa area. Campione della raccolta L. LIOTTI.

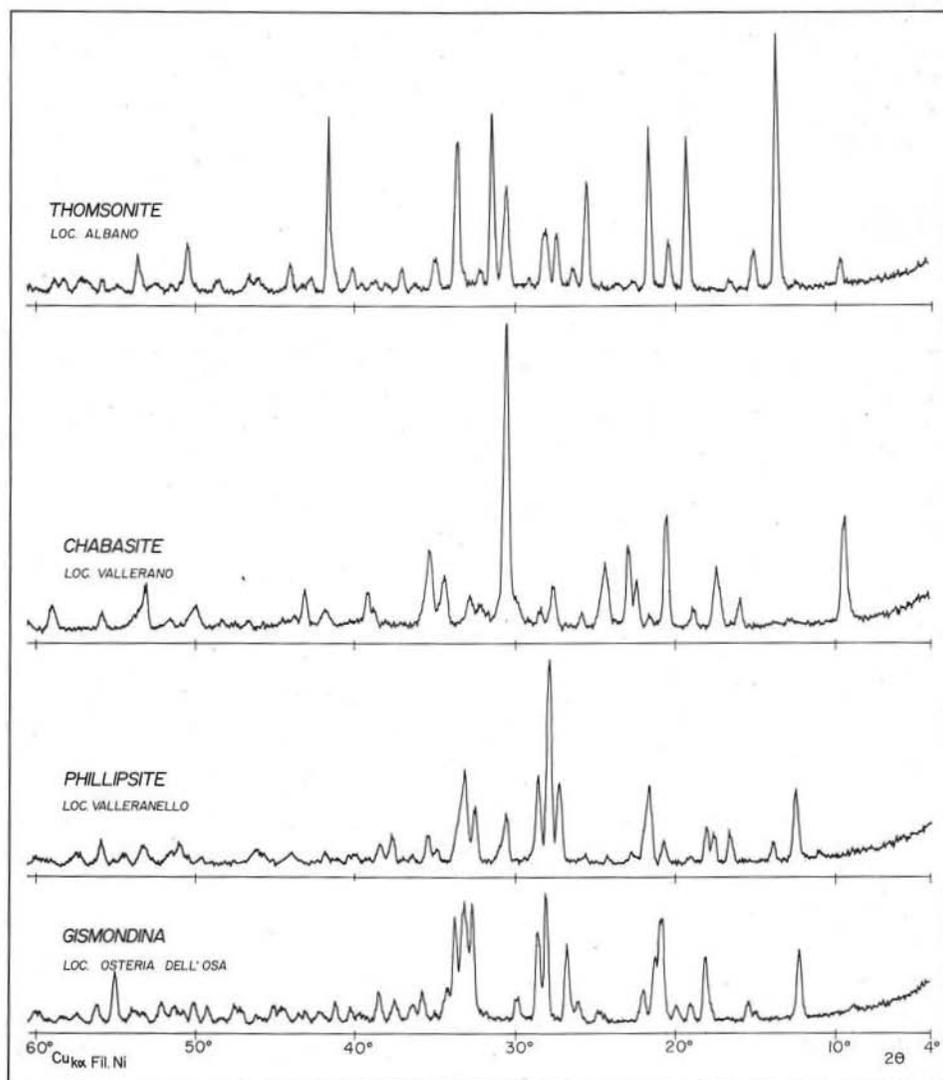


Fig. 1. — Diffratogrammi delle zeoliti esaminate.

Metodo di studio

L'esame all'I.R. è stato eseguito con la tecnica usuale di pellettizzazione con il prelievo di 0,6 mg di zeolite, previamente macinata e 300 mg di KBr, come indicato dalla letteratura, utilizzando uno spettrografo Perkin-Elmer mod. 577 ⁽⁵⁾.

⁽⁵⁾ Sono stati eseguiti anche spettri con una maggiore quantità di sostanza fino a dimezzarne il rapporto.

