

GIUSEPPE SCHIAVINATO

RICERCHE MINERALOGICHE SUI DEPOSITI ARGILLOSI DEI COLLI VICENTINI

In seguito al fortunato impiego nell'industria dei refrattari di una roccia argillosa dalle caratteristiche non comuni, proveniente dalla zona di Sovizzo ad W di Vicenza, ha avuto inizio, nell'ultimo biennio, una nuova ed intensa attività di ricerca e di estrazione di analoghi materiali sulle pendici del Monte di Sovizzo, di Montemezzo e di Monteviale, estreme propaggini orientali dei Monti Lessini, immediatamente a N della strada statale Vicenza-Verona.

Già il Prof. C. Ficaì si sta occupando in particolare delle caratteristiche tecnologiche di uno dei prodotti estratti dalla cava del Sig. G. Gozzi (ad W di Sovizzo), dopo averne eseguito un breve studio chimico-mineralogico [4].

In questi ultimi mesi il Prof. A. Bianchi, per incarico ricevuto, ha avuto occasione di visitare, oltre a queste cave, anche altri analoghi giacimenti della stessa regione che hanno fornito una serie di campioni il cui esame, gentilmente affidatomi dallo stesso Prof. Bianchi, ha rivelato una eterogeneità di facies e di comportamento chimico-fisico tale da consigliarne un più vasto e più profondo studio chimico, mineralogico e genetico. A tale scopo ho ritenuto necessario affettuare direttamente la visita a tutti i depositi finora noti in quella zona, non solo per completare la raccolta dei tipi fondamentali ma anche per rilevare sul terreno gli indispensabili elementi di carattere geologico-petrografico.

Riservandomi di completare in un successivo lavoro la illustrazione dei singoli giacimenti e l'esame del loro problema genetico, mi propongo di illustrarne, nella presente nota, le caratteristiche mineralogiche derivanti dalla natura e variabilità dei costituenti siallitici presenti, sulla base di moderni mezzi di indagine di cui dispone l'Istituto mineralogico di Padova.

Le caratteristiche formazioni argillose dei Colli Vicentini finora esplorate fanno parte della serie sedimentaria cenozoica e sono generalmente comprese fra un letto di calcari oligocenici ed un tetto di calcari grossolani o di calcari arenacei, miocenici. Non di

rado esse appaiono come prodotti di riempimento di lenti, sacche, o doline che interessano gli strati oligocenici, e nelle quali sono spesso ricoperte da banchi di sabbie silicee (saldame, terre da fonderia). La potenza dei letti argillosi varia da qualche metro ad alcune decine di metri; il loro colore è generalmente grigio-chiaro, o grigio-azzurro, mentre verso il tetto o nelle parti periferiche dei giacimenti la tinta diviene rosea o addirittura rossa intensa o violacea con frequente distribuzione a chiazze. Fatta eccezione per le zone affioranti in superficie, dove strati di lieve entità sono imbevuti di acqua e presentano una certa plasticità, le argille in parola sono compatte, spesso fratturate da disturbi tettonici, con evidenti piani di scorrimento a superficie speculare, e veli di oca limonitica negli interstizi. Sono untuose al tatto e fortemente allappanti. Immerse in acqua si sgretolano rapidamente e spontaneamente risolvendosi in minuti frammenti angolosi che non hanno tendenza a dare sospensioni colloidali nemmeno in presenza di sostanze disperdenti e dopo prolungate agitazioni meccaniche. Uno solo dei campioni esaminati, quello proveniente dalla ricerca di casa Dalla Vecchia di Montemezzo, si scosta in modo sensibile da questo comportamento: per immersione in acqua si spappola parzialmente originando una sospensione di particelle finissime mentre al fondo del recipiente rimangono, in quantità prevalente, minute schegge angolose che non hanno tendenza a sgretolarsi ulteriormente.

La compattezza dei materiali e la loro relativa passività verso i liquidi hanno permesso di determinare, mediante rapida immersione di frammenti in miscele di bromoformio e benzolo, il valore approssimativo della densità che è risultata compresa fra 2,25 e 2,30. I valori massimi furono riscontrati nelle argille altamente alluminose di Sovizzo Monte.

Una decina di campioni scelti come più tipici fra i numerosissimi raccolti nei vari giacimenti delle località sopra citate, sono stati sottoposti, nelle stesse condizioni sperimentali, ad analisi chimica, ottica, roentgenografica e termica-differenziale.

I vari luoghi di provenienza e gli eventuali caratteri macroscopici particolari di questi campioni sono qui di seguito precisati.

Campioni n.º 1 ed 1a - Giacimento presso la strada in località colle Gramegnini, circa 1 km. a S di Monteviale (permesso di ricerca geom. Rovere e Perin). Il campione 1 è grigio-scuro

quasi plumbeo e corrisponde allo strato utile della potenza di 2-4 m nella parte più bassa del giacimento; il campione 1 a è grigio molto chiaro con rare venature ocracee e rappresenta il tipo medio dei banchi soprastanti al precedente ed aventi una potenza complessiva di 4-5 metri.

Campione n.° 2 - Montemezzo, a N di Sovizzo, ricerca presso Case Dalla Vecchia. Argilla grigio-chiara, con numerosissime superfici di frattura ricoperte da patine speculari rosee o violacee.

