

R. PELLIZZER e G. GUIDETTI

RICERCHE SULLE ARGILLE SCAGLIOSE DELLA ZONA  
DI S. CLEMENTE NELLA MEDIA VAL SILLARO  
(APPENNINO EMILIANO) (\*)

**Riassunto.** — Vengono riferiti i risultati di ricerche sulle « argille scagliose » della zona di S. Clemente (media Val Sillaro).

L'identificazione dei minerali è stata eseguita nelle porzioni grossolane con i metodi microscopici, nelle frazioni più fini (ottenute per sedimentazione) mediante l'analisi roentgenografica, l'analisi termo-differenziale, l'analisi termo-ponderale, l'analisi per assorbimento all'infrarosso e l'analisi al miscopio elettronico.

Le ricerche chimiche per i diversi campioni sono state eseguite sul materiale di campagna e non sulle singole frazioni, ritenendo così più significativi i dati dal punto di vista petrografico. Oltre alle analisi chimiche e spettrografiche, condotte con i metodi in uso per le rocce, sono state eseguite determinazioni della capacità di scambio ionico.

In base ai risultati delle suddette ricerche vengono fissati in modo sicuro alcuni punti fondamentali, nel mentre si lasciano aperte all'interpretazione alcune risultanze.

Sono punti sicuramente acquisiti la presenza e prevalenza fra i componenti argillosi di un minerale illitico, la presenza di quantità sensibili di un minerale kantitico tipo « fireclay » e di minerali cloritici nonché di minerali a reticolo espansibile. Ai componenti suddetti si aggiungono quelli dello scheletro sabbioso.

Rimangono aperte all'interpretazione alcune risultanze da riferire alla presenza di minerali a strati misti di non facile interpretazione.

A conclusione vengono riferite considerazioni sulla genesi delle argille studiate, da cui tra l'altro risulterebbe che il « fireclay » è di neo-formazione.

**Summary.** — Results of researches on « argille scagliose » from S. Clemente (middle Sillaro Valley) are given.

The identification of minerals for the coarse portions was carried out by microscopic means and, for the fine portions, by X-ray, D.T.A., thermogravimetric, infrared-absorption and electronic microscope methods.

Chemical researches were effected directly on country samples, which appear

---

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna.

to be petrologically more significant than sedimented portions. Chemical and spectrochemical data obtained by standard rock analysis methods are provided with ion exchange capacity data.

Some fundamental items are so stated, while others are open to interpretation.

The presence and prominence is stated, among the clay components, of remarkable quantities of a kaolinitic mineral (« fireclay ») and the presence of swelling minerals. To such components those of the sand skeletal are added.

Some results are open to interpretation owing to the presence of mixed layer minerals, not easily interpreted.

On conclusion some considerations are reported on the genesis of the clays, from which it results that fireclay is secondary.

### Premessa

E' noto che fra le rocce facenti parte dell'edificio appenninico le cosiddette « argille scagliose » hanno un ruolo fondamentale in quanto i più importanti problemi geologici dell'Appennino sono ad esse strettamente legati. Sono problemi cronologici, tettonici petrografici già chiaramente posti sui quali non riteniamo opportuno alcun riferimento in questa sede. In particolare chiare illustrazioni sono state già fatte (3-4) sul significato e sui possibili contributi di uno studio mineralogico-petrografico delle argille scagliose nel quadro dei suddetti problemi; riteniamo pertanto superflua una ulteriore esposizione.

Le ricerche oggetto del presente lavoro sono state condotte nell'intento di portare un contributo alla conoscenza della composizione, dei caratteri mineralogico-petrografici e delle condizioni di ambiente genetico relative alla massa fondamentale del complesso argilloso: la comparazione dei nostri risultati, relativi allo studio delle argille per la zona di S. Clemente, con quelli delle ricerche di altri Autori su alcune argille della formazione argilloscistosa appenninica è certamente utile allo scopo fondamentale di una più vasta conoscenza della formazione stessa.

### Provenienza dei campioni

Tutte le argille oggetto delle nostre ricerche provengono dalla formazione argilloscistosa affiorante nella media Val Sillaro nella zona di S. Clemente, località sita al centro dell'area presa in esame.

Nell'insieme la zona si presenta con le caratteristiche forme calan-

chive e la maggior parte dei calanchi sono costituiti da argille scagliose, generalmente di colore grigio scuro e grigio verde, talora intercalate da chiazze color ruggine; in certi punti sulle argille scagliose sovrastano placche marnoso-arenacee od arenaceo-calcaree oligo-mioceniche Sparse e inglobate nelle argille scagliose esistono piccole masse di rocce ofiolitiche costituite per lo più da serpentini e idrotermaliti a prevalenti carbonati.

Nella scelta dei campioni è stata nostra particolare cura evitare il prelievo nelle vicinanze degli affioramenti ofiolitici, poichè le nostre ricerche si proponevano lo studio di argille inquinate il meno possibile da materiali estranei apportati da azioni successive a quelle che hanno determinato il primario assetto conseguente alla loro « messa in posto ».

Si è cercato pertanto di prelevare i campioni in corrispondenza di quelle incisioni che mettono allo scoperto le parti interne della formazione stessa. Alcuni campioni sono stati raccolti nella valletta del Rio dei Masi, cui si accede in corrispondenza del km. 16 della strada comunale che costeggia il Sillaro. La valletta è completamente costituita da argille scagliose di colore grigio verdognolo profondamente incise: l'incisione mette bene in evidenza come nella massa siano talora inglobati piccoli blocchi di calcare alberese. In certi solchi calanchivi affiorano argille contenenti discrete quantità di pirite bene cristallizzata. A nord del Rio dei Masi, in località Serra si nota una massa argillosa a forma di tronco di cono che nella parte alta mostra diverse polle di fango in fase di attività ridotta. A nord di S. Clemente lungo il rio omonimo oltre Cà del Chiù, lungo la mulattiera che porta a Cà di Sotto, sul versante destro ci sono bellissime forme calanchive costituite da argille scagliose che sopportano una placca ben delimitabile di marne più o meno arenacee con alla base banchi arenaceo-calcarei: M. Grande e M. Cerere sono costituiti da questa formazione. Ai margini dell'affioramento della placca suddetta, 250 m circa a nord di Cà Casalino, sono stati prelevati altri campioni. Diversi campioni sono stati anche raccolti in corrispondenza del km. 13 della strada comunale Castel S. Pietro-Sasso Leone, ove l'incisione mette bene allo scoperto una massa di argille di colore verde azzurognolo contenente i soliti frammenti calcarei. Un'altra campionatura è stata fatta nella Valletta del Rio Ronco, nel tronco compreso fra la Casetta e la Cà Nova.

