

MARIA FRANCA BRIGATTI*, LUCIANO POPPI**

VARI TERMINI DI INTERLAMINATI I/M NELLE ARGILLE APPENNINICHE***

RIASSUNTO. — Sono state eseguite ricerche su alcuni campioni di argille appenniniche al fine di analizzare il significato della presenza del riflesso asimmetrico a 10 Å, o della banda non risolta nell'intervallo 14 Å - 10 Å. Le analisi roentgenografiche e di spettroscopia IR, condotte su diverse frazioni granulometriche ottenute per sedimentazione e centrifugazione, hanno permesso di evidenziare diversi tipi di fasi interlaminare I/M ed una possibile correlazione fra esse e le fasi amorfe AlOx, spesso associate ai minerali argillosi. Viene infine discusso il significato genetico di queste fasi in relazione all'ambiente sedimentario in cui si sono evolute.

ABSTRACT. — Studies were carried out on some Apennine clay samples in order to analyze the asymmetrical reflection at 10 Å or broad band in the 14 Å - 10 Å range. X-ray and IR spectroscopic analysis, carried out on samples with different grain size caused by sedimentation and centrifugation, show different types of I/M interlayer minerals. A possible correlation between AlOx, frequently present in the clays, and some I/M interlayer phases is discussed. Finally, the genetic meaning of these phases in connection with the sedimentary environment is discussed.

Introduzione

Alcuni autori hanno messo in evidenza, nelle argille, la diffusione di fasi mineralogiche che, ai raggi X, sono caratterizzate o da una interferenza a 10 Å asimmetrica verso i valori 2θ più bassi, o da una banda non risolta nell'intervallo 14 Å - 10 Å (ANDREATTA, 1950; GALLITELLI, 1955; PELLIZZER e GUIDETTI, 1959; ALIETTI e POPPI, 1971 e 1972; TOREZ, 1975). Tale comportamento, in generale, è stato considerato tipico di « illiti degradate » o « open illiti » (BROWN, 1954; GAUDETTE et al., 1964), di « montmorilloniti atipiche » (ALIETTI e POPPI, 1971), di interlaminati I/M « instabili e disordinati » (ALIETTI e POPPI, 1972), o di idromiche a diverso ordine strutturale (WENTWORTH, 1970).

Dal punto di vista genetico, la comparsa di queste fasi viene correlata ad un momento del processo di « aggradazione » o di « degradazione » montmorillonite-illite (WEAVER, 1959; LUCAS, 1962; SARKISYAN e KOTELNIKOV, 1972; PAQUET e MILLOT, 1972).

Nel corso di una precedente ricerca, tendente a quantificare la percentuale di Al in fasi amorfe AlOx in materiali provenienti da diverse formazioni argillose

* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena. ** Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna. *** La presente ricerca è stata eseguita con il supporto finanziario del C.N.R., Roma.

appenniniche (ALIETTI et al., 1978), si è constatato che nei casi in cui compariva, ai raggi X, il riflesso asimmetrico a 10 \AA o la banda non risolta nell'intervallo $14 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$, tale percentuale era più elevata.

Scopo del presente lavoro è: interpretare il significato del riflesso asimmetrico a 10 \AA e della banda non risolta ai bassi valori angolari, indagare sulla natura dell'interlaminato eventualmente presente nelle argille studiate, individuare il suo grado di ordine e l'eventuale presenza di più tipi di interlaminato, verificare l'eventuale correlazione fra le fasi amorfe AlOx e la natura dell'interlaminato presente.