Campione n.° 3 - Meledo alto, ad W di Grancona, nei Monti Berici occidentali. Argilla grigia chiara omogenea.

Campioni n.° 4 e 4a - Grande cava sulla strada, 100 m, a nord della chiesa di Sovizzo Monte (Concessioni Vaccaro, Galvanin, Olivieri). Il tipo n.° 4 è grigio-chiaro, compatto, l'altro grigio-azzurro con screziature biancastre. Lungo la galleria del giacimento superiore è ben visibile il passaggio brusco fra i due tipi in corrispondenza di una superficie di scorrimento suborizzontale interrotta di tanto in tanto da faglie a debole rigetto (pochi decimeri) con componente verticale.

Campioni n.° 5 e 5c - Provengono tutti dalla grande trincea aperta presso Casa Censi, 500 m. circa a S della chiesa di Sovizzo Monte, nella concessione del Sig. Gozzi. Il campione n.° 5 è grigio-chiaro, compatto, a frattura concoide, e costituisce il tipo prevalente e commercialmente più apprezzato del giacimento. È spesso intersecato da sottilissimi veli giallo-bruni ocracei che seguono superfici di frattura. Questo tipo corrisponde a quello preso in esame da C. Ficai nel già citato lavoro. Il campione 5c è costituito da una argilla rosso-violacea che si rinviene in alcune parti marginali del giacimento o nelle vicinanze di esso.

Campione n.° 6 - Proviene da un esteso banco di argilla rossa, compatta, untuosa al tatto, sottostante ai calcari grossolani miocenici ed affiorante a NW di S. Urbano sotto q. 309 (versante nord-occidentale di M. Costi).

Come appare dal precedente elenco, oltre alle argille grigie delle colline ad occidente di Vicenza, ho creduto opportuno prendere in considerazione nel presente lavoro anche un campione (n.° 3) di

aspetto e proprietà molto simili, proveniente da Meledo alto, località situata qualche decina di km. più a Sud, al margine occidentale dei Monti Berici; ed ho altresì ritenuto utile estendere le ricerche alle caratteristiche "terre rosse", (camp. n.° 5c e 6) che spesso accompagnano le argille grigie nelle parti marginali dei giacimenti o costituiscono da sole, in analoghe condizioni di giacitura, estese formazioni le quali, pur non offrendo per ora particolare interesse pratico, non possono essere trascurate in uno studio che si prefigga di chiarire la natura e l'origine dei depositi argillosi in questione.

Composizione chimica.

Prima di iniziare le singole ricerche, i campioni, ridotti in polvere, furono asciugati all'aria per oltre un mese, quindi mantenuti in essiccatore a cloruro di calcio per dieci giorni.

TABELLA I

Composizione chimica di alcune argille dei Colli Vicentini

	1	1a	2	3	4	4a	5	5c	6
SiO ₂	42.25	41.75	40.08	40.04	31.58	32.80	30.61	35.32	29.18
TiO ₂	4.60	4.79	8.20	7.98	3.35	3.78	4.78	5.46	7.60
Al ₂ O ₃	35.15	34.98	31.67	32.58	42.46	40.25	43.73	30.79	28.89
Cr ₂ O ₃	0.02	0.02	0.03	0.06	0.04	0.05	0.05	0.06	0.10
Fe ₂ O ₃	1.13	1.68	1.84	2.44	0.96	1.58	0.76	11.38	19.15
FeO	0.58	0.52	0.37	0.49	0.49	0.90	0.41	0.39	0.25
MnO	0.03	0.04	0.02	0.09	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
MgO	0.38	0.35	1.06	0.55	0.25	0.08	0.15	0.30	0.56
CaO	1.15	0.91	1.32	0.88	0.40	0.29	0.29	1.24	1.08
Na ₂ O	0.15	0.12	0.14	0.17	0.15	0.20	0.28	0.10	0.13
K ₂ O	0.15	0.10	0.17	0.09	0.11	0.12	0.13	0.08	0.10
H ₂ O+	13.61	13.92	13.80	13.72	19.16	18.96	18.34	13.76	11.46
H ₂ O-	1.03	0.97	1.60	1.10	0.94	0.95	0.90	1.48	1.44
	100.23	100.15	100.30	100.19	99.91	99.98	100.45	100.37	99.96
H ₂ O riassorb.	1.44	1.30	0.81	1.95	0.90	0.86	0.36	1.47	1.82

I risultati delle determinazioni chimico-analitiche sono raccolti nella Tabella I a pag. 170. Nell'ultima riga figura la percentuale di acqua riassorbita dopo estrazione dall'essicatore, per prolungata esposizione all'aria; come di consueto, la perdita in peso per riscaldamento fu determinata a 110° (H_2O-) e mediante prolungato arroventamento (H_2O+).