Questa apparecchiatura permette di registrare spettri I.R. da 4000 sino a 200 cm^{-1} ⁽⁶⁾.

Sono stati eseguiti spettri I.R. delle zeoliti tal quali e delle stesse trattate per scambio cationico, per ottenere spettri di zeoliti con il catione tipico della specie che le compete e precisamente: chabasite = Ca; phillipsite = K; gismondina = Ca; thomsonite = Ca.

Risultati

Nella fig. 2 si mostrano gli spettri di assorbimento all'I.R. per la regione $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ di campioni naturali e trattati, dal cui confronto non risultano significative differenze introdotte con il trattamento.

La fig. 3 mostra il campo compreso fra $1200\text{ e }200\text{ cm}^{-1}$, dove l'analisi è stata ottenuta in atmosfera controllata e con una minore diluizione del campione pari a 300 mg di KBr e 0,8 mg di zeolite. Si rileva facilmente che le bande di assorbimento sono più differenziate ed evidenti, con un delineamento di quelle attribuibile ai T-O ed ai « pore opening ».

Dal confronto di tutti gli spettri, le bande di assorbimento si possono raggruppare nelle seguenti regioni:

Regione 3.700-3.000 cm^{-1}

In tutti i campioni si evidenzia un'ampia banda di assorbimento con valore massimo intorno a 3.400 cm^{-1} dove una leggera variazione di essa non è sempre caratterizzabile.

Nella phillipsite e chabasite i valori sono più variabili e risultano compresi fra $3.480\text{ e }3.400\text{ cm}^{-1}$; nella gismondina i valori oscillano fra $3.420\text{ e }3.410\text{ cm}^{-1}$ mentre nella thomsonite si hanno due valori distinti a $3.400\text{ e }3.300\text{ cm}^{-1}$.

Nel complesso le bande si presentano alquanto allargate, mal definite e di notevole intensità di assorbimento.

Regione 1.700-1.500 cm^{-1}

L'assorbimento intorno ai valori $1.645\text{-}1.630\text{ cm}^{-1}$ è l'unico in questo campo e comune a tutti i campioni se si eccettua la thomsonite che mostra due valori: $1.680\text{ e }1.610\text{ cm}^{-1}$.

Regione 1.300-800 cm^{-1}

In questa regione tutti i campioni hanno in comune un massimo assorbimento intorno a 1.000 cm^{-1} con una banda molto allargata ed asimmetrica per la presenza

⁽⁶⁾ È noto che per una buona esecuzione degli spettri I.R., per valori inferiori a 400 cm^{-1} , sono necessari alcuni accorgimenti: quali uso di gas inerti che portano all'eliminazione di H_2O e CO_2 e leganti cristallini, usati come supporti, trasparenti a tali valori. Malgrado si siano usate tecniche consigliate per questo tipo di strumentazione, la registrazione per valori inferiori a 350 cm^{-1} è scarsamente attendibile.