Provenienza dei campioni e metodi di studio

Per il presente studio sono stati utilizzati campioni di un precedente lavoro (ALIETTI et al., 1978) nei quali era particolarmente evidente il riflesso a 10 \AA

TABELLA 1
Campioni utilizzati e località di provenienza ()*

| CAMP. | | LOCALITÀ DI PROVENIENZA |
|-------|---|-------------------------------|
| 8 | Caotico cretaceo-eocenico (liv.grigio) | Veggia, Reggio Emilia |
| 13 | Caotico cretaceo-eocenico (liv.grigio) | Csellette di Prignano, Modena |
| 22 | Marne di Antognola (base formazione) | Carpineti, Reggio Emilia |
| 24 | Arg.varicolori base flysch compl.liguri-emiliani (liv.grigio) | Cà Giusti, Zocca, Modena |
| 25 | Arg.varicolori base flysch compl.liguri-emiliani (liv.grigio) | Aia Mortale, Pavullo, Modena |
| 26 | Arg.varicolori base flysch compl.liguri-emiliani (liv.grigio) | Aia Mortale, Pavullo, Modena |
| 27 | Arg.varicolori base flysch compl.liguri-emiliani (liv.rosso) | Aia Mortale, Pavullo, Modena |
| 29 | Arg.varicolori base flysch compl.liguri-emiliani (liv.rosso) | Samone, Guiglia, Modena |

(*) Da ALIETTI et al., 1978.

asimmetrico verso i valori angolari 2ϑ più bassi, o la banda non risolta nell'intervallo $14 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$. Lo studio è stato eseguito su diverse frazioni granulometriche ottenute per sedimentazione e centrifugazione. Per ogni campione, sulle diverse frazioni, sono state eseguite analisi roentgenografiche e di spettroscopia IR. Per ogni campione, inoltre, sulla frazione che resta in sospensione dopo 1 h di centrifugazione a 5000 rpm, le analisi roentgenografiche e di spettroscopia IR sono state eseguite sia su materiale naturale che variamente trattato, a temperatura ambiente e a temperature diverse nell'intervallo $20^\circ \text{C} - 300^\circ \text{C}$.

