

R. PELLIZZER e G. GUIDETTI

SULLA PRESENZA E SULLA GENESI IDROTERMAL
DELLA CRISTOBALITE IN ALCUNE ARGILLE
DEL GIACIMENTO DI CAPALBIO (ORBETELLO) (*)

Riassunto. — Viene segnalata la presenza della cristobalite in alcune argille del giacimento idrotermale di Capalbio, in precedenza studiato da Andreatta con ricerche microscopiche e chimiche.

La cristobalite è stata riconosciuta nelle argille bianchissime che si trovano in lenti e noduli dispersi nelle argille bianche chiazze costituenti la massa principale e la parte più profonda del giacimento.

In base ai risultati di analisi roentgenografiche, termo-differenziali e di analisi dilatometriche e micrografico-elettroniche, viene precisata la composizione delle argille suddette che risultano essere bentoniti costituite essenzialmente da minerali montmorillonitici, caolinitici, cui si associa in quantità sensibile la cristobalite.

A conclusione vengono riferite alcune considerazioni sulla genesi e viene messa in evidenza, tenuto conto anche delle esperienze Wyart sulla cristallizzazione della silice in presenza di acqua sotto pressione e delle ricerche di Flörke, come sia possibile l'origine idrotermale della cristobalite ritenuta presente nelle bentoniti come prodotto piroclastico da apparati vulcanici.

Summary. — The presence of cristobalite is signalled in some clay of the hydrothermal deposit of Capalbio, previously studied by Andreatta by means of microscopic and chemical methods.

Cristobalite has been recognized in the very white clays which occur in lenses and nodules scattered in the spotted white clays of which the principal core and the deeper part of the deposit are composed.

From X-ray, D.T.A., dilatometric and electron-micrographic data, such clays appear to be classified as bentonites consisting essentially in montmorillonitic and kaolinitic minerals, with remarkable quantities of associated cristobalite.

It concludes by relating some considerations about the genesis and emphasizes, bearing in mind the experiences of Wyart on the crystallization of silica in the presence of water under pressure, and the studies Flörke, the possible hydrothermal origin of cristobalite, which is thought to be present in bentonites as a pyroclastic product.

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna. L'opera svolta dal Dott. Guidetti è di collaborazione alla parte sperimentale.

Premessa

Nel 1949 il Prof. Ciro Andreatta (1) in una memoria letta all'Accademia delle Scienze di Bologna comunicava i risultati delle sue ricerche sul giacimento di minerali argillosi di Capalbio, mettendo in evidenza una successione genetica per i diversi tipi di argille riconosciute, l'origine idrotermale delle medesime e l'età quaternaria del giacimento.

In particolare dalle suddette ricerche risulta che il giacimento di minerali argillosi ha la forma di una lente il cui spessore massimo è di 35-37 metri. Al letto del giacimento esiste un sottile strato di argilla micacea contenente illidromica (andreattite) cui sovrastano argille bianche, che costituiscono la massa principale, contenenti dispersi noduli e chiazze costituite da argille bianchissime e da roccia silicea; sopra le argille bianche chiazzate posa uno strato di argille bruno chiare contenenti grossi cristalli isolati o aggregati di cristalli di quarzo limpido e incolore.

L'opportunità di ulteriori ricerche sulle argille di Capalbio segnalataci dal Prof. Andreatta e l'invito rivoltoci a intraprenderle sugli stessi campioni da Lui a suo tempo utilizzati per le analisi microscopiche e chimiche, ci hanno indotto a indirizzare le ricerche stesse sui materiali più tipici ed interessanti del giacimento.

La presente nota si riferisce allo studio delle argille bianchissime sopra menzionate disperse in noduli e chiazze nella massa principale.

Analisi roengenografiche

Le analisi roentgenografiche sono state eseguite con l'apparecchiatura XRD5 della General Electric su campioni naturali e frazioni ottenute per sedimentazione. Le condizioni di regola adottate sono:

Raggi X: radiazione CuK filtrata su Ni; 40 KV- 18 mA;

Fenditure: 1° MR- MR- 0,2°;

Rate-meter: sensibilità 1000 c/sec. a fondo scala; costante di tempo 2;

Velocità del goniometro: 2° al minuto.