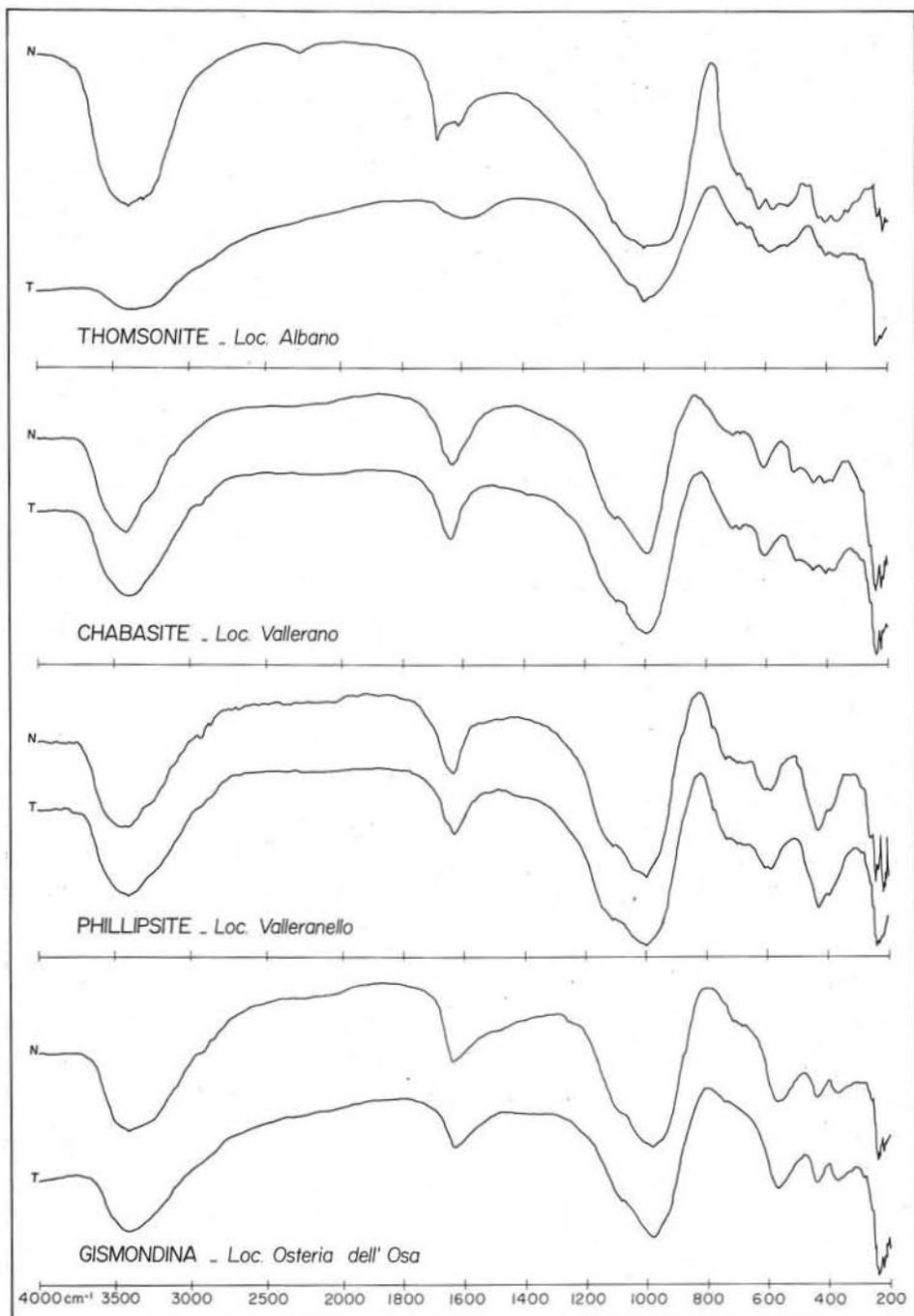


Fig. 2. — Curve I.R. delle zeoliti esaminate. N: naturali T: trattate.

TABELLA 1
Valori assorbimento I.R. in cm^{-1} e loro attribuzione

MINERALE	VIBRAZIONI DI VALENZA- H_2O	VIBRAZIONI DI DEFORMAZIONE H_2O	VIBRAZIONI ASIMM. SI-O-SI E SI-O-AL
<u>THOMSONITE</u>			
LOC. ALBANO	3400 - 3300	1680-1610	1100-1000
<u>CHABASITE</u>			
LOC. VALLERANO	3400	1640	1100-1000
LOC. ACQUACETOSA	3420	1645	1100-1000
<u>PHILLIPSITE</u>			
LOC. VALLERANO	3410	1630	1110-1000
LOC. ACQUACETOSA	3480	1630	1110-1000
<u>GISMONDINA</u>			
LOC. OSTERIA DELL'OSA	3410	1640	1080-980-950
LOC. ACQUACETOSA	3420	1640	1090-980-950

(continua)

di « shoulders », provocati dalla sovrapposizione di bande contigue poste intorno a 1.100 cm^{-1} .