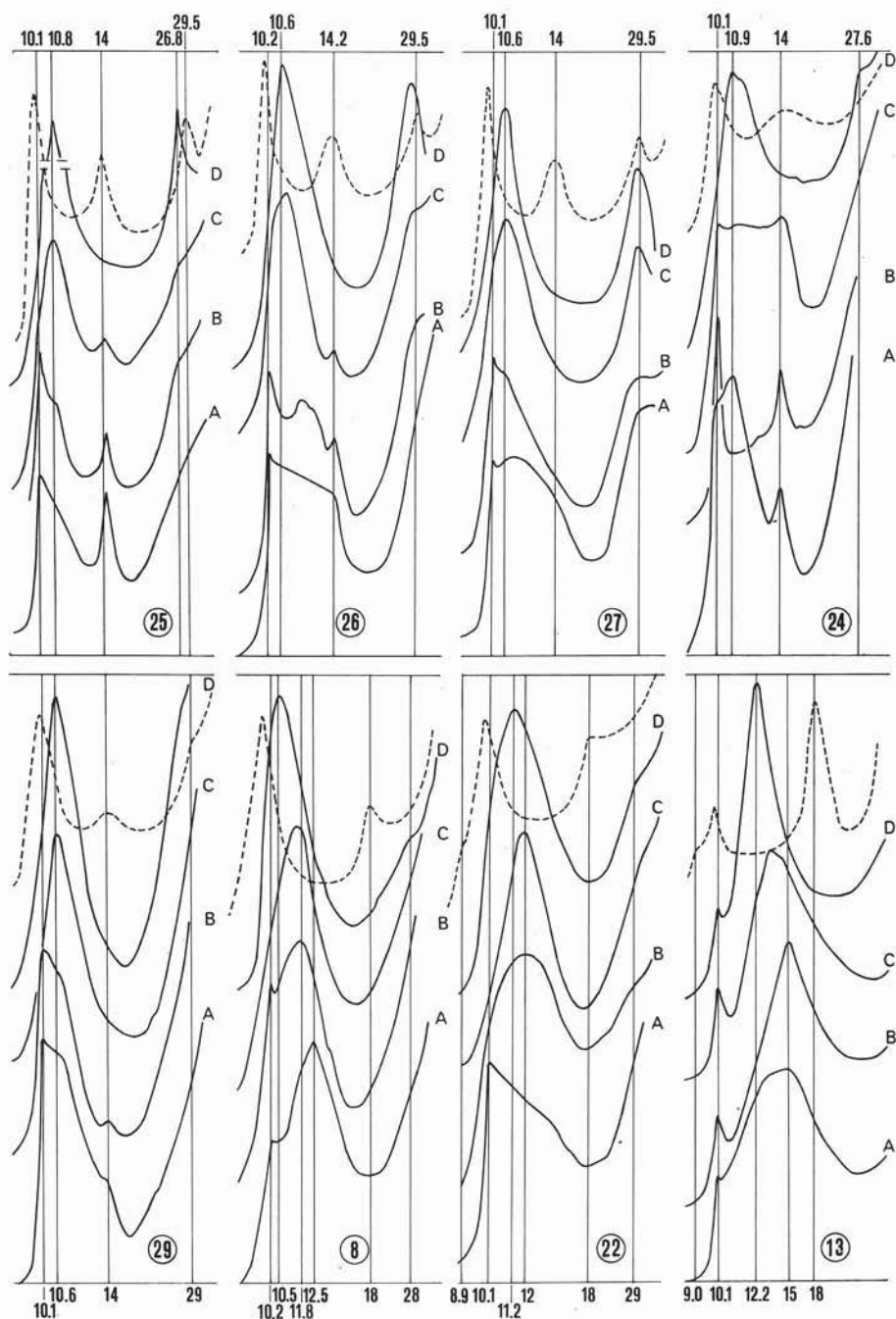


Fig. 1. — Traccati diffrattometrici dei campioni esaminati a diversa granulometria. - *a*) tout-venant; *b*) < 0,1 μ ; *c*) quanto si deposita dopo 1 h di centrifugazione a 5000 rpm; *d*) quanto resta in sospensione dopo 1 h di centrifugazione a 5000 rpm; tratto continuo: materiale naturale; tratteggio: materiale glicerato.

Parte sperimentale

In fig. 1 vengono riportati i tracciati diffrattometrici più significativi dei campioni studiati. Nella maggior parte dei casi si evidenzia la presenza di una fase mineralogica, caratterizzata da un riflesso a $10,5 \text{ \AA}$ - 11 \AA , a volte accompagnato da un altro riflesso a 28 \AA , che si concentra sempre nella frazione più fine; solo il campione 13, al diminuire della granulometria, evidenzia, dapprima, un riflesso a 15 \AA (13 b), tipico di una Ca-montmorillonite, poi una banda non ben risolta da 15 \AA a 12 \AA (13 c) ed infine il riflesso a $12,2 \text{ \AA}$, tipico di una Na-montmorillonite (13 d). I tracciati diffrattometrici relativi alle frazioni granulometricamente più fini (d) trattate con glicerina, mostrano che in alcuni casi si forma un riflesso a 18 \AA seguito da un secondo a 10 \AA , mentre in altri compaiono riflessi a 29 \AA , 13 \AA - 14 \AA , $10,2 \text{ \AA}$. Questi comportamenti sono ritenuti tipici di un interlaminato illite/montmorillonite più o meno ordinato e con un diverso rapporto I/M (REYNOLDS, 1970). Nei campioni 13 e 22 si nota la comparsa di un riflesso a 9 \AA tipico di una glicerol-montmorillonite. Se si osserva l'evoluzione della banda, al diminuire della granulometria, si nota che il riflesso a 10 \AA (tipico dell'illite), di solito mascherato nel « tout-venant », tende ad evidenziarsi nelle frazioni intermedie, mentre nelle frazioni più fini scompare lasciando il posto al riflesso a $10,8 \text{ \AA}$ tipico di un interlaminato I/M . È, infine, da sottolineare che nei diversi campioni le variazioni maggiori si evidenziano nelle