Dall'esame dei dati relativi alle analisi roentgenografiche risultano come componenti principali della parte argillosa minerali tipo montmorillonite con interferenza a 14,7 Å e tipo caolinite con interferenza a 7 Å, cui si associa una sensibile quantità di cristobalite.

In particolare dagli spettrogrammi si rilevano serie di diffrazioni che corrispondono bene a quelle dei minerali suddetti, salvo allargamenti per alcune interferenze dovuti alla « sovrapposizione » degli effetti di diffrazioni distinte. Così si ha una serie allargata da 4,44 Å a 4,17 Å, ove comunque sono rilevabili le singole diffrazioni, per effetto delle interferenze della montmorillonite e della caolinite, nonché di una interferenza riferibile alla (200) della tridimite come verrà precisato in seguito. Analogamente nella zona corrispondente all'intervallo 2,55 Å — 2,35 Å ove agli effetti della montmorillonite e della caolinite si aggiunge quello della cristobalite corrispondente a $d = 2,48$ Å.

Va ancora segnalato come l'interferenza basale dei minerali a reticolo espansibile si allarghi da 14,7 a 15,1 Å, allargamento che si rileva anche nell'interferenza spostata, dopo trattamento con glicol-etilene, a 16,45-17 Å.

Nella figura 1 sono riportati spettrogrammi di campioni naturali (C_1) e di loro frazioni (C_2) corrispondenti alla porzione rimasta in sospensione dopo 20 giorni di sedimentazione in cilindri di cm. 6 di diametro e cm. 30 di altezza. Dall'esame degli stessi si può rilevare, in base alla variazione dell'ampiezza dei picchi corrispondenti alle interferenze della cristobalite, come quest'ultima aumenti nelle porzioni prelevate dopo 20 giorni di sedimentazione. Questo arricchimento dipende evidentemente dalla sensibile differenza di peso specifico (circa 0,3) fra cristobalite e minerali argillosi. Si sono così potute più chiaramente rilevare le diffrazioni corrispondenti a $d = 4,04$ Å, $d = 3,13$ Å, $d = 2,85$ Å, $d = 2,48$ Å, $d = 2,02$ Å, $d = 1,93$ Å, $d = 1,87$ Å, $d = 1,61$ Å, $d = 1,495$ Å, $d = 1,43$ Å che sono caratteristiche della cristobalite α .

Esiste inoltre una diffrazione corrispondente a $d = 4,26$ Å che non appartiene alla cristobalite. Tale effetto è stato osservato anche da altri ricercatori negli spettri di diffrazione di opale, bentonite, vetri devetrificati contenenti cristobalite. Da alcuni è stato interpretato come sdoppiamento della (111), Flörke (5) invece lo interpreta come dovuto alla (002) della tridimite e mette in evidenza come tale effetto sia presente negli spettrogrammi di cristobalite con disordine reticolare. Sostiene inoltre che in questi casi la tridimite non è presente in cristalli distinti ma bensì nello stesso reticolo della cristobalite e ciò è possibile per il disordine di quest'ultimo.

Nel nostro caso però la serie di diffrazioni riconosciute e la mancanza di effetti diffusi non denuncerebbe un disordine reticolare, per