Per semplicità di riferimento alle zone dove sono stati raccolti i vari campioni sono state assegnate le seguenti sigle:

Asc<sub>1</sub> . . . . . valletta del Rio dei Masi (tronco medio);

Asc<sub>2</sub> . . . . . valle del T. Sillaro (km. 13 strada Castel S. Pietro-Sasso-  
leone);

Asc<sub>3</sub> . . . . . valletta del Rio S. Clemente (località Cà Casalino);

Asc<sub>4</sub> . . . . . valletta del Rio Ronco (tronco Casetta-Cà Nova).

### Metodi di studio

I metodi di studio adottati per le nostre ricerche sono tutti quelli attualmente in uso per le indagini sui minerali argillosi.

La preparazione dei campioni, tendente a separare tre frazioni a diversa grandezza di granuli (20-2  $\mu$ , 2-1  $\mu$  inferiori a 0,5  $\mu$ ), è stata eseguita con il metodo della sedimentazione. Si è pertanto determinata la densità con il metodo del picnometro utilizzando quale liquido inerte di immersione il benzolo. Successivamente sono stati sgretolati 50 grammi di argilla e poi spapolati in acqua distillata con l'aiuto di un agitatore meccanico.

Le singole frazioni sono state prelevate dai cilindri, adoperati per la sedimentazione, a diverse altezze ed a tempi diversi circa secondo lo schema di tabella I, ove sono anche riportati i valori della densità determinati per i diversi campioni.

La identificazione dei minerali è stata eseguita nelle porzioni grossolane con i metodi microscopici, nelle frazioni più fini mediante la analisi roentgenografica, l'analisi termica differenziale, l'analisi termoponderale, l'analisi per assorbimento nell'infrarosso e l'analisi al microscopio elettronico.

Le ricerche chimiche per i diversi campioni sono state eseguite sul materiale di « campagna » e non sulle singole frazioni, ritenendo così più significativi i dati dal punto di vista petrografico. Le analisi chimiche e spettroscopiche sono state condotte con metodi in uso per lo studio delle rocce; sono state inoltre eseguite determinazioni della capacità di scambio ionico totale.

TABELLA I

Campioni	Densità	Diametro in mm	Velocità di caduta in mm/sec	Tempo di sed. per prel. a 10 cm	Tempo di sed. per prel. a 32,5 cm.
Asc <sub>1</sub>	2,29	0,02	0,832	5' 55"	19' 12"
		0,002	0,00282	9h 51' 36"	32h
		0,001	0,0007050	38h 24' 4"	126h 23' 13"
Asc <sub>2</sub>	2,56	0,02	0,340	4' 54"	15' 66"
		0,002	0,00340	8h 10'	26h 33' 20"
		0,001	0,00085	32h 40' 42"	106h 12' 33"
Asc <sub>3</sub>	2,35	0,02	0,295	5' 39"	18' 22"
		0,002	0,00295	9h 25'	30h 36' 40"
		0,001	0,0007375	37h 39' 40"	122h 24' 38"
Asc <sub>4</sub>	2,33	0,02	0,291	5' 44"	18' 37"
		0,002	0,00291	9h 33' 20"	31h 1' 40"
		0,001	0,0007275	38h 33' 53"	124h 5' 35"

### Analisi roentgenografiche

Le analisi roentgenografiche sono state eseguite sia su i campioni naturali sia sulle frazioni ottenute per sedimentazione. L'apparecchiatura usata è Spettrometro XRD5 della General Electric e le condizioni sperimentali adottate di regola per gli spettrogrammi sono:

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

*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.

Nelle figure 1 e 2 sono riportati per i campioni Asc<sub>1</sub> e Asc<sub>2</sub> alcuni spettrogrammi, per valori di  $2\vartheta$  compresi fra 2°-30°, relativi alle frazioni inferiori a 0,5  $\mu$  ed alle medesime saturate con glycol-etilene e riscaldate a 540°.



Dall'esame dei dati relativi alle analisi roentgenografiche, condotte con i criteri sopra esposti, si può concludere che nelle frazioni più grossolane costituite da particelle con diametro  $< 20 \mu > 2 \mu$  accanto ai minerali argillosi sono presenti i minerali costituenti lo scheletro sabbioso; nelle frazioni  $< 2 \mu > 0,5 \mu$  si nota una diminuzione di questi

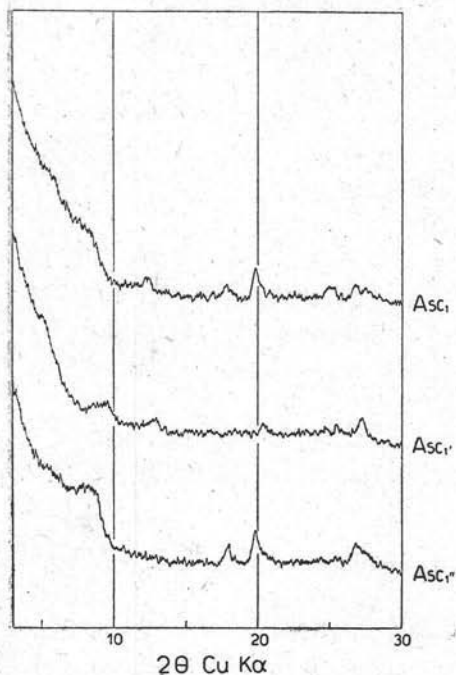


Fig. 1

Asc<sub>1</sub> = frazione  $< 0,5 \mu$   
 Asc<sub>1</sub>' = frazione saturata con glycol-etilene  
 Asc<sub>1</sub>'' = frazione riscaldata a 540 °C