Fa eccezione la gismondina che presenta valori leggermente più bassi: 1.080 cm^{-1} , ed un'altra banda in sovrapposizione a 950 cm^{-1} .

Regione $800-500 \text{ cm}^{-1}$

È la regione dove tutti gli spettri dei campioni hanno il maggior numero di bande di assorbimento di solito disposte in stretta successione e pertanto non sempre ben delineate.

Nella thomsonite sono visibili bande mal definite come è riportato nella fig. 2, con sovrapposizioni e « shoulders ». I valori accertati si hanno a 695, 660, 620, 580 e 530 cm^{-1} .

In questa regione la chabasite si presenta, nel complesso, con una più chiara delineazione delle bande ma sempre con una rapida successione delle stesse, dove i valori accertati sono 715, 695-90, 610, $510-05 \text{ cm}^{-1}$.

La phillipsite, invece, mostra alcune bande ben marcate mentre altre sono diffuse ovvero appena accennate, talvolta come sovrapposizione e « shoulders ».

Sono chiaramente misurabili le seguenti bande: (780), 740, 700, 610 e 590 cm^{-1} .

La gismondina presenta una maggiore chiarezza nelle proprie bande che hanno

(segue Tabella 1)

VIBRAZIONI SIMM. Si-O-Si E Si-O-Al	VIBRAZIONI "S. B. U. " (1)	VIBRAZIONI DI DEFORMAZIONE T-O (2)	VIBRAZIONI "CANALI"	AREA (3)	Si/Al (4)
695-660	620-580-530	425-410	365-330	10.14 A ²	
715-690	610-510	450-410	385	15.54 A ²	1.47
720-695	610-505	450-405	380		1.47
(780)-740-700	610-590	430	395	18.48 A ²	1.349
780-740-700	610-590	435	395		1.5
(745)-710-690	570	440	370	10.70 A ²	1.01
(745)-705	565	450	370		1.02

(1) «S.B.U.» = Secondary Building Units. Vibrazioni dovute agli anelli semplici o doppi delle unità strutturali di FLANINGEN E. M. et al. (1971). (2) T-O = Vibrazioni interne del tetraedro e più precisamente tetraedro-ossigeno (FLANINGEN E. M. et al., 1971). (3) Area ottenuta dalle dimensioni « libere » del « canale maggiore » da GALLI E. (1975). (4) Rapporto Si/Al ottenuto dall'analisi chimica del puro minerale. Per la chabasite da ZAMBONINI F. (1902), per la phillipsite da CAGLIOTTI V. (1926) e da ZAMBONINI F. (1902).

tuttavia anche taluni « shoulders ». I valori accertati sono a (745), 710-05, 690, 570-65 cm⁻¹ e fra queste quella a 570 cm⁻¹ è la più delineata.

Regione 500-250 cm⁻¹

Tutti i campioni mostrano delle bande con « shoulders » ravvicinate e raffittite.

Nella thomsonite le bande a 425, 405 e 365 cm⁻¹ sono scarsamente evidenti; la chabasite presenta bande a 450, 410-05 e 385-80 cm⁻¹ facilmente evidenziabili. La phillipsite mostra « shoulders » ed evidenti bande ai valori 435-30, 395 cm⁻¹ mentre nella gismondina sono molto evidenti ai valori 440 e 370 cm⁻¹.

Quanto è stato esposto in precedenza viene sintetizzato nella Tabella 1 dove sono riportati i valori delle bande di assorbimento in cm⁻¹ ed il tipo approssimato della vibrazione secondo le attribuzioni di YUKHENEVICH G. V. et al. (1961, 1963) per i legami H₂O della regione 3.700-3.000 e 1.700-1.500 cm⁻¹ e di FLANINGEN E. M. et al. (1971), WRIGHT A. C. et al. (1968) per le vibrazioni legate a Si-O-Si, Si-O-Al, anelli S.B.U. e « canali » per le regioni 1.300-800, 800-500 e 500-250 cm⁻¹.