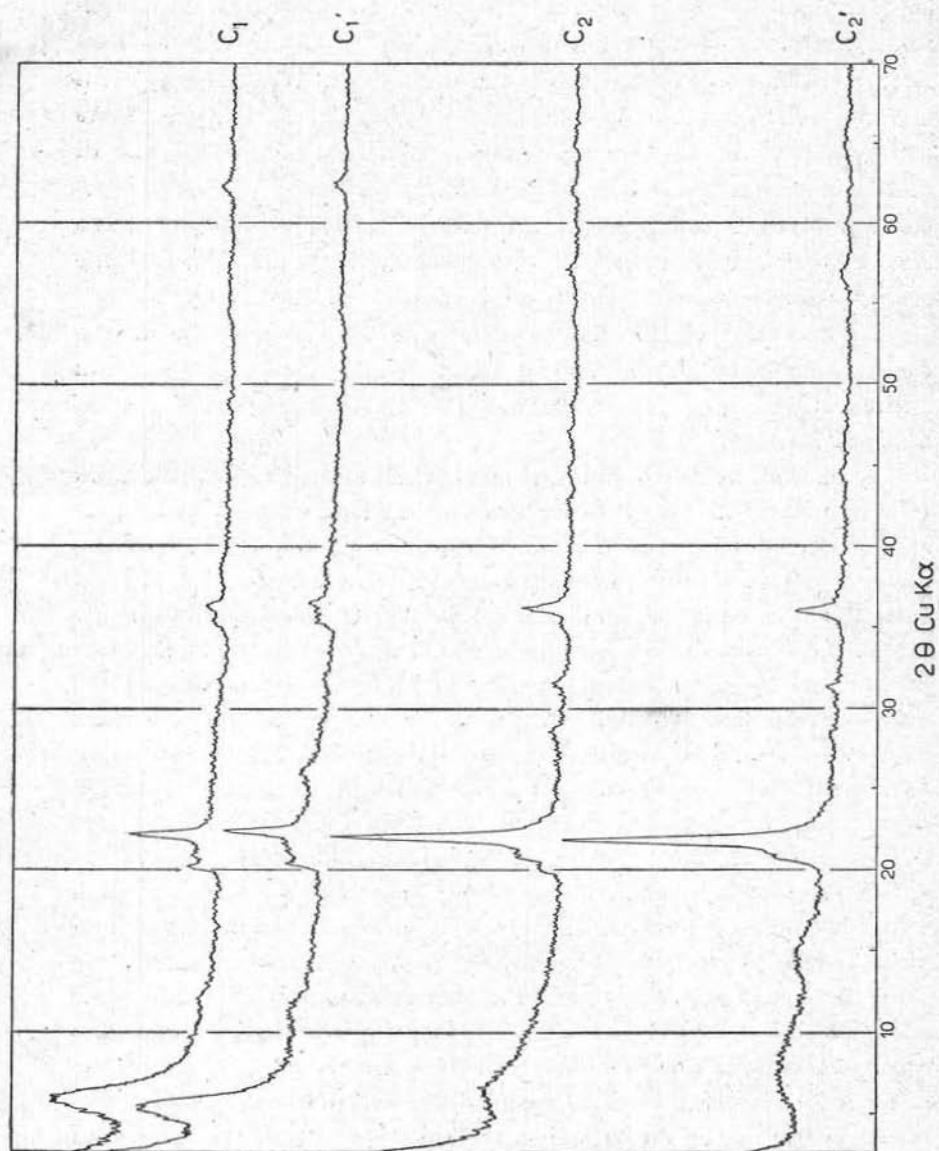


Fig. 1. — C_1 — C_1' = C_1 trattata con glicol-etilene; C_2' = C_2 , riscaldata a 750° C

lo meno non pronunciato come quello messo in evidenza da Flörke in base alla mancanza di alcune diffrazioni ed alla forte diffusione in corrispondenza dell'effetto relativo alla (111).

Dallo spettrogramma C'_2 di figura 1, corrispondente alla frazione C_2 riscaldata a 750° , si può osservare come il suddetto effetto sia ancora evidente, mentre scompaiono gli effetti vicini dovuti alla parte argillosa, già indeboliti del resto nella frazione C_2 .

Non va infine sottaciuto come dalle analisi roentgenografiche relative ad alcune frazioni si siano rilevate deboli interferenze a 10 \AA allargate fino a $11 - 11,3 \text{ \AA}$ che si accentuano lievemente dopo trattamento con glicol-etilene. Con molta probabilità sono riferibili a minerali illitici o a strati misti per interlaminazione di illite; sono comunque di difficile interpretazione per l'insufficienza dei dati rilevabili dagli spettrogrammi.

Analisi termiche differenziali e dilatometriche

Le risultanze sopra riferite hanno, per così dire, polarizzato la nostra attenzione sulla cristobalite per l'interesse che la sua presenza in un giacimento di argille idrotermale desta sotto il profilo genetico, come verrà discusso in seguito.

Si sono pertanto indirizzate le successive indagini nell'intento di ricercare ulteriori dati che potessero non solo confermarne la presenza, ma anche portare ulteriori contributi per una migliore interpretazione del quadro minerogenetico. Si sono così eseguite le analisi termiche differenziali su campioni naturali e su frazioni ottenute per sedimentazione.