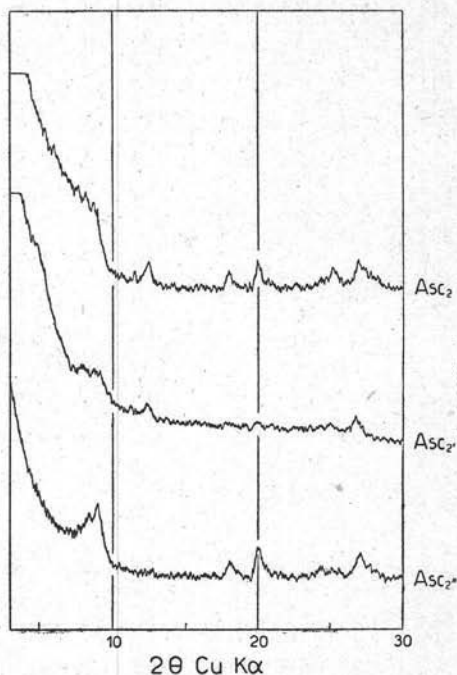


Fig. 2

Asc<sub>2</sub> = frazione  $< 0,5 \mu$   
 Asc<sub>2</sub>' = frazione saturata con glycol-etilene  
 Asc<sub>2</sub>'' = frazione riscaldata a 540 °C

ultimi, mentre nelle frazioni costituite da particelle con diametro  $< 0,5 \mu$  si hanno come componenti principali minerali di tipo cloritico e montmorillonitico con interferenze a 14 Å, di tipo illitico con interferenze a 10 Å e di tipo kanditico con interferenze a 7 Å.

Dall'esame degli spettrogrammi relativi ai campioni delle argille provenienti dal Rio dei Masi risulta che i minerali a 14 Å sono più abbondanti nelle proporzioni inferiori a 0,5. Negli spettrogrammi si ha

una serie di diffrazioni e cioè:  $d = 14,2 \text{ \AA}$ ;  $d = 7,02 \text{ \AA}$ ;  $d = 4,72 \text{ \AA}$ ;  $d = 4,48 \text{ \AA}$ ;  $d = 3,23 \text{ \AA}$ ;  $d = 3,54 \text{ \AA}$ ;  $d = 2,82 \text{ \AA}$ ;  $d = 2,55 \text{ \AA}$ . Per saturazione con glicol-etilene compare un'interferenza  $d = 17,0 \text{ \AA}$  senza che scompaia quella  $d = 14,2 \text{ \AA}$ ; compare inoltre una debole interferenza  $d = 8,51 \text{ \AA}$ . Dopo riscaldamento a  $540^\circ$  la  $14,2 \text{ \AA}$  si sposta a  $13,9 \text{ \AA}$ . Tale comportamento corrisponde bene a quello di minerali del tipo cloriti e montmorilloniti.

Il minerale a  $10 \text{ \AA}$  è indubbiamente il più abbondante. Negli spettrogrammi si rilevano le interferenze  $d = 9,92\text{-}10 \text{ \AA}$ ,  $d = 4,95 \text{ \AA}$ ,  $d = 4,45 \text{ \AA}$ ,  $d = 3,69 \text{ \AA}$ ,  $d = 3,34 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,99 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,86 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,57 \text{ \AA}$ ,  $d = 2,45 \text{ \AA}$ ,  $d = 1,985 \text{ \AA}$ ,  $d = 1,67 \text{ \AA}$ ,  $d = 1,50 \text{ \AA}$ . Questi valori sono in buon accordo con quelli delle illiti.

Il minerale a  $7 \text{ \AA}$  è pure abbondante; l'interferenza  $d = 7,15 \text{ \AA}$  è allargata in un intervallo  $7 \text{ \AA}\text{-}7,30 \text{ \AA}$ . Ciò va spiegato in base alla natura del minerale kanditico che molto probabilmente è di tipo «fireclay» ed all'effetto della sovrapposizione della (001) di quest'ultimo con la (002) della clorite. Che il minerale a  $7 \text{ \AA}$  sia di tipo fireclay è messo pure in evidenza dall'allargamento della (002) con  $d = 3,57 \text{ \AA}$ . Quanto sopra è in accordo con le osservazioni di Gallitelli (2-3) che pure ha segnalato l'assenza della ( $1\bar{1}\bar{1}$ ) con  $d = 4,12 \text{ \AA}$ , non rilevabile anche dai nostri spettrogrammi. Dopo riscaldamento a  $540^\circ$  scompaiono le interferenze dovute al minerale tipo fireclay. La scomparsa anche della (002) della clorite esclude che la clorite stessa sia di tipo antigoritico.

Un'altra caratteristica che desideriamo segnalare è la presenza di una interferenza a  $7,90 \text{ \AA}$  evidente nelle frazioni  $2\text{-}20 \mu$  e  $2\text{-}0,5 \mu$ , ancora percettibile in quelle inferiori a  $0,5 \mu$ . Tale interferenza che può essere messa in relazione con quella rilevata da Gallitelli ( $d = 7,70 \text{ \AA}$ ) è difficilmente interpretabile. Secondo Gallitelli potrebbe indicare l'esistenza di strutture a strati misti.

Dai nostri spettrogrammi relativi alle frazioni  $< 0,5 \mu$  si osserva ancora una banda più o meno continua fra i due massimi  $9,9$  e  $14,2 \text{ \AA}$  che il trattamento con glicol-etilene indebolisce notevolmente. In tale banda sono percettibili interferenze a  $11 \text{ \AA}$  accentuate dal riscaldamento a  $540^\circ$ . Tale comportamento potrebbe far pensare alla presenza di minerali cloritici con struttura a strati misti per interlaminazione con altri a reticolo espansibile.

La complessità dei nostri spettri, soprattutto per le frazioni  $< 0,5 \mu$ ,

rende oltremodo difficile la loro interpretazione quando si entri nei dettagli sopra ricordati, poichè i dati rilevabili consentirebbero solo di avanzare delle ipotesi che preferiamo non formulare.

Per le frazioni argillose  $< 2 \mu$  dei campioni provenienti dalla Valle del T. Sillaro, dalle vallette del R. S. Clemente e del R. Ronco vale sostanzialmente quanto si è detto per le argille del Rio dei Masi.

Nei relativi spettrogrammi si rilevano piccole variazioni nella posizione ed intensità dei picchi che, ciò nonostante, corrispondono sicuramente alle interferenze caratteristiche dei minerali riconosciuti per la argilla del Rio dei Masi. Rispetto agli spettrogrammi di queste ultime va soprattutto rilevato un più pronunciato effetto del riscaldamento sulla banda continua fra 9,9 e 14,6 Å. Questa infatti nelle argille Asc<sub>2</sub>, Asc<sub>3</sub> e Asc<sub>4</sub> scompare completamente dopo riscaldamento mentre si accentuano i picchi a 9,9 Å e 11,2 Å; tale effetto si ottiene molto meno accentuato anche dopo trattamento con glicol-etilene. Va ancora rilevato che nelle argille Asc<sub>3</sub> e Asc<sub>4</sub> l'interferenza con  $d = 7,90 \text{ Å}$ , in precedenza segnalata, non è rilevabile mentre esiste una interferenza 7,7 Å, che scompare completamente dopo riscaldamento a 540°.