Un primo sommario esame dei dati della Tabella I pone in rilievo la quasi perfetta identità di composizione fra i campioni 1 ed 1a, macroscopicamente dissimili, del giacimento di Monteviale. Entrambi risultano notevolmente più ricchi di silice che di allumina. Composizioni poco diverse da queste e molto rassomiglianti fra loro hanno le argille 2 e 3 provenienti da località piuttosto lontane; degno di particolare rilievo è il tenore molto elevato di TiO_2 presente in questi due campioni. Una brusca variazione nei dati chimico-analitici si nota invece nei campioni 4 e 4a, sostanzialmente analoghi fra loro, del giacimento di Sovizzo Monte: ad un notevole aumento nel tenore di allumina (che diviene prevalente) e di acqua, fa riscontro una forte diminuzione nel contenuto di silice. Caratteri analoghi si rilevano anche nella argilla della cava Gozzi la cui analisi (n.° 5) concorda sostanzialmente con quelle eseguite da C. Ficai⁽¹⁾. Rimangono infine le argille rosse della stessa cava Gozzi (n.° 5c) e di S. Urbano (n.° 6) nelle quali il carattere peculiare è dato dalla presenza di elevate percentuali di Fe_2O_3 .

L'interpretazione dei dati analitici ed il calcolo della composizione mineralogica dei singoli campioni sarà fatto in seguito tenendo conto delle indicazioni fornite dalle indagini microscopiche, roentgenografiche e termico-differenziali.

Ricerche microscopiche.

Le numerosissime osservazioni microscopiche effettuate su preparati di polveri immerse in liquidi di vario indice hanno dato risultati scarsamente conclusivi, a causa della estrema finezza degli aggregati. Anche le polveri più fini osservate al massimo ingradimento consentito dal microscopio appaiono costituite da grumi giallo-bruni

(1) Argilla di Sovizzo Monte (Cava Gozzi) analizzata da C. Ficai Campione n.° 1: SiO_2 29,85, TiO_2 4,12, Al_2O_3 44,76, Fe_2O_3 0,75, FeO 0,43, MgO tr., CaO 0,03, alcali tr., H_2O 19,60. Campione n.° 2: SiO_2 30,68, TiO_2 5,10, Al_2O_3 43,67, Fe_2O_3 0,71, FeO 0,40, MgO tr., CaO 0,05, alcali tr., H_2O 18,88.

microcristallini o criptocristallini a debole birifrangenza inglobanti un gran numero di minuti granuli opachi o di prismetti di color rosso intenso ad indice di rifrazione e birifrangenza molto alti. Questi caratteri ed i dati delle analisi chimiche permettono di identificare queste inclusioni come *rutilo* e, subordinatamente *ilmenite*. La loro abbondanza nei preparati è infatti proporzionale al contenuto percentuale di TiO_2 nel corrispondente campione.

Come liquidi per l'immersione furono usate miscele di essenza di anice ed α monobromonaftalina. Con le incertezze dovute alle possibili interazioni fra liquido e sostanze immerse (non rilevanti secondo qualche autore [2, 14] data la natura dei liquidi usati) furono determinati per i grumi di minerali siallitici indici lievemente superiori o uguali a 1,565, valore che può essere assunto come medio per gli indici della *caolinite*. In qualche preparato furono notate rare scagliette limpide prive o quasi di birifrangenza con indice $\sim 1,55$; per quanto non sufficienti, tali caratteri possono far ritenere probabile la presenza, in quantità subordinata, di *halloysite*. Tracce di *corindone* furono riscontrate nelle argille di Monteviale ed in quelle di Sovizzo Monte. In quest'ultime non è stato possibile rilevare con la sola indagine microscopica la presenza di idrargillite (*gibbsite*), accertata in misura piuttosto rilevante (oltre 30%) con altri metodi di ricerca.

Ricerche roentgenografiche.

I campioni di cui si è trattato nelle pagine precedenti sono stati sottoposti ad esame roentgenografico con spettrogrammi di polvere usando una camera del diametro di 76,4 mm. e la radiazione K_α (filtro di Ni) del rame. In condizioni sperimentali analoghe è stato eseguito lo spettrogramma della *caolinite* di Zettlitz, usata pure come termine di confronto per l'analisi termica differenziale.

I fotogrammi dei campioni più rappresentativi sono riprodotti nella allegata Tavola XII. Dai valori 2θ , letti e corretti come d'uso, discendono i dati raccolti nella Tabella II.

Tutte le righe caratteristiche della *caolinite* si ritrovano, in posizione ed intensità corrispondenti, nei fotogrammi esaminati. Ad esse si aggiungono, nei campioni 4 e 5, e con particolare evidenza nel secondo, alcune righe caratteristiche della idrargillite, contrassegnate con un asterisco.

La presenza del *rutilo* che l'esame microscopico e l'analisi

chimica accertano talora in quantità rilevante (fino al 8% in peso), non è in alcun modo svelata dai nostri fotogrammi di polvere; e ciò sia per la natura del minerale che dà righe sottili e poco intense, sia perchè la sua riga dominante, che avrebbe le maggiori probabilità di comparire, e corrisponde $d_{hkl} = 1,68$, si sovrappone esattamente ad una riga forte e larga della caolinite.