Dall'esame delle relative curve non si sono rilevati netti effetti da riferire alla cristobalite. In figura 2 sono riportate alcune delle curve ottenute. La curva C_1 si riferisce ad un campione naturale passato ad un setaccio da 100, la C_2 ad una frazione con particelle $< 2 \mu$, la C_3 ad una frazione $< 0,5 \mu$. In quest'ultima si può meglio apprezzare un debole effetto intorno ai 230° corrispondente al punto di trasformazione cristobalite $\alpha \rightleftharpoons \beta$.

I risultati dell'analisi termica differenziale inoltre sono in accordo con la presenza, in precedenza segnalata, di minerali a reticolo espansibile e di minerali caolinitici, anche se per valutazioni più particolari lasciano aperti a più d'una interpretazione i seguenti effetti: a) rea-

zione fondamentale di disossidrilazione a 580°, b) effetto esotermico attribuibile a minerali caolinici a 920°.

Non è nello scopo propostoci la discussione intorno a questi punti, tanto più che allo stato attuale delle ricerche non porterebbe alcuna chiarificazione nè contributi al tema principale. Desideriamo tuttavia

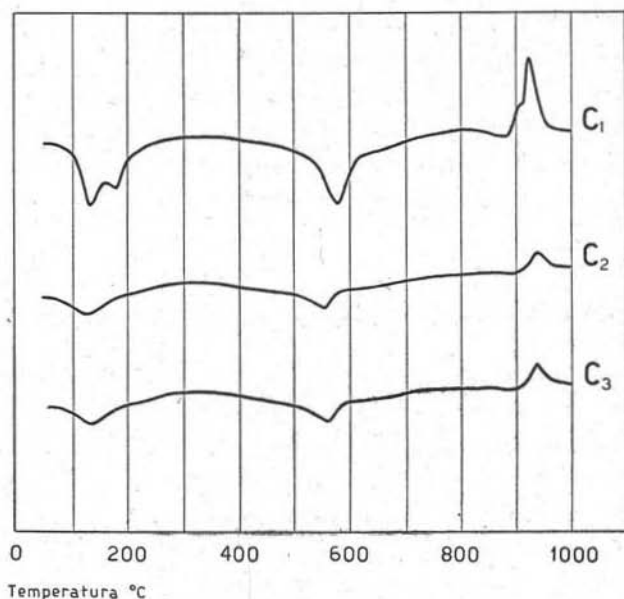


Fig. 2

mettere in evidenza come lo spostamento della reazione di disossidrilazione e l'allargamento del picco esotermico siano in accordo con le variazioni osservate da Spiel (9) per la caolinite nell'andamento delle curve termo-differenziali al variare delle dimensioni delle particelle. Ed ancora desideriamo rilevare che Grim (6) ed altri Autori hanno osservato come le curve di alcune bentoniti del Texas, costituite da mescolanze di montmorillonite a basso contenuto di ferro e di caolinite, presentino una sola reazione di disossidrilazione nell'intorno dei 600°C. Gli ulteriori progressi nella conoscenza dei minerali argillosi hanno inoltre messo in evidenza come esistano montmorilloniti « atipiche » con reazione fondamentale di disossidrilazione nell'intervallo di temperatura 550-600°C.

Per una migliore valutazione dell'effetto cristobalite su una quantità di materiale notevolmente superiore a quella utilizzabile per le analisi termo-differenziali, abbiamo ritenuto opportuno eseguire analisi dilatometriche su diversi provini delle dimensioni di mm $65 \times 5 \times 5$.

L'apparecchiatura adoperata è quella tipo Chevenard costruita dalla A.D.A.M.E.L. Le analisi sono state eseguite su campioni preriscaldati a 800°C . L'incremento di temperatura adottato per tutte le esperienze è di $150^{\circ}\text{C}/\text{ora}$.