### Analisi termica differenziale

Sono state eseguite le analisi termo-differenziali su tutti i campioni naturali passati ad un setaccio da 100  $\mu$  e sulle frazioni 20-2  $\mu$ , 2-1  $\mu$  e  $< 0,5 \mu$ . Poichè le curve ottenute per le suddette frazioni hanno lo stesso andamento, nelle figure 3 e 4 sono riportate, oltre quelle relative ai campioni naturali setacciati, soltanto le curve relative alle frazioni più fini.

Premesso che le curve mostrano i picchi corrispondenti alle reazioni fondamentali dell'illite, si rileva come i picchi endotermici a 130° ed a 575°-600° possano ritenersi dovuti alla sovrapposizione dei corrispondenti effetti sia dell'illite, sia del « fireclay ». Anche il picco esotermico a 920° è dovuto alla sovrapposizione degli effetti di tali minerali. Vorremmo anzi mettere in evidenza come il carattere di questo picco induca a ritenere presenti nelle nostre argille « fireclay » piuttosto che caolinite. Nel « fireclay » infatti il picco esotermico nell'intorno dei 950° è molto ridotto ed appiattito rispetto a quello corrispondente della caolinite. Si noti ancora che nel « fireclay » si ha un allargamento nel ramo ascendente



del picco endotermico con minimo a 575°. Ciò è in accordo con le nostre curve e conferma le nostre deduzioni, pur tenendo conto che il suddetto andamento caratterizza anche la reazione di disossidrilazione dell'illite.

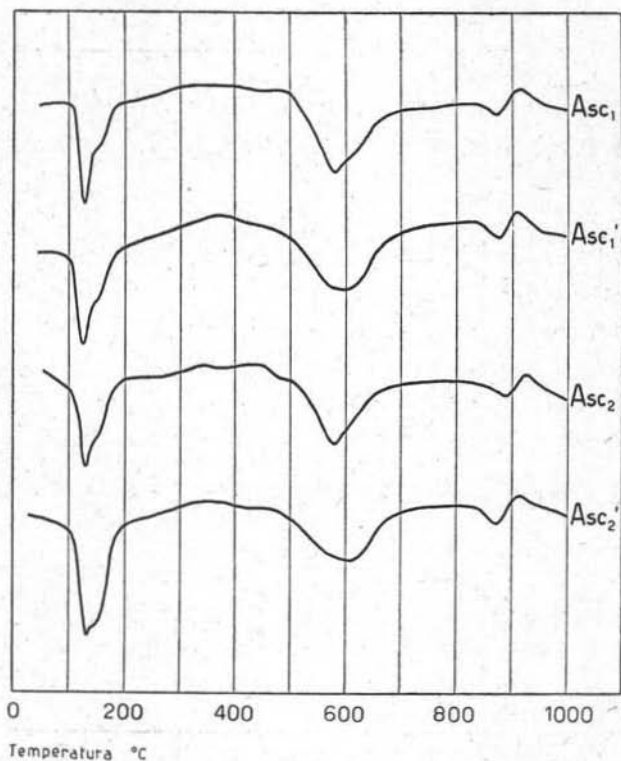


Fig. 3

Asc<sub>1</sub> = frazione < 100  $\mu$

Asc<sub>2</sub> = frazione < 100  $\mu$

Asc<sub>1</sub>' = frazione < 0,5  $\mu$

Asc<sub>2</sub>' = frazione < 0,5  $\mu$

Dall'esame delle nostre curve si può inoltre rilevare:

a) lo sdoppiamento del primo picco endotermico fra 130 e 160°, particolarmente pronunciato per i campioni Asc<sub>1</sub>, Asc<sub>2</sub>, Asc<sub>4</sub>;

b) l'allargamento nel ramo discendente e all'apice del secondo picco endotermico nelle curve delle frazioni < 0,5  $\mu$  e lo spostamento del picco stesso rispetto a quelle dei campioni naturali setacciati (da 575° a 600°);

c) l'equivalenza dell'andamento di tutte le curve relativamente alla reazione endo-esotermica nell'intervallo di temperatura 870°-920°.

Lo sdoppiamento del primo picco endotermico farebbe supporre che nelle argille in esame siano presenti pur piccole quantità di mi-

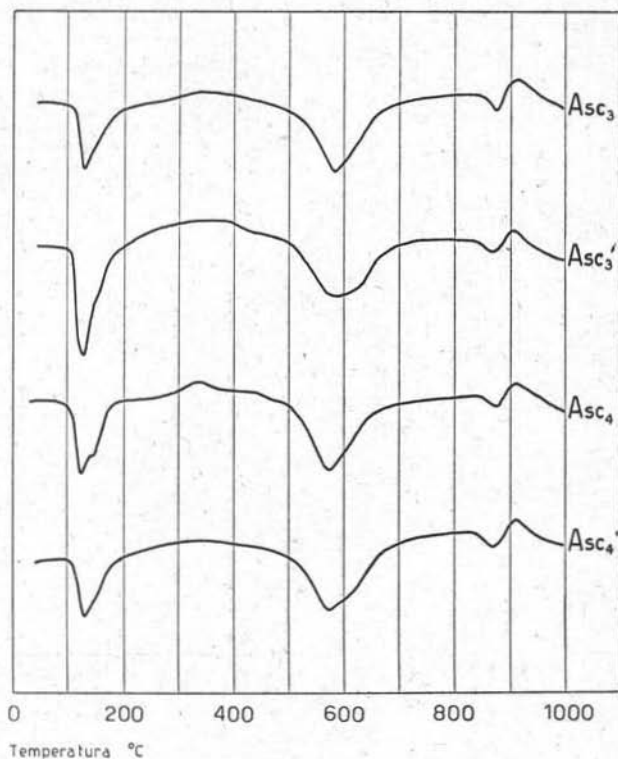


Fig. 4

$Asc_3$  = frazione  $< 100 \mu$

$Asc_4$  = frazione  $< 100 \mu$

$Asc_3'$  = frazione  $< 0,5 \mu$

$Asc_4'$  = frazione  $< 4,5 \mu$

nerali a reticolo espansibile. L'allargamento e lo spostamento del secondo picco endotermico potrebbe essere riferito alla variazione del grado di cristallinità dei componenti ed alle relazioni quantitative dei medesimi. L'equivalenza dell'andamento di tutte le curve nell'intervallo 870°-920° dovrebbe essere messa in relazione con l'elevato contenuto in tutte le nostre argille del componente illitico.