TABELLA II

Caolinite di Zettlitz	Camp. 1 Argilla di Monteviale	Camp. 2 Argilla di Montemezzo	Camp. 4 Argilla di Sovizzo Monte	Camp. 5 Argilla di Sovizzo Monte (cava Gozzi)
d_{hkl} I	d_{hkl} I	d_{hkl} I	d_{hkl} I	d_{hkl} I
7.15 f	7.21 f	7.27 f	7.16 f	7.16 f
—	—	—	4.85* m	4.88* m
4.36 ff	4.46 ff	4.44 f	4.43 ff	4.45 ff
3.60 f	3.57 f	3.58 f	3.58 f	3.59 f
3.39 d	—	—	3.44 dd	3.41 d
2.56 f	2.53 f	2.57 m	2.52 f	2.54 f
2.33 f	2.35 f	2.35 f	2.34 f	2.36 f
—	—	—	—	2.17* dd
—	—	—	—	2.05* d
1.99 d	1.97 dd	2.00 dd	1.99 d	1.99 d
—	1.90 dd	1.91 d	1.90 dd	1.91 dd
—	—	—	1.80* dd	1.80* d
—	—	—	—	1.74* d
1.67 f	1.66 f	1.68 m	1.68 f	1.68 f
1.48 f	1.49 f	1.49 m	1.49 f	1.49 f
—	—	—	1.45 d	1.45 d
1.34 dd	1.36 dd	—	—	1.36 dd
1.28 dd	1.28 dd	1.29 dd	1.28 dd	1.29 dd
1.24 d	1.23 d	1.24 dd	1.24 d	1.23 dd

Scala delle intensità apprezzate a vista: ff, f, fm, m, d, dd.

Quanto alla possibilità di accertare nel nostro caso a mezzo dei fotogrammi di polvere, la presenza di quantità subordinate di altri minerali siallitici associati alla caolinite, è opportuno rilevare quanto segue: halloysite e metahalloysite danno come è noto fotogrammi nei quali compaiono righe identiche a quelle della caolinite, benchè in minor numero; fa eccezione quella più interna che nella caolinite corrisponde a $d_{hkl} = 7,16 \text{ \AA}$, nella metahalloysite a $7,46 \text{ \AA}$ e nella halloysite a $10,1 \text{ \AA}$ [2, 15].

Questa riga, cui in pratica è affidata nel nostro caso la distinzione in parola, nelle camere di media grandezza e con anticatodo di Cu cade entro l'alone prodotto dal fascio primario di raggi X ed è perciò ben visibile, in special modo per la halloysite, solo quando raggiunga una notevole intensità. Tale circostanza, e l'estrema finezza degli aggregati argillosi in esame, la quale rende larghe e sfumate anche le righe dei componenti fondamentali, sono elementi quanto mai sfavorevoli al dosaggio di miscele caolinico-halloysitiche caratterizzate da una netta prevalenza del primo minerale. Considerazioni in parte analoghe possono farsi per la montmorillonite.

Analisi termica differenziale.

L'analisi termica differenziale fu eseguita con l'impianto messo in funzione recentemente nell'Istituto Mineralogico dell'Università di Padova. Esso consta di un forno cilindrico ad elevato isolamento e scorrevole in senso verticale mediante pulegge, e di una speciale apparecchiatura per la termoregolazione e l'autoregistrazione.

La regolazione del riscaldamento del forno viene effettuata automaticamente mediante un apparecchio di controllo a programma costituito da un registratore tipo "Micromax", della Leeds Northrup, collegato ad un gruppo deoscillatore 10769-G M. E. G. della stessa Casa ed ai dispositivi che determinano la velocità del riscaldamento e la durata di eventuali stasi. Quest'ultimi permettono di raggiungere una determinata temperatura fra 0° e 1200° con un incremento costante di gradi per minuto, e di mantenere il campione a qualsiasi temperatura entro l'intervallo citato, per il tempo desiderato.

La termocoppia differenziale è collegata ad un registratore automatico tipo "Speedomax", della Leeds e Northrup, apparecchio potenziometrico elettronico ad alta sensibilità, la cui scala, a zero centrale, presenta nei due sensi una escursione massima di

1,5 millivolts. Oltre alla curva differenziale, tale apparecchio registra pure la temperatura del blocco portacampioni mediante una termocoppia chromel-alumel il cui giunto viene disposto a pochi mm. dalla sostanza in esame.

Il blocco portacampioni è sostenuto da un cilindro verticale di materiale refrattario attraverso il quale passano le termocoppie per lo speedomax; esso è costituito da un cilindro di nichel puro del diametro di 45 mm. ed alto 26 mm., con un foro al centro, cieco verso l'alto, per la termocoppia della registrazione della temperatura, ed altri due, simmetrici rispetto all'asse del forno, nei quali giungono i terminali della termocoppia differenziale; essi danno verso l'alto in cavità maggiori (diam. 8 mm., altezza 13 mm.) contenenti rispettivamente la sostanza inerte (allumina purissima calcinata) e la sostanza in esame. Il blocco portacampioni è ricoperto da un dischetto di nichel dello spessore di 8 mm., ed è protetto dalla irradiazione diretta delle resistenze del forno mediante un cilindro di materiale refrattario chiuso a cupola verso l'alto ed avente un diametro interno di 55 mm..

La taratura ed il periodico controllo delle termocoppie collegate al registratore "speedomax" vengono fatte sfruttando il punto di trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \beta$ del quarzo [3].