In tutte le curve ottenute si può rilevare un effetto nell'intorno

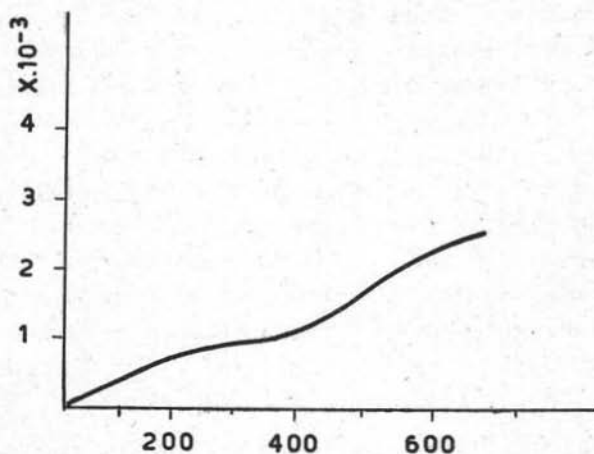


Fig. 3

dei 225° corrispondente ad una dilatazione in valore assoluto di $0,8 \times 10^{-3}$. In figura 3 è riportata una delle curve ottenute nelle condizioni sopra dette.

I risultati delle analisi dilatometriche ci consentono dunque di precisare che la cristobalite è diffusa nelle argille bianchissime del giacimento di Capalbio e presente in quantità valutabili molto approssimativamente, per confronto con gli effetti su campioni a contenuto noto, nella misura del 20%.

Analisi micrografico-elettroniche

A conclusione delle nostre indagini abbiamo ritenuto di eseguire alcune analisi al microscopio elettronico, per poter meglio renderci conto di come si presenti la cristobalite nelle argille esaminate. Le analisi

sono state eseguite presso il Centro di Microscopia Elettronica della Università di Padova con la collaborazione del Dott. Giulio Calapay, cui esprimiamo un vivo ringraziamento.

I diversi campioni sono stati preparati disperdendo in cc. 1,5 di acqua distillata quantità minime di sostanza per mezzo di un agitatore ultrasonico Siemens con frequenza fondamentale 11,5 KHz. Gocce della sospensione così ottenuta e successivamente diluita con acqua distillata nel rapporto 1 : 4 sono state deposte sui portaoggetti ricoperti del film di collodio e lasciati essicare in termostato a 60°C. Nella figura 1 della tavola è riprodotto un particolare di una delle micrografie elettroniche eseguite ove risalta chiaramente come la cristobalite si presenti in aggregati globulari. Questo particolare modo di presentarsi della cristobalite in bentoniti è stato già osservato da Brindley (2).

Per un controllo sulla natura cristobalite dei suddetti aggregati si è eseguita la diffrazione elettronica sotto una tensione acceleratrice di 80 KV corrispondente ad una lunghezza d'onda associata di 0,043 Å. Non si è potuto però isolare gli aggregati a cristobalite dalle particelle costituenti la parte argillosa, e per tanto negli spettri ottenuti (vedi tavola figura 2) sono presenti effetti di diffrazione di tutti i componenti. Si è avuto comunque conferma della presenza della cristobalite.

Considerazioni conclusive

Le argille bianchissime disperse in noduli e chiazze nella massa principale del giacimento di Capalbio, in base alle ricerche in precedenza riferite, risultano essere bentoniti costituite essenzialmente da mescolanze di minerali montmorillonitici e caolinitici cui si associa in sensibili quantità la cristobalite.

La presenza della cristobalite è di particolare interesse in relazione soprattutto al quadro genetico del giacimento dato da Andreatta (1). Questi ha dimostrato chiaramente in base a molte constatazioni di fatto come il giacimento di minerali argillosi di Capalbio sia di indubbia origine idrotermale.

In base allo schema genetico di Andreatta risulterebbe che l'attività idrotermale con l'abbassarsi della temperatura si è trasformata e che le soluzioni da alcaline sono diventate neutre ed infine acide. Sempre secondo tale schema la genesi della massa principale del giacimento, ove sono contenute le argille oggetto delle nostre ricerche, sarebbe avvenuta in un ambiente chimico alcalino con poco potassio. Poichè tali argille, come risulta dalle osservazioni di Andreatta, sono

singenetiche con la matrice in cui sono disperse, si è indotti a ritenere che la cristobalite in esse contenuta sia di origine idrotermale.