### Analisi termo-ponderale

L'analogia dei risultati delle ricerche precedenti per i diversi campioni ha messo in evidenza l'opportunità di limitare l'analisi termo ponderale solo ai campioni provenienti dalla valletta del Rio dei Masi e dalla valle del T. Sillaro.

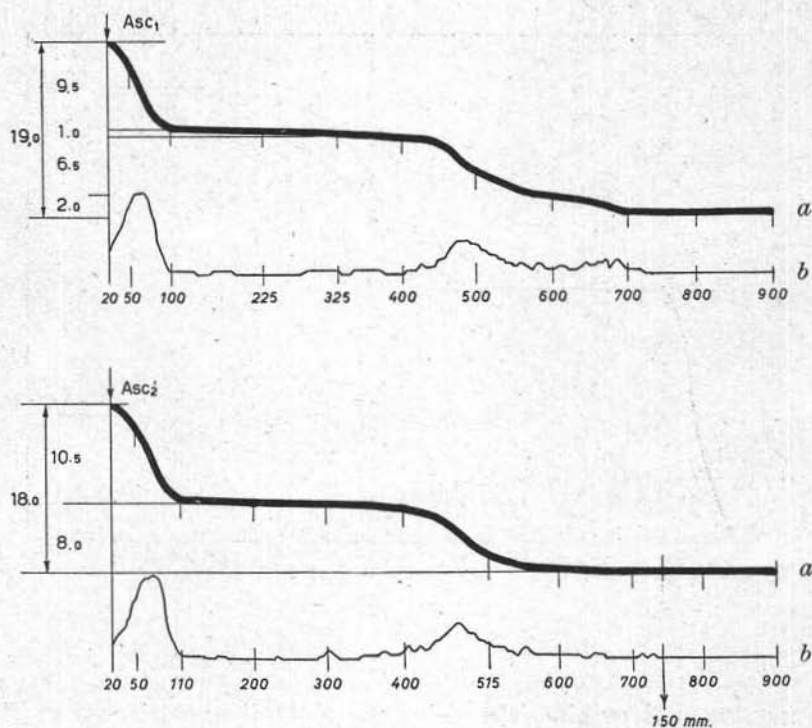


Fig. 5

*a* = curve registrate dalla termobilancia

*b* = curve derivate

L'apparecchiatura adoperata è quella tipo Chevenard costruita dalla A.D.A.M.E.L. L'incremento di temperatura scelto per queste analisi è di 150° per ora; si è ritenuto di adottare un incremento piuttosto lento perchè la parte più interna del campione in esame contenuto nel crogiolo fosse il più possibile vicina alle condizioni di equilibrio termico con la temperatura raggiunta dal forno e registrata sul

grafico. Sempre a questo scopo si sono preparati campioni di soli 0,3 gr. di sostanza.

Poichè dall'esame dalle curve ottenute per registrazione diretta della termobilancia si ravvisava l'opportunità di rendere più evidenti le perdite in peso, si è proceduto alla derivazione per punti delle curve stesse. La derivazione è stata eseguita per via numerica, dato che occor-

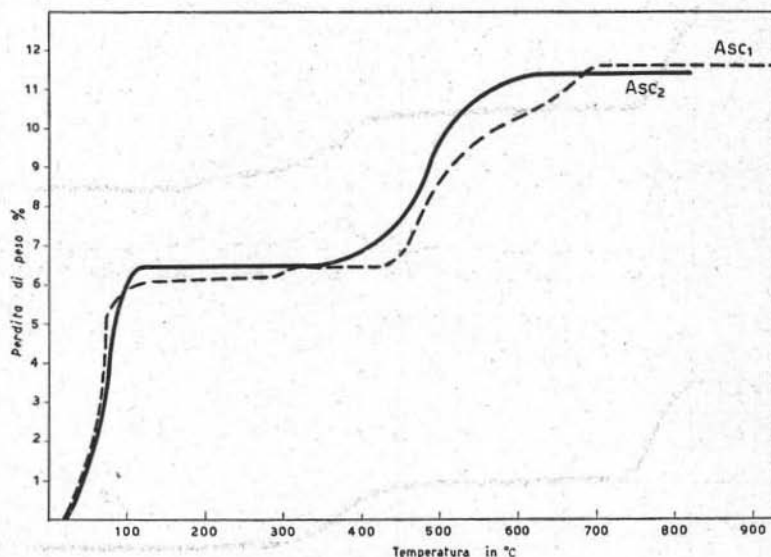


Fig. 6

revano troppe determinazioni vicine per l'uso di procedimenti grafici diretti. Le letture sono state eseguite sulle curve originali, ingrandite fotograficamente senza distorsioni, sia sul bordo superiore delle curve ingrandite, sia sul bordo inferiore ed i valori ottenuti sono stati mediati; ciò anche per ottenere curve più continue e meno soggette a scarti casuali.

Nella figura 5 sono state riportate le curve registrate dalla termobilancia e le curve derivate.

Dall'esame di quest'ultime si possono notare dei picchi a 70° e 75°, a 475° e 485° e picchi minori a 645°, 655°, 685°; oltre ai 720° non si notano perdite in peso apprezzabili.

Nella figura 6 sono riportate le curve di disidratazione che esprimono le perdite in peso percentuali.

Concludendo i risultati dell'analisi termo-ponderale confermano quanto si era rilevato con le precedenti ricerche. In particolare mettono in risalto una deidratazione nell'intorno dei 700° non rilevabile all'analisi termo-differenziale; questo dato potrebbe confermare la presenza nelle nostre argille di piccole quantità di minerali a reticolo espansibile in precedenza menzionati.