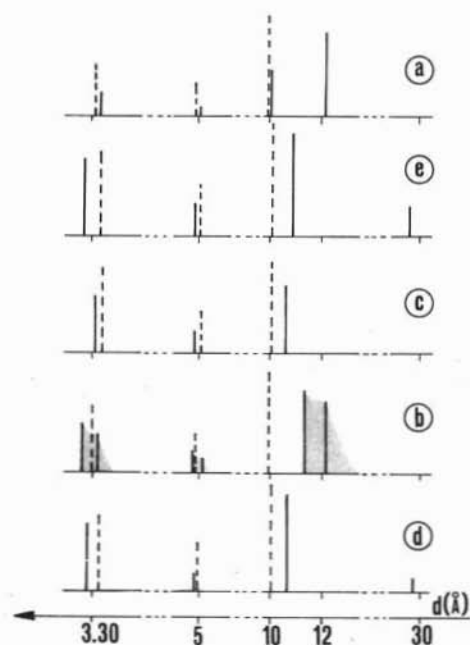


Fig. 2. — Posizione e intensità relativa dei riflessi relativi alla frazione d) dei campioni più significativi a temperatura ambiente (tratto continuo) e a 300°C (tratteggiato). - a: 13; b: 22; c: 8; d: 24, 29; e: 25, 26, 27.

frazioni più fini: anche nelle frazioni molto fini, al limite del colloidale, queste fasi mantengono, infatti, caratteristiche proprie ben individuabili.

Mediante un accessorio riscaldante (MORANDI et al., 1977) collegato ad un diffrattometro Philips, si è potuto seguire lo spostamento dei riflessi basali in funzione della temperatura. In tutti i casi, già intorno ai 100°C , si intravede una banda slargata e asimmetrica verso i valori 2ϑ più bassi, con massimo sui 10 \AA , mentre nell'intervallo 250°C - 300°C il riflesso diventa simmetrico e si intensifica. Si forma quindi una fase disidratata evidenziata da riflessi a 10 \AA , 5 \AA , $3,34 \text{ \AA}$ tipici di una struttura micacea. In fig. 2 viene schematizzato, per le frazioni più fini e per i campioni più rappresentativi, l'andamento delle fasi a temperatura

mentre in altri compaiono riflessi a 29 \AA , 13 \AA - 14 \AA , $10,2 \text{ \AA}$. Questi comportamenti sono ritenuti tipici di un interlaminato illite/montmorillonite più o meno ordinato e con un diverso rapporto I/M (REYNOLDS, 1970). Nei campioni 13 e 22 si nota la comparsa di un riflesso a 9 \AA tipico di una glicerol-montmorillonite. Se si osserva l'evoluzione della banda, al diminuire della granulometria, si nota che il riflesso a 10 \AA (tipico dell'illite), di solito mascherato nel « tout-venant », tende ad evidenziarsi nelle frazioni intermedie, mentre nelle frazioni più fini scompare lasciando il posto al riflesso a $10,8 \text{ \AA}$ tipico di un interlaminato I/M . È, infine, da sottolineare che nei diversi campioni le variazioni maggiori si evidenziano nelle

ambiente (tratto continuo) e a 300°C (tratteggiato). In particolare nel caso del campione 13 (caso *a*) i riflessi a 9,8 Å e 3,30 Å confermano che siamo in presenza di una Na-montmorillonite, mentre nel caso del campione 22 (caso *b*) si evidenzia l'associazione Na-montmorillonite + *I/M*.