Questa risultanza è di particolare interesse in quanto sino ad ora la cristobalite nelle bentoniti è stata per lo più ritenuta come un prodotto piroclastico (ceneri vulcaniche).

Gruner (1940) discutendo sulla genesi della cristobalite nelle bentoniti (7-8) citando le esperienze di Chrustschoff (3), che ha ottenuto da silice amorfa la cristobalite nell'intervallo di temperatura 180°-228° usando soluzioni acquose di acido idrofluoborico, afferma che tali condizioni non sono vicine a quelle naturali e sostiene la tesi dell'origine vulcanica portando in favore della medesima le risultanze delle successive ricerche di Fenner (4) che, con le sue esperienze simili a quelle di Chrustschoff, non riuscì ad ottenere la cristobalite a bassa temperatura e nemmeno nell'intervallo 350°-380°. Grim (6) nel suo trattato sui minerali argillosi riprende sostanzialmente la tesi di Gruner.

A questo punto desideriamo far rilevare come le esperienze di Wyart (1943) (10) sulla cristallizzazione della silice in presenza di acqua sotto pressione, abbia portato nuovi sostanziali contributi per la conoscenza delle possibili condizioni genetiche della cristobalite. Wyart infatti ha ottenuto sperimentalmente la cristobalite, in condizioni idrotermali, da polvere di silice sottoposta all'azione sia di acqua distillata, sia di soluzioni potassiche a differenti concentrazioni. Nel primo caso alla temperatura di 374° ed alla pressione di 220 kg/cm², nel secondo caso alla temperatura di 335° ed alla pressione di 140 kg/cm², indipendentemente dalle concentrazioni in potassa delle soluzioni adoperate (N/100, N/50, N/20, N/10). Al di sopra di tale temperatura Wyart ha ottenuto quarzo. La cristobalite ottenuta alle suddette condizioni è metastabile; è sufficiente aumentare il potere solvente dell'acqua, per aumento di temperatura e per aggiunta di potassa perchè si formi quarzo a partire dalla cristobalite.

Flörke (5) nel discutere sotto il profilo genetico il problema della presenza della cristobalite in opali, bentoniti e vetri devetrificati, afferma che si tratta di cristobalite formatasi a bassa temperatura. Egli dimostra che a bassa temperatura si forma sempre cristobalite, caratterizzata da quel disordine reticolare di cui si è parlato nel capitolo relativo alle analisi roentgenografiche. Flörke inoltre afferma che la trasformazione della cristobalite con elevato disordine reticolare in cristobalite ordinata è possibile mediante tempera ad alta temperatura, op-

pure a bassa temperatura (60-70° C) con intervento di determinati ioni estranei, particolarmente potassio, rubidio e cesio.

I risultati delle ricerche di Wyart ed in particolare di Flörke sono in accordo con le nostre risultanze inserite nel quadro genetico del giacimento dato da Andreatta, tanto più che questi segnala la presenza dell'opale, e avvalorano la nostra conclusione che la cristobalite riconosciuta nelle argille di Capalbio è di origine idrotermale.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ANDREATTA C., 1948. *Studio del giacimento idrotermale di minerali argillosi di Capalbio (Orbetello)*. «Memor. Accademia delle Scienze dell'Istituto di Bologna», X, V.
- (2) BRINDLEY C. W., 1956. *Fuller's earth from near dry brand, Georgia, a montmorillonite Cristobalit clay*. «Clay mineral bulletin», vol. 3.
- (3) CHRUSTSCHOF K., 1885. *Ueber reguläre kieselsäurekrystalle*. «Bull. Acad. Sciences. St. Pétersbourg, Jan. 1895», Referate «Neues Jahrb.», I, pag. 240, 1897.
- (4) FENNER C. N., 1913. «Am. Jour. Sc.», pag. 34.
- (5) FLÖRKE O. W., 1955. *Zur Frage des Hoch - Cristobalit in Opalen, Bentoniten und Gläsern*. «Neues Jahrb. für Min.», 10, pagg. 217-240.
- (6) GRIM R. E., 1953. *Clay Mineralogy*. London, 1953.
- (7) GRUNER J. W., 1940. *Cristobalite in Bentonite*. «Amer. Min.», 25, 1940.
- (8) GRUNER J. W., 1940. *Abundance and Significance of Cristobalite in Bentonite and Fuller's Earth*. «Econ. Geol.», 35, 1940.
- (9) SPIEL S., BERKELHEIMER L. H., PASK J. A., DAVIES B., *Differential thermal Analysis - Its Application to Clay and Other Aluminous Minerals*. «U. S. Bur. Mines Tech. Paper 664, 1945.
- (10) WYART M. J., 1943. *Sur la cristallisation de la silice en présence de l'eau sous pression*. «Bulletin de la Société Française de Minéralogie», 66, pagg. 479-489.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1. — Aggregati globulari di cristobalite. Particolare di micrografia elettronica sulla frazione $< 0,5 \mu$.