### Analisi nell'infrarosso

L'apparecchiatura usata per le nostre esperienze è quella Parkin-Elmer della G.S.C. con ottica in salgemma. Le osservazioni sono state eseguite impiegando per le varie argille le frazioni costituite da particelle inferiori a  $2\mu$ . Ciò in quanto è stato dimostrato che l'uso di particelle con dimensioni minori della minima lunghezza d'onda impiegata (circa  $2\mu$ ) riduce gli effetti di diffrazione e riflessione ad un livello molto basso e, in generale, migliora i risultati.

I campioni sono stati preparati secondo la tecnica di Carter. Una porzione del campione del peso di 15 gr. è stata posta sopra una piastra circolare di salgemma e mescolata con alcune gocce di alcool isopropilico fino ad ottenere una pasta omogenea spianata in sottile pellicola. Dopo essiccamento all'aria il campione è stato sottoposto ai raggi infrarossi.

Dall'esame degli spettri ottenuti risulta che l'andamento dell'assorbimento è praticamente analogo per tutti i campioni delle argille  $Asc_2$ ,  $Asc_3$ ,  $Asc_4$  e differisce lievemente per quelli dell'argilla  $Asc_1$ . Nelle figure 7 e 8 solo per i campioni  $Asc_1$  e  $Asc_2$  vengono pertanto riportati i diagrammi che riproducono quelli registrati automaticamente dall'apparecchio; in ascisse sono riportate le lunghezze d'onda espresse in  $\mu$ , in ordinate le percentuali della radiazione trasmessa.

La banda doppia evidente fra  $2,7\mu$  e  $3\mu$  è attribuibile alle oscillazioni di valenza dei legami OH, del H-O-H contenuta nei campioni. Si noti che tale banda nei tipici spettri ottenuti da Hunt, Wisherd, Bonham (6-7), è data sia da minerali montmorillonitici sia da minerali illitici.



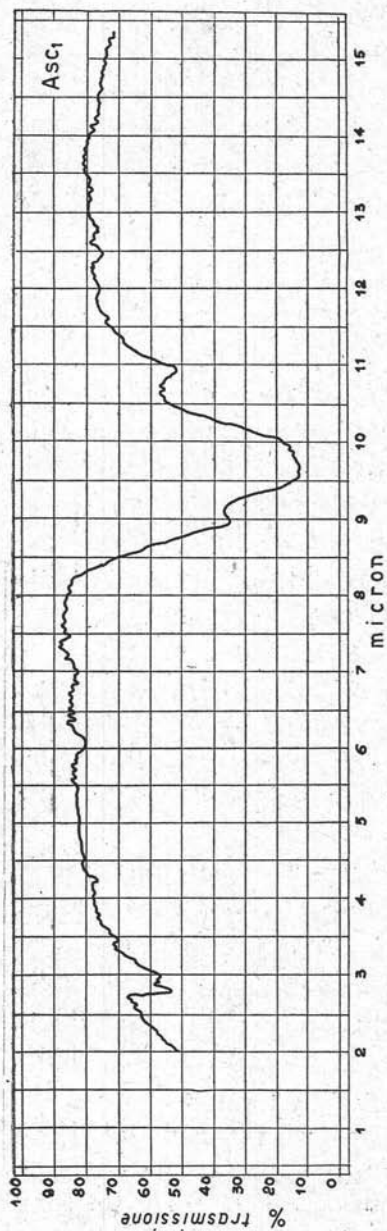


Fig. 7

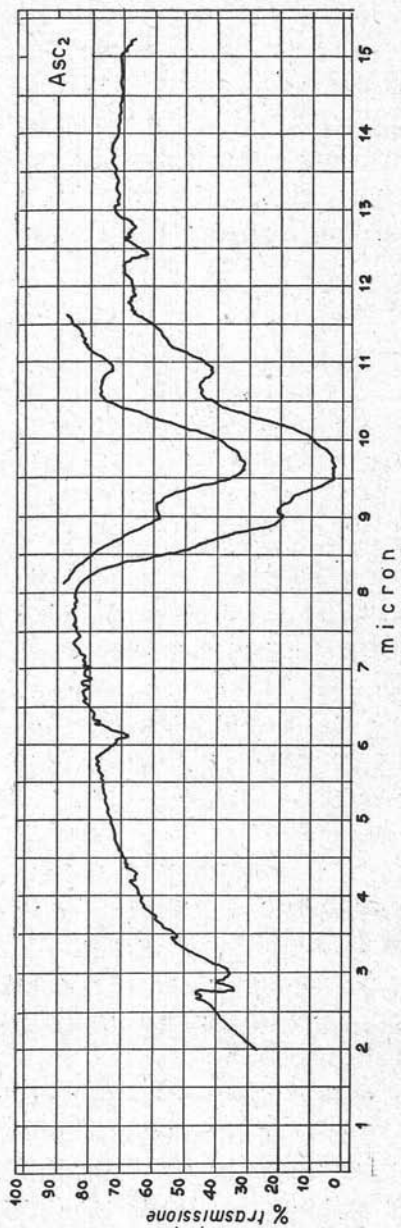


Fig. 8

La banda  $6,1 \mu$  è dovuta alle oscillazioni di deformazione delle molecole di  $H_2O$ .

La banda complessa con massimo di assorbimento a  $8,93-8,98 \mu$ ,  $9,60-9,70 \mu$ ,  $9,9 \mu$ ,  $10,95 \mu$  è attribuibile alle oscillazioni dei gruppi  $SiO_4$ .

Nei campioni dell'argilla  $Asc_1$  in corrispondenza della banda con massimo di assorbimento  $8,98 \mu$  la trasmissione è superiore al 35%, mentre nei campioni delle argille  $Asc_2$ ,  $Asc_3$ ,  $Asc_4$ , sempre in corrispondenza del massimo di assorbimento  $8,98 \mu$ , la trasmissione è inferiore al 25%. Ciò si può interpretare come dovuto ad un maggior contenuto in illite e montmorillonite nell'argilla  $Asc_1$ .

La banda con massimo a  $9,69 \mu$  è compresa tra i valori  $9,60 \mu$  della montmorillonite,  $9,65 \mu$  della caolinite e  $9,70 \mu$  dell'illite.

La banda con massimo a  $10,95 \mu$ , avendo una trasmissione superiore al 35% e inferiore al 75%, può essere riferita sia a illite che a montmorillonite.