Allo scopo di rendere fra loro paragonabili e suscettibili di considerazioni semiquantitative le curve di analisi termica differenziale relative ai materiali argillosi cui si riferisce il presente lavoro, ho adottato per tutte queste esperienze una velocità di riscaldamento di 10° al minuto e, nell'intento di eliminare, per quanto possibile, l'influenza della grossezza della polvere, tutti i campioni furono passati al setaccio 200 Tyler (diam. 0,07 mm). I quantitativi di sostanza usati oscillano fra 0,7 e 0,8 gr..

L'esame delle numerose curve di analisi termica differenziale eseguite, e delle quali riporto nella tavola della fig. 1 le più espresse, rivela la presenza costante di un forte flesso endotermico a temperature comprese fra 600° o 615°, e di un acuto picco esotermico fra 935° e 960°.

Trascurando per il momento altre inflessioni endotermiche rilevabili a varie temperature in alcune curve, e sulle quali sarà fatta parola in seguito, sembra non doversi nutrire dubbio che i due flessi di cui si è detto siano da attribuirsi ad un minerale di tipo caolinico.

È noto infatti dalle esperienze di numerosi ricercatori [1, 5, 6, 8, 9, 11] come la decomposizione del reticolo cristallino con formazione di silice amorfa ed allumina si abbia nei minerali caolinici a temperature prossime ai 700° per i termini più stabili (dickite e nacrite), verso i 620° fra la caolinite, e fra 550° e 600° per la halloysite che ha struttura reticolare meno stabile. L'acuto picco esotermico ad alta temperatura, causato dalla ricristallizzazione della allumina amorfa in allumina γ , è comune ai minerali di tipo caolinico ed è stato trovato da vari autori nell'intervallo compreso fra 900° e 1050°. Con apparecchiature di regolazione e di registrazione analoghe a quelle da me usate per ottenere la curve della fig. 1, ma con forno e blocco portacampioni aventi caratteristiche alquanto diverse, e con velocità di riscaldamento più elevata (12° al minuto), Kerr e Kulp [11] hanno trovato che la reazione suddetta avviene di norma verso i 980°. Tale valore non è mai stato raggiunto durante le esperienze relative alla presente nota nemmeno con la caolinite lavata di Zettlitz (v. prima curva della fig. 1) periodicamente usata come materiale di confronto e di controllo durante la taratura dell'apparecchio e dopo ogni sostituzione delle termocoppie (1).

Le variazioni di forma, più o meno acuta, del flesso endotermico di vari campioni sono attribuibili a differenze di grossezza dei granuli cristallini costituenti l'aggregato ed al calore specifico del campione. Giova ricordare a tale riguardo che agli effetti di applicazioni quantitative si ammette una proporzionalità fra la percentuale del materiale reagente in un dato peso del campione e l'area delimitata fra la linea dell'inflessione e la linea - base.

Il fatto che, a paragone delle curve riportate da altri Autori per i minerali del gruppo del caolino i flessi delle argille considerate nel presente studio siano in generale piuttosto depressi ed allargati, sembra imputabile, oltre che alla moderata velocità di riscaldamento, anche alla finezza degli aggregati cristallini (confermata dalle osservazioni microscopiche) la quale, con verosimiglianza, sarebbe responsabile anche dello spostamento verso temperature relativamente basse del picco esotermico. Tali fenomeni sono

(1) Valori molto prossimi a 980° furono invece da noi ottenuti con altri materiali, ad esempio con campioni di argilla caolinico-halloysitica di Djebel Debar e di caolinita della Cornovaglia e della Sardegna.