Fig. 2. — Spettro di diffrazione elettronica sulla frazione $< 0,5 \mu$.

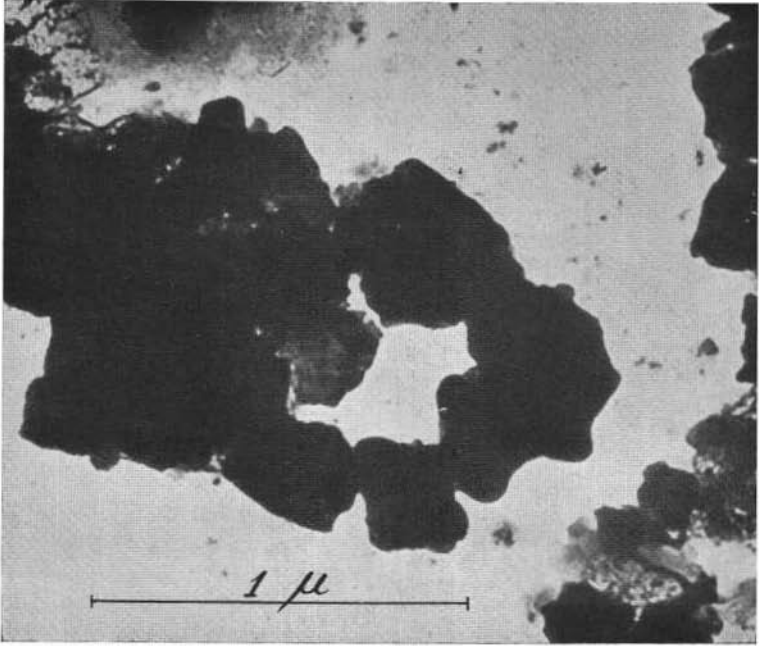


Fig. 1

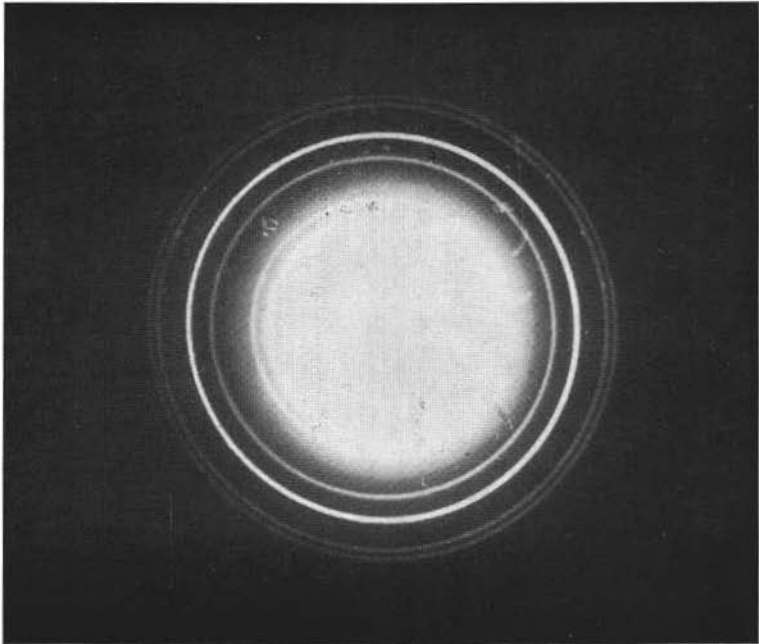


Fig. 2