Recentemente alcuni Autori (9-10) hanno ritenuto di attribuire alcune delle componenti della banda complessa  $8,90-10,95 \mu$  ad oscillazioni riferibili a gruppi con elementi metallici, ad esempio l'alluminio. Tali punti di vista non sono sufficientemente confermati dall'esperienza sì da poterli prendere a base dell'interpretazione dei nostri diagrammi.

Il doppietto a  $12,45 \mu$  e  $12,80 \mu$  è evidente per tutti i campioni esaminati e mentre nei campioni dell'argilla  $Asc_1$  la trasmissione è superiore al 75%, in quelli delle altre argille è inferiore. Secondo Hunt tale doppietto con trasmissione superiore a 75% è attribuibile a minerali montmorillonitici e illitici e con trasmissione inferiore a minerali caolinitici.

Concludendo le bande descritte, che sono quelle più tipiche degli spettri, possono venire tutte attribuite ad oscillazioni di gruppi caratteristici di minerali tipo illite, caolinite (fireclay) e montmorillonite.

### **Analisi micrografico-elettronica**

Per una ulteriore conferma di alcune delle conclusioni cui si può giungere con le ricerche sopra esposte, e soprattutto nell'intento di ricercare particolarità non rilevabili certamente al microscopio ottico, si è ritenuto che l'esame di micrografie elettroniche di alcuni campioni delle nostre argille potesse essere utile allo scopo.

Non potendo disporre a Bologna di una buona apparecchiatura per tali indagini, abbiamo inviato per l'esame al microscopio elettronico i campioni al Dott. Ing. F. Grasenich della « Forschungstelle für Elektronenmikroskopie, Technische Hochschule in Graz » cui esprimiamo un vivo grazie per aver gentilmente voluto eseguire le micrografie elettroniche.

Nelle figure 1 e 2 della tavola 1 sono riprodotte le micrografie relative ai campioni Asc<sub>1</sub> e Asc<sub>2</sub>. Dall'esame delle medesime si rileva la presenza di singoli cristalli a contorno esagonale e di aggregati che non presentano contorni ben definiti ma nei quali si riconosce ancora il motivo esagonale. Tali cristalli e aggregati sono riferibili a minerali caolinitici tipo « fireclay ». Si rilevano inoltre cristalli e aggregati irregolari riferibili alla illite ed anche a montmorillonite. Poichè, come è noto, le micrografie elettroniche della illite e della montmorillonite sono molto simili, è assai difficile la distinzione di tali minerali con l'analisi micrografico-elettronica, soprattutto per aggregati di cristalli.

Va rilevato ancora come dall'analisi micrografico-elettronica delle nostre argille non risultano presenti cristalli con abito allungato tipico di alcuni minerali argillosi; ciò è in accordo con l'interpretazione data ai risultati di tutte le precedenti ricerche.

### Ricerche chimiche

#### A) - *Composizione chimica delle argille.*

Le analisi chimiche sono state eseguite sui campioni naturali utilizzando notevoli quantità di materiale omogeneizzato il più possibile con la tecnica di preparazione in uso per le analisi delle rocce.

I risultati ottenuti sono riportati nella tabella II.

Dai dati sopra riportati si può rilevare che le argille studiate hanno una composizione abbastanza uniforme e non molto diversa da quella data da Gallitelli (3) per alcune argille dell'Appennino Modenese e da quella di alcune argille di mare profondo studiate da Correns (1), Grim, Dietz, Bradley (5).

Benchè per le nostre argille, in quanto mescolanze di più minerali, non abbia significato il calcolo della distribuzione dei vari cationi negli strati reticolari per risalire a formule cristallografiche, diamo tuttavia

TABELLA II

	Asc <sub>1</sub>	Asc <sub>2</sub>	Asc <sub>3</sub>	Asc <sub>4</sub>	argilla Varana Gallitelli 1955	argilla Castelvecchio Gallitelli 1955
SiO <sub>2</sub>	51,75	54,40	50,40	49,75	52,40	56,96
TiO <sub>2</sub>	0,18	0,17	0,28	0,32	1,16	1,04
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,43	19,04	20,49	19,63	22,13	21,98
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,84	6,70	7,06	6,64	3,31	2,87
FeO	1,66	1,55	1,80	1,91	2,10	2,40
MnO	0,01	0,02	0,02	0,06	0,04	0,02
CaO	1,52	2,40	2,66	2,86	2,56	1,54
MgO	2,42	1,88	2,58	2,68	3,30	3,09
Na <sub>2</sub> O	1,50	1,56	1,42	1,62	1,03	1,39
K <sub>2</sub> O	1,96	1,02	2,23	2,06	2,10	1,78
CO <sub>2</sub>	0,66	0,28	0,32	2,00	0,77	ass.
Cl	0,12	0,10	0,10	0,13	n. d.	n. d.
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,08	0,07	0,07	0,47	tr.
SO <sub>3</sub>	0,52	0,45	0,64	0,58	n. d.	n. d.
H <sub>2</sub> O-	4,66	6,40	4,34	4,48	2,80	2,12
H <sub>2</sub> O+	6,36	4,56	6,26	5,76	6,43	5,03
Cu	+	+	+	+	+	+
Ni	+	+	+	+	+	+
Cr	+	+	+	+	+	+
Co	+	+	+	+	+	++
W	+	+	+	+	—	—
Sn	+	+	+	+	—	—
Pb	+	+	+	+	—	—
V	+	+	+	+	+	+
Li	+	+	+	+	+	+
	99,85	100,61	100,07	100,54	100,60	100,22

uno schema fittizio di tale distribuzione per poter valutare con pur larga approssimazione il contenuto in illite e per una migliore interpretazione delle analisi. Nella tabella III riportiamo per tanto tale schema con una distribuzione dei cationi riferibile a quella di una composizione illitica.

TABELLA III

Agrilla	K	Na	Ca*	$\Sigma$	Si	Al	$\Sigma$	Al	Mg	Fe	$\Sigma$	O	OH
Asc <sub>1</sub>	0,36	0,41	0,12	0,89	7,37	0,63	8	2,63	0,51	0,93	4,07	20	4
Asc <sub>2</sub>	0,18	0,42	0,30	0,90	7,50	0,50	8	2,60	0,53	0,87	4,00	20	4
Asc <sub>3</sub>	0,40	0,39	0,25	1,04	7,13	0,87	8	2,55	0,54	0,96	4,05	20	4
Asc <sub>4</sub>	0,38	0,45	0,05	0,88	7,24	0,76	8	2,60	0,58	0,96	4,14	20	4

\* Calcio non legato nei carbonati.