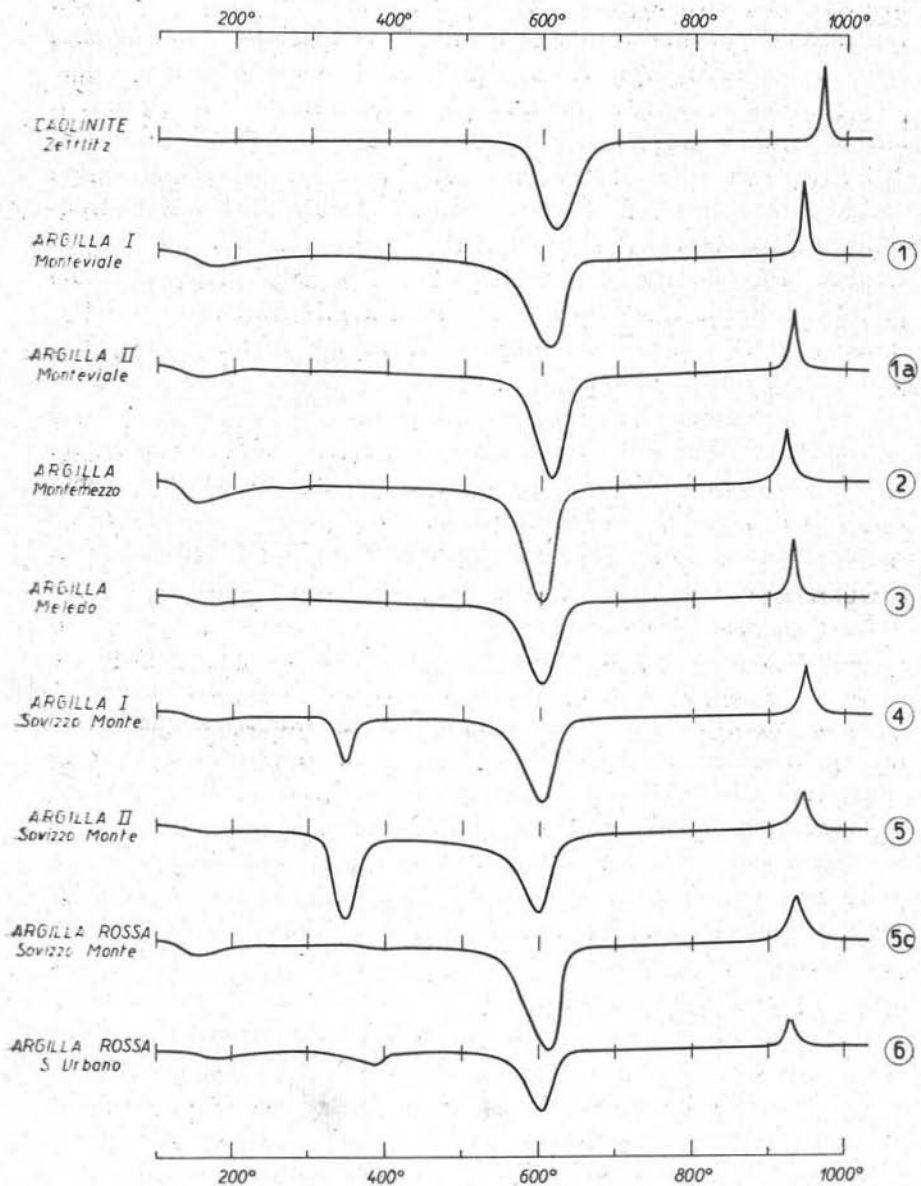


Fig. 1 — Curve di analisi termica differenziale (da 100° a 1050°) di alcune argille dei Colli Vicentini. I numeri a destra sono gli stessi che contraddistinguono i campioni descritti nel testo, nelle Tabelle I, II e III e nella spiegazione della tavola dei roentgenfotogrammi di polvere.

del resto descritti dagli autori sopra menzionati ([11] pag. 401) per le frazioni più fini, ottenute mediante levigazione, della classica caolinite della Georgia il cui tipo normale viene usualmente impiegato come materiale standard per la calibrazione di impianti di analisi termica differenziale.

Frequente, per quanto diversamente accentuata nelle argille considerate, è una inflessione endotermica molto depressa fra 100° e 200° . Essa richiama il caratteristico comportamento, alla analisi termica differenziale, delle halloysiti nelle quali corrisponde alla perdita di acqua igroscopica assorbita fra gli strati reticolari paralleli a (001) a causa del relativo disordine esistente in questa parte dell'edificio cristallino.

L'attribuzione delle inflessioni in parola alla natura halloysitica del materiale non trova tuttavia piena conferma nel più importante uncino endotermico la cui posizione è in maggior accordo con quella caratteristica per la caolinite; va ricordato però come alcuni ricercatori (v. ad es. [5] e [1]) sostengano che non esiste differenza di comportamento fra caolinite ed halloysite nella perdita dell'acqua di costituzione. Il massimo dell'uncino endotermico principale di alcune halloysiti tipiche esaminate da Caillère ([1] pag. 31) si trova ad esempio a temperature nettamente superiori ai 600° , e secondo questo autore, in mancanza di sicure differenze qualitative fra caolinite ed halloysite, l'esistenza simultanea di due uncini endotermici ben sviluppati a 150° ed intorno ai 600° sarebbe l'unico indice della natura halloysitica del materiale.

Anche la presenza di limitati quantitativi di montmorillonite potrebbe almeno in parte essere la causa della inflessione iniziale; ma tale ipotesi sembra giustificata solo per l'argilla di Montemezzo per la quale indicazioni positive in tal senso sono offerte anche dal comportamento all'immersione in acqua e dall'analisi chimica. La curva corrispondente (N.° 2) presenta infatti una seconda lievissima inflessione verso i 260° , pur non lasciando poi scorgere, a temperature più alte, altre deviazioni endotermiche ed esotermiche caratteristiche della montmorillonite, le quali tuttavia potrebbero essere mascherate dai maggiori picchi del componente principale di questa argilla, la caolinite.

Un'ultima causa dell'effetto endotermico iniziale potrebbe essere la presenza di allofanite, allumosilicato amorfo di formula $xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot 2HO_2$, che all'analisi termica differenziale fornisce

due inflessioni caratteristiche: una endotermica da 100° a 250° l'altra esotermica oltre 900° identica a quella della caolinite e della halloysite.

Il netto picco endotermico con massimo a 340° nelle curve N.° 4 e 5 relative ai campioni dei due giacimenti di Sovizzo Monte, presenta le caratteristiche di posizione e di forma proprie alla idrargillite (gibbsite) per le quali si trovano nella letteratura specializzata valori compresi fra 330° e 350°.

Alla disidratazione della goethite va invece attribuita [10] la lievissima inflessione con massimo verso i 400° nella curva 5c come pure quella, più accentuata, nella curva 6 delle argille rosse di S. Urbano.