In fig. 3 sono riportati i tracciati IR dei campioni più rappresentativi. Nonostante le difficoltà interpretative connesse da un lato alla complessità strutturale delle fasi coinvolte, dall'altro alla impossibilità di discriminare effetti dovuti ad eventuali fasi associate (quarzo, caolinite, illite, fasi ossidrilate amorse etc.), è

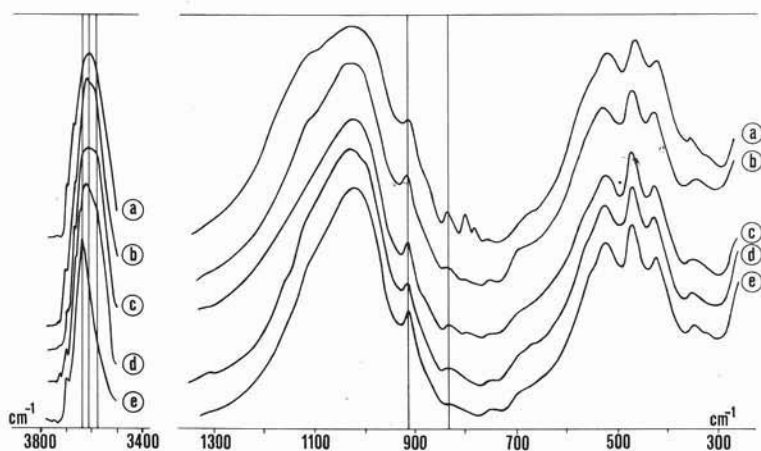


Fig. 3. — Tracciati IR relativi alla frazione *d*) dei campioni più significativi. - *a*: 13; *b*: 22; *c*: 8; *d*: 24, 29; *e*: 25, 26, 27.

tuttavia possibile fare alcune considerazioni. Nei casi *a*), *e*) le fasi presenti (montmorillonite e *I/M* rispettivamente) sono strutturalmente ordinate, come è dimostrato dalla simmetria e dalla buona risoluzione delle bande di assorbimento dovute a OH-stretching (3615 cm^{-1} e 3640 cm^{-1} rispettivamente). Negli altri casi la banda si slarga con una più o meno evidente tendenza allo sdoppiamento degli effetti. Secondo FARMER (1974) ciò potrebbe essere dovuto, oltre ad un maggior disordine, ad un progressivo arricchimento in $\text{Al}^{(\text{IV})}$, come ad indicare una progressiva evoluzione della montmorillonite verso termini beidellitici o micacei. L'arricchimento in Al, probabilmente a scapito del Mg (e forse del Fe) durante il processo $M \rightarrow I/M \rightarrow I$ è altresì evidenziato dal progressivo attenuarsi della banda di assorbimento, dovuta a OH-libration, a 840 cm^{-1} , normalmente attribuita al legame $\text{MgAl}(\text{OH})$ e, sia pure in modo meno evidente, dal progressivo accentuarsi della banda a 915 cm^{-1} tipica del legame $\text{Al}_2(\text{OH})$.

In tab. 2 vengono riportati i valori $d_{(001)}$ più significativi degli interlaminati illite/(glicol) montmorillonite presi in esame e le modalità di interlaminazione secondo l'interpretazione di RAYNOLDS and HOWER (1970). È possibile identificare tre tipi di interlaminato *I/M*: disordinato, parzialmente e totalmente ordinato. I campioni 13, 22, 8, mostrano chiaramente la comparsa del riflesso a 17 Å, ad

indicare uno stato di disordine dell'interlaminato, confermato anche dalla non risoluzione della banda nell'intervallo 5,3 Å - 5,0 Å. La posizione del riflesso (001)₁₀ (002)₁₇ nell'intervallo 8,5 Å - 9,9 Å, secondo gli autori, è correlabile alla percentuale di strati espandibili presente nell'interlaminato. In particolare nel campione 13 si constata la presenza, quasi totale, e per altro già ipotizzata in precedenza, della sola componente espandibile: lo spostamento del riflesso (001)₁₀ da 10,2 Å a 10,0 Å indicherebbe la possibile presenza di un interlaminato I/M disordinato con un 10 % di strati espandibili, però la contemporanea presenza di illite (evidenziata nella stessa frazione non glicerata), non permette una sicura valutazione. In tutti