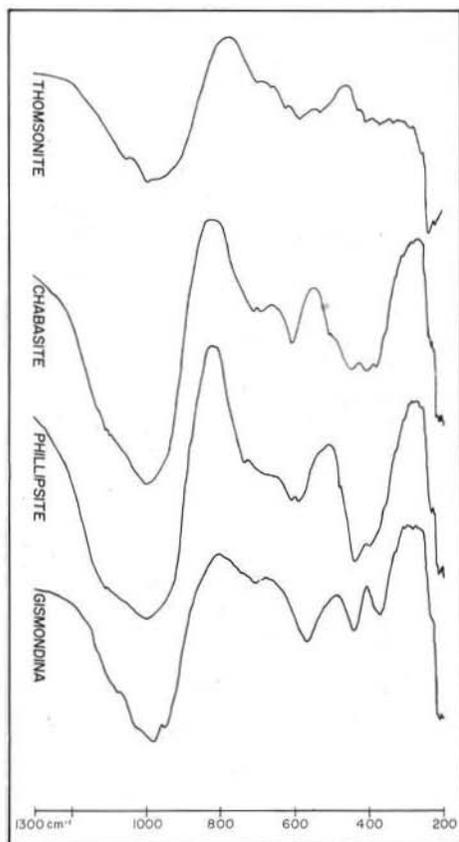


Fig. 3.

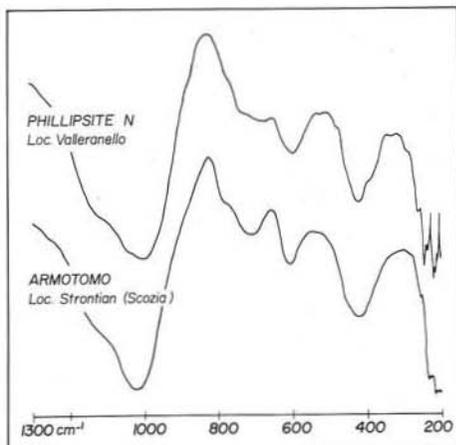


Fig. 4.

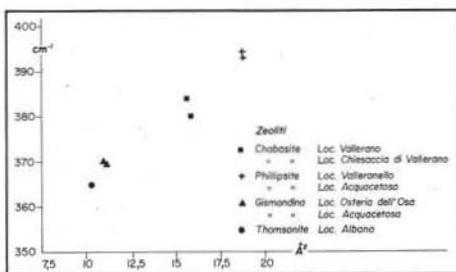


Fig. 5.

Discussione

Dalla Tabella 1 e dalle figure 2-3 si nota che gli spettri hanno una notevole sovrapposizione in tutte le regioni sino a circa 750 cm^{-1} , con ambiguità pertanto di riconoscimento della singola zeolite ad eccezione forse della sola thomsonite.

Le bande di H_2O adsorbita ed assorbita, degli OH possono essere il risultato di frequenti combinazioni di più bande con deformazione e mascheramento della banda principale come YUKHENEVICH G.V. et al. (1961) hanno accertato nel caso della natrolite. Inoltre essi hanno notato degli slittamenti nelle posizioni dei massimi che possono raggiungere anche valori di 88 cm^{-1} se non si adottano particolari tecniche di analisi.

WRIGHT A.C. et al. (1968) esaminando le regioni successive, $1300-800$ e $800-400 \text{ cm}^{-1}$, dove compaiono le bande attribuite a Si-O-Si e Si-O-Al, nota nella faujasite che la vicinanza Si-Al nell'ambito dei tetraedri provoca raddoppi di bande

per i diversi tipi di valenza — bande asimmetriche e simmetriche — ed anche spostamenti di esse in funzione del rapporto Si/Al.

Meno sensibili a variazioni di composizione chimica sono da considerare le bande di assorbimento attribuite alla deformazione dei $T-O$, secondo quanto viene riportato da FLANINGEN E.M. et al. (1971).

Tuttavia questi autori considerano che le bande attribuite ai « canali » ovvero ai « pore opening » presentano lievi variazioni in funzione del rapporto Si/Al mentre una modificazione dei cationi praticamente non provocherebbe differenze apprezzabili.