L'eventuale presenza di diasporo nelle argille in questione non è accertabile mediante la sola analisi termica differenziale dato che l'inflessione endotermica corrispondente alla disidratazione di questo monoidrato di alluminio si produce intorno ai 600° contemporaneamente a quella della caolinite.

Composizione mineralogica.

Sulla scorta delle indicazioni fornite dai vari metodi di ricerca cui si è fatto ricorso per lo studio delle argille del Vicentino, è ora possibile trarre delle fondate considerazioni generali sulla loro composizione mineralogica.

Analisi termica differenziale, esame microscopico e ricerche roentgenografiche indicano come componente fondamentale comune la *caolinite*, mentre i primi due metodi di indagine denunciano come molto probabile la presenza in alcuni campioni di quantità subordinate di *halloysite*, ed in uno soltanto (N.° 2) di *montmorillonite* lasciando inoltre aperta la possibilità per l'*allofanite*. Chiaramente riconoscibile nei roentgenfotogrammi di polvere e nelle curve di analisi termica differenziale delle sole argille di Sovizzo Monte (Camp. 4 e 5) è l'*idrargillite*. Evidente pure è l'indicazione dell'analisi termica per la *goethite* nelle argille rosse (Camp. 5c e 6). Al solo microscopio è invece affidato l'accertamento della presenza di accessori anche molto diffusi con il *rutilo* o molto rari come *ilmenite* e *corindone*.

Tenendo conto di questi elementi di fatto è possibile calcolare dai dati delle analisi chimiche riportati nella tabella I, le probabili composizioni mineralogiche (v. tabella III) dei singoli campioni.

Nell'effettuare questi calcoli i piccoli quantitativi di Fe_2O_3 e Cr_2O_3 delle argille chiare sono stati riuniti all'ullumina; mentre CaO , MgO ed alcali, la cui somma è di norma inferiore al 2% in peso, non sono stati presi in considerazione. Essi potrebbero ad ogni modo far pensare a tracce di beidellite magnesifera e di illite o a limitate sostituzioni isomorfogene nei costituenti mineralogici fondamentali, oppure a semplici prodotti di adsorbimento.

TABELLA III

Composizione mineralogica (% mol.) di alcune argille dei Colli Vicentini.

	Monte- viale	Monte- mezzo	Meledo	Sovizzo Monte (presso Iachies)	Sovizzo Monte (Gozzi)	Sovizzo Monte (Gozzi)	S. Ur- bano
	1+1 a	2	3	4+4 a	5	5 c	6
Caolinite	83.0	72.2	79.1	54.0	62.4	66.5	73.2
Halloysite	11.9	10.2	11.9	14.8	—	19.0	—
Montmorillonite	—	10.2	—	—	—	—	—
Idrargillite	—	—	1.2	27.6	33.5	—	—
Diasporo	—	—	—	—	—	1.0	4.5
Goethite	—	—	—	—	—	7.8	14.6
Rutilo	2.7	5.0	4.8	1.7	2.8	3.5	5.5
Ilmenite	0.8	0.3	0.8	1.0	0.4	0.6	0.2
Corindone	0.4	—	—	—	—	—	—
Residuo CaO, MgO, alcali	1.2	2.1	2.2	0.9	0.9	1.6	2.0
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

I due tipi di argille grigio-azzurra e biancastra del giacimento di Monteviale, si sono rivelati, ai vari metodi di indagine, sostanzialmente identici; unico carattere distintivo, responsabile della diversa tinta, potrebbe essere una certa differenza nelle dimensioni dei microcristalli alla quale sarebbe pure imputabile la maggiore

o minore acutezza dei flessi nelle curve di analisi termica differenziale (Camp. 1 e 1a).

Mentre in queste argille il rapporto molecolare $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ è esattamente uguale a quello richiesto dalle formule della caolinite e della halloysite, cioè 2:1, in quella di Montemezzo (Camp. 2) l'analisi chimica rivela un eccesso di SiO_2 ; ciò permette di calcolare un 10% di motmorillonite che sembra giustificare il comportamento, sotto certi aspetti singolare, di questo materiale al quale si è avuto occasione di accennare in precedenza, sia per quanto riguarda la curva d'analisi termica differenziale, sia per quanto si riferisce alla tendenza a dare sospensioni in acqua.

Un lievissimo eccesso di allumina, rispetto al rapporto suddetto, sembra preludere nell'argilla di Meledo (Camp. 3) a quella ben più decisa comparsa del componente idrargillitico accertata nelle argille di Sovizzo Monte con vari metodi e quantitativamente precisata dalla curva di analisi termica differenziale e dalla elaborazione dei dati chimico-analitici (v. Camp. 4 e 5 della tabella III).

Un piccolo eccesso di allumina monoidrata (diasporo), è presente invece nelle argille rosse assieme a notevoli quantitativi del corrispondente minerale di ferro (goethite). Le inflessioni relative a quest'ultimo minerale nelle curve di analisi termica differenziale dei campioni 5c e 6 danno indicazioni semiquantitative. Il flesso principale delle stesse curve non appare di ampiezza proporzionale alle alte percentuali di minerali siallitici di tipo caolinico che un semplice calcolo standard dei dati chimico-analitici porterebbe ad ammettere. Ciò fa sospettare la presenza di allofanite oppure di silice o allumo gel amorfo, specialmente nei potenti banchi di argilla rossa di S. Urbano.