TABELLA 2
d(Å) di interlaminati illite-(glicol)montmorillonite

| CAMP. | (002) ₂₇ | (001) ₁₇ | (001) ₁₀ /(003) ₂₇ | (002) ₁₀ /(005) ₂₇ | % strati espandibili | tipo di interlaminato | {AlOx(%)} (+) |
|-------|---------------------|---------------------|--|--|-------------------------|--------------------------|---------------|
| | | | (001) ₁₀ /(002) ₁₇ | (002) ₁₀ /(003) ₁₇ | | | |
| 13 | | 17 | (10.0) 8.5 | 5.6 (5.1) | (10?) | M+I(+I/M dis.) | 8 |
| 22 | | 17 | 9.9 (8.5) | 5.3 - 5.0 | 25 | I/M dis. (+M) | 6 |
| 8 | | 17 | 9.7 | 5.3 - 5.0 | 30 | I/M dis. | 10 |
| 29 | 14 - 13 | | 9.9 - 9.5 | 5.3 - 5.2 | 30 - 40 | I/M ord. al 50% | 21 |
| 24 | 13.5 | | (10.2) 9.4 | 5.3 (5.1) | 30 | I/M ord. al 50% | 22 |
| 27 | 13.0 | | 9.4 | 5.3 | 30 | I/M ord. | 23 |
| 25 | 13.4 | | 9.4 | 5.4 | 40 | I/M ord. | 28 |
| 26 | 14.0 | | 9.3 | 5.5 | 50 | I/M ord. | 35 |

(*) Da ALIETTI et al., 1978.

gli altri casi il manifestarsi del riflesso (002)₂₇ nell'intervallo 13 Å - 14 Å denota la costante presenza di un interlaminato I/M parzialmente o totalmente ordinato (in funzione della posizione del riflesso) in cui la componente espandibile varia dal 30 % al 50 %. È infine da sottolineare che in generale i riflessi sono sempre ben individuabili e godono di una perfetta riproducibilità.

Dall'esame della stessa tabella, si può osservare, inoltre, che la percentuale di AlOx è correlabile alla presenza di un interlaminato parzialmente o totalmente ordinato (presenza di un riflesso (002)₂₇ nell'intervallo 14 Å - 13 Å). Quando l'interlaminato è disordinato, o è presente solo montmorillonite e/o illite, la percentuale di Al solubilizzabile è bassa (< 10 %), quando invece l'interlaminato è più o meno ordinato, essa aumenta sensibilmente (> 20 %).

Conclusioni

L'esame degli spettri ottenuti sul materiale non granulometricamente separato, raramente permette di evidenziare la presenza di un interlaminato I/M, specialmente se disordinato o al primo stadio della sua formazione (montmorillonite disordinata). Quando le fasi interlaminare I/M rappresentano un momento del processo diagenetico non completato, a prescindere dal loro livello evolutivo, si manifestano, nel « tout-venant », con la comparsa del riflesso a 10 Å asimmetrico o con una banda non risolta nell'intervallo 14 Å - 10 Å. È solo l'esame delle frazioni più fini che permette l'individuazione dell'interlaminato presente e la sua caratterizzazione. È da sottolineare che queste fasi, pur essendo a granulometria estremamente ridotta (al limite del colloidale), mantengono un notevole ordine strutturale come è dimostrato dalla buona reattività ai vari trattamenti e dai tracciati, in spettroscopia IR.

In alcune argille appenniniche è estremamente diffusa la presenza di interlaminati I/M disordinati, parzialmente o totalmente ordinati, mentre in altre compaiono fasi montmorillonitiche più o meno disordinate (ALIETTI e POPPI, 1971) o interlaminati I/M estremamente « labili » (ALIETTI e POPPI, 1972). È dimostrato (JONAS, 1975) che queste fasi rappresentano uno stadio dell'equilibrio montmorillonite-illite in rapporto alle diverse caratteristiche chimiche e fisiche dell'ambiente diagenetico: la sistematica individuazione e caratterizzazione di queste fasi, permette, da un lato di caratterizzare i vari momenti di questo processo, dall'altro di differenziare « formazioni argillose » non sempre facilmente distinguibili fra loro.