Questo dato viene confermato, nel presente studio, dalla fig. 2 dove sono poste a confronto le zeoliti naturali e le stesse dopo trattamento per rendere ciascuna di esse monocationica.

Ad ulteriore conferma di quanto sopra si è voluto esaminare due zeoliti naturali quali la chabasite di Vallerano e l'armotomo di Strontian (Scozia), che si differenziano strutturalmente per la natura del catione, K e Ba rispettivamente (RINALDI R. et al., 1974). Dal confronto diretto dei due spettri di assorbimento risulta una loro perfetta analogia senza sostanziali variazioni in particolare nella regione $1.300-350\text{ cm}^{-1}$ (Fig. 4).

Considerando la posizione delle bande relative ai « canali », si è constatato che essa è relazionabile all'area calcolata dalle sezioni maggiori degli stessi canali. In particolare all'aumentare del valore dell'area vi è un progressivo spostamento della banda di assorbimento verso valori più elevati in cm^{-1} (fig. 5).

Da quanto è stato fin qui esposto si può concludere che per una rapida identificazione delle zeoliti, qui considerate, si può far ricorso convenientemente all'esame delle bande di assorbimento relative ai $T-O$ ed ai « canali ».

BIBLIOGRAFIA

- AIELLO R., COLELLA C. (1975) - *La sintesi delle zeoliti*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 31, 565-84.
- ALIETTI A., GALLI E., GOTTARDI G., GUIDETTI SORRIVI E., PASSAGLIA E., PEDERZOLLI GOTTARDI L. (1967) - *Le zeoliti in Italia*. Pubbl. Ist. di Miner., Univ. di Modena.
- CAGLIOTI V. (1927) - *Ricerche su alcune zeoliti delle leucititi dei dintorni di Roma: la gismondinite di Capo di Bove e la pseudophillipsite di Acquacetosa*. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. di Napoli, 33, 163-77.
- FARMER V.C. (1974) - *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London.
- FLANINGEN E.M., KHATAMI H., SZYMANSKI H.A. (1971) - *Infrared structural studies of zeolite frameworks*. Adv. Chem. Ser., 101, 201-29.
- FORNASERI M., SCHERILLO A., VENTRIGLIA U. (1963) - *La regione vulcanica dei Colli Albani-Vulcano Laziali*. Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, 1-561.
- GALLI E. (1975) - *Le zeoliti*. Rend. Soc. It. Min. Petr., 31, 549-64.
- MEIER W.M. (1968) - *Zeolite structure « Molecular Sieves »*. Soc. Chem. Ind., London, 10-27.
- MILCKEY R.G. (1960) - *Infrared spectra of some tectosilicates*. Am. Min., 45, 990-1007.

- OINUMA H., HAYASHY H. (1967) - *Infrared absorption spectra of some zeolites from Japan.* Journ. Tokyo University Gen. Educ., 8, 1-12.
- RINALDI R., PLUTH S.S., SMITH S.V. (1974) - *Zeolites of the phillipsite family. Refinement of the crystal structures of phillipsite-harmotome.* Acta Cryst., B30, 2426-33.
- WRIGHT A.C., RUPERT J.P. (1968) - *High and low-silice Faujasites: a substitutional series.* Am. Min., 53, 1293-303.
- YUKHENEVICH G.V., KARAYAKIN A.V., KHITAROV N.I., SENDEROV E. (1961) - *Comparative characteristics of some zeolites obtained by infrared spectroscopy and from of the water bod in natrolite.* Geochemistry, 1, 937-45.
- YUKHENEVICH G.V., SENDEROV E. (1963) - *Investigation of the nature of water in some zeolites.* Geochemistry, 10, 50-60.
- ZAMBONINI F. (1902) - *Kurzer beitrage zur chemischen kenuvniss einiger zeolithen der umgeged Röms.* Neues Jahrb. für Min., Geol. und Paleont., 2, 63-9.