Il calcolo della composizione mineralogica quantitativa delle argille dei Colli Vicentini prese in esame nella presente nota, è stato reso possibile dalla applicazione contemporanea di quattro diversi metodi di ricerca che, usati singolarmente, avrebbero potuto fornire soltanto indicazioni generiche o parziali.

A causa della estrema finezza della grana lo studio microscopico non permette di riconoscere con sicurezza il componente siallitico fondamentale, nè consente l'individuazione di minerali argillosi o allitici che altri metodi di indagine rivelano presenti in misura anche superiore al 30%; costituisce tuttavia l'unico mezzo

per giungere al riconoscimento della natura e distribuzione di componenti accessori aventi notevole importanza per le caratteristiche tecniche delle argille che li contengono.

L'analisi roentgenografica offre, sui costituenti mineralogici fondamentali indicazioni qualitativamente sicure ma quantitativamente imprecise; lascia inoltre dubbi sulla presenza di minerali meno abbondanti oppure aventi struttura cristallina molto simile a quella dei componenti fondamentali.

Molto utile per l'individuazione e determinazione semiquantitativa dei silicati e degli ossidi idrati è invece l'analisi termica differenziale la quale tuttavia dà adito ad incertezze nel caso di miscugli di minerali nei quali effetti endo o esotermici si producano contemporaneamente.

Solo una attenta valutazione del complesso di indicazioni positive o negative offerte dalle analisi microscopiche, roentgenografiche o termico-differenziali può guidare nella elaborazione dei dati chimico-analitici e permettere una rappresentazione qualitativa e quantitativamente orientata e corretta della composizione mineralogica di questi aggregati argillosi nei quali l'aspetto macroscopico o il comportamento nei riguardi di comuni saggi empirici speditivi non costituiscono criteri diagnostici degni di considerazione.

Padova - Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università e Centro Studi di Petrografia e Geologia del Cons. Naz. Ricerche - 1951.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CAILLÈRE S. - HENIN S., *Application de l'analyse thermique différentielle à l'étude des argiles des sols.* « Annales agronomiques » 17, 1947, 23-72.
- [2] CORRENS C. W. - MEHMEL M., *Ueber den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit.* « Zeitschr. Krist. » 94, 1936, p. 337-348.
- [3] FAUST G. T., *Thermal analysis of quartz and its use in calibration in thermal analysis studies.* « Amer. Mineral. » 33, 1948, p. 337-345.
- [4] FICAI C., *Identificazione e studio di un minerale argilloso italiano altamente refrattario costituito da un miscuglio di Gibbsite e Caolinite.* « L'industria della ceramica e silicati » 1950, n.º 9 p. 10-11.

- [5] GRIM R. E. - ROWLAND R. A., *Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials*. « Amer. Mineral. » 27, 1942, p. 746-760 e 801-818.
- [6] GRIM R. E., *Differential thermal curves of prepared mixtures of clay minerals*. « Amer. Mineral. » 32, 1947, p. 493-501.
- [7] GRIM R. E. - BRADLEY W. F., *Rehydration and dehydration of the clay minerals*. « Amer. Mineral. » 33, 1948, p. 50-60.
- [8] HIRNE G. - LAMY C., *Identification des argiles par l'analyse thermique différentielle*; « Bull. Soc. Fr. Céram. » n°. 10, 1950, p. 26-40.
- [9] KAUFFMANN A. J. - DON DILLING E., *Differential thermal curves of certain hydrous and anhydrous minerals, with a description of the apparatus used*. « Economic Geology », 45, 1950, p. 222-224.
- [10] KULP J. L. - TRITES A. F., *Differential thermal analysis of natural hydrous ferric oxides*. « Amer. Mineral. » 36, 1951, p. 23-44.
- [11] KERR P. F. - KULP J. L., *Multiple differential thermal analysis*. « Amer. Mineral. » 33, 1948, p. 387-419.
- [12] KULP J. L. - KERR P. F., *Improved differential thermal analysis apparatus*. « Amer. Mineral. » 34, 1949, p. 839-845.
- [13] MEHMEI M., *Ueber die Struktur von Halloysit und Metahalloysit*. « Zeitschr. Kristal. » 90, 1935, p. 35-43.
- [14] MEHMEI M., *Beitrag zur Frage des Wassergehaltes der Minerale Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit*. « Chem. d. Erde » 11, 1938, p. 1-16.
- [15] NAGELSCHMIDT G., *Röntgenographische Untersuchungen an Tonen*. « Zeitschr. f. Miner. » 87, (1934) p. 120.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA XII.

Spettri di polvere della caolinite di Zettlitz e di alcune argille dei Colli Vicentini (v. pag. 9 TABELLA II).

Radiaz. CuK_α (filtro Ni); raggio della camera 38,2 mm.

I fotogrammi sono riprodotti in grandezza pari a $2/3$ circa dell'originale

a — Caolinite di Zettlitz

b — Argilla di Monteviale. Campione 1.

c — » di Montemezzo. Camp. 2.

d — » di Sovizzo Monte (cava presso la Chiesa). Camp. 4.

e — » di Sovizzo Monte (cava Gozzi). Camp. 5.