Per quanto riguarda le possibili correlazioni AlOx e le fasi interlaminare presenti, JONAS (1975) ipotizza che, dal punto di vista della stabilità reticolare dell'interlaminato, un ruolo predominante sia giocato dall'Al esterno che è scarso quando l'interlaminato è disordinato (in questo caso si è ancora al limite di una montmorillonite più o meno ordinata), mentre è più abbondante quando l'interlaminato è ordinato.

Ringraziamenti. — Si ringrazia il Prof. ANDREA ALIETTI per la revisione critica del manoscritto. L'analisi in spettroscopia IR è stata eseguita presso il Centro Strumenti dell'Università di Modena.

BIBLIOGRAFIA

- ALIETTI A., POPPI L. (1971) - *Montmorilloniti atipiche in una formazione argillosa appenninica.* Miner. Petrogr. Acta, 17, 93-108.
ALIETTI A., POPPI L. (1972) - *A « labile » interlayer illite-montmorillonite mineral in Apennine clays.* Miner. Petrogr. Acta, 18, 141-154.
ALIETTI A., BRIGATTI M.F., POPPI L. (1978) - *Determinazione dell'alluminio amorfo in argille appenniniche.* Miner. Petrogr. Acta, 22, 157-164.

- ANDREATTA C. (1950) - *Studio petrografico e geologico dei giacimenti e delle argille montmorillonitiche idrotermali della Valle di Mogentale presso Posino (Vicenza)*. Mem. Acad. Scienze dell'Istituto di Bologna, Cl. Sc. Fis., 7, 31.
- BROWN G. (1954) - *Degrading illite and potash fixation*. Nature, 173, 644-645.
- FARMER V.C. (1974) - *The infrared spectra of minerals*. Farmer V.C. Aberdeen.
- GALLITELLI P. (1955) - *Ricerche su alcune argille della formazione argilloscistosa appenninica*. Atti Soc. Tosc. di Sc. Nat. Mem., 62, 88-124.
- GAUDETTE H.E., EADES J.R., GRIM R.E. (1964) - *The nature of illite*. Clays Clay Miner., 13, 33-48.
- LUCAS J. (1962) - *La trasformation des mineraux dans la sedimentation. Etude sur les argiles du Trias*. Mem. Serv. Carte Geol. (D'Alsace-Lorraine), 23.
- MORANDI N., POPPI L., GRASSI G. (1976) - *Semplice apparato riscaldante per la tecnica diffrattometrica di preparati orientati di argille*. Miner. Petrogr. Acta, 21, 145-148.
- PAQUET H., MILLOT G. (1972) - *Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products and soil of mediterranean climates*. Proc. 1972 Int. Clay Conf., Madrid, 255-261.
- PELLIZZER R., GUIDETTI G. (1959) - *Ricerche sulle argille scagliose della zona di San Clemente nella valle del Sillaro (Appennino Emiliano)*. Rend. Soc. Miner. Ital., 15, 191-213.
- REYNOLDS R.C., HOWER J. (1970) - *The nature of interlayering in Mixed-layer illite-montmorillonite*. Clays and Clay Miner., 18, 25-36.
- SARKISYAN S.G., KOTELNIKOV D.D. (1972) - *Genesis and termodinamyc stability of dioctahedral and trioctahedral mixed layer minerals in sedimentary rocks*. Proc. 1972 Int. Clay Conf., Madrid, 343-352.
- TOREZ J. (1976) - *Pratical identification of clay minerals*. Le Lotte, Belgio.
- JONAS E.C. (1975) - *Crystal chemistry of diagenesis in 2:1 clay minerals*. Proc. 1975 Int. Clay Conf., Mexico City, 3-13.
- WEAVER C.E. (1959) - *The clay petrology of sediments*. Clays and Clay Miner., 6, 154-187.
- WENTHWORTH S.A. (1970) - *Illite*. Clay Sci., 3, 140-155.