Dai dati di tabella III risalta più chiaramente che nelle argille della zona di S. Clemente il contenuto in silice libera non può avere valori elevati e che il contenuto in illite potrebbe valutarsi intorno al 35-45%.

#### B) Capacità di scambio ionico totale.

Per la determinazione della quantità totale di idrogeno scambiabile è stato adottato il metodo di Parker basato, come è noto, sullo spostamento di tutto l'idrogeno scambiabile da parte del bario contenuto in una soluzione di acetato di bario.

I risultati ottenuti per un valore del pH = 7, espressi in milliequivalenti per 100 gr. di argilla, sono:

Argille	meq./100 gr.
Asc <sub>1</sub>	51
Asc <sub>2</sub>	54
Asc <sub>3</sub>	50
Asc <sub>4</sub>	56



La determinazione della capacità di scambio basico è stata eseguita sui campioni di argilla precedentemente trattati con acetato di bario, spostando il bario con cloruro di ammonio e determinando la quantità di ammoniaca che è stata fissata. I risultati ottenuti per un valore del  $\text{pH} = 7$ , espressi in milliequivalenti per 100 gr. di argilla, sono:

Argille	meq./100 gr.
Asc <sub>1</sub>	58
Asc <sub>2</sub>	54
Asc <sub>3</sub>	57
Asc <sub>4</sub>	56

Dall'esame dei dati sopra riportati si rileva che le nostre argille hanno una capacità di scambio ionico superiore a quella delle illiti, caoliniti e cloriti (rispettivamente 10-40, 3-15 e 10-40 meq./100 gr.); la presenza di una pur piccola quantità di montmorillonite (80-150 meq./100 gr.) può spiegare come i valori da noi ottenuti siano superiori a 50 meq./100 gr. La presenza di una piccola quantità di vermiculite, la cui capacità di scambio ionico è pure molto elevata (100-150 meq./100 gr.), non sarebbe invece giustificata dai risultati delle precedenti ricerche.

### Considerazioni conclusive

A conclusione delle ricerche condotte sulle argille della zona di S. Clemente nella media Val Sillaro, si apre la discussione sulla composizione e sulla genesi delle argille stesse. Le nostre ricerche se fissano in modo sicuro alcuni punti fondamentali in base ai risultati ottenuti con tutti i metodi di analisi in uso per i minerali argillosi, ad un tempo lasciano aperte all'interpretazione alcune risultanze.

Sono punti sicuramente acquisiti:

- a) la presenza e prevalenza di un minerale illitico;
- b) la presenza di un minerale kanditico tipo « fireclay » in quantità notevole ma comunque subordinata rispetto all'illite;
- c) la presenza di minerali cloritici;
- d) la presenza di minerali a reticolo espansibile (montmorillonite);
- e) la presenza di uno scheletro sabbioso costituito da particelle con diametro superiore a  $2 \mu$  e di composizione varia.

Il minerale illitico dovrebbe ritenersi rappresentato da un tipo fortemente idrato e, come ha osservato Gallitelli, caratterizzato da un disordine reticolare relativamente ai piani basali. Ciò sarebbe confermato dalla presenza negli spettrogrammi di una banda quasi continua fra 9,9 Å e 14 Å.

Il minerale kanditico è senza dubbio di tipo « fireclay »: lo conferma la scomparsa e l'indebolimento di alcune interferenze nonché l'allargamento di altre, come ben risulta dagli spettrogrammi; lo confermano ancora i dati dell'analisi termodifferenziale e le micrografie elettroniche, come del resto si è accennato nelle relative parti descrittive.

I minerali cloritici sono sicuramente presenti in quantità sensibili: è però difficile stabilire la specie. L'esistenza inoltre di cloriti con struttura a strati misti complica notevolmente le cose poichè non è possibile precisare il carattere della interlaminazione che potrebbe anche essere quella di una clorite normale con una clorite a reticolo espansibile.

L'esistenza di un minerale a reticolo espansibile, messa bene in evidenza negli spettrogrammi dallo spostamento dell'interferenza basale da 14,2 Å a 17 Å, dopo trattamento con glicol-etilene, porta ad ammettere la presenza nelle nostre argille di una pur piccola quantità di montmorillonite; mentre tutti i risultati relativi alle altre ricerche sono in accordo, come in precedenza affermato, con la presenza di montmorillonite nelle nostre argille, le risultanze dell'analisi termica differenziale non denunciano una reazione nell'intorno dei 700° come ci si attenderebbe per una « tipica montmorillonite ». Questa risultanza può essere interpretata sia in base alla natura del minerale montmorillonitico (presenza di « montmorilloniti atipiche »), sia in base all'influenza dei rapporti quantitativi fra i diversi minerali presenti nei campioni analizzati.

Il riconoscimento dei componenti lo scheletro sabbioso è stato fatto al microscopio ricorrendo anche a determinazioni di indici di rifrazione. Si è rilevato in particolare che il quarzo è in granuli di varia forma limpidi o ricoperti di prodotti ocracei, che le miche chiare e scure si presentano in lamelline sfrangiate con accenni di alterazione cloritica nelle biotiti; le cloriti si presentano in lamelline debolmente colorate con bifrazione bassa caratterizzata da colori di interferenza dispersivi nei toni bleu. I pochi feldispati presenti sono difficilmente determinabili per essere profondamente alterati. Da misure statistiche di indici di rifrazione si sono determinati valori compresi fra i 1,52 e 1,56: difficile stabilire la presenza dell'ortoclasio. Fra i componenti dello scheletro

sabbioso si osservano inoltre aggregati di pirite in cubetti generalmente ossidati in superficie, cui si associano grumi di ossidi e idrossidi di ferro. Non mancano infine cristallini di apatite e di zircone e granulazioni carbonatiche.

Come sopra accennato esistono anche risultanze aperte all'interpretazione; fra queste la comparsa negli spettrogrammi, dopo trattamento con glicol-etilene delle frazioni argillose, di una interferenza a  $9,01 \text{ \AA}$ , la presenza e la scomparsa dopo riscaldamento a  $540^\circ$  di una interferenza  $d = 7,70 \text{ \AA}$  ed infine l'interferenza  $d = 11,2 \text{ \AA}$  accentuata dopo riscaldamento a  $540^\circ$  e trattamento con glicol-etilene. Indubbiamente queste risultanze sono da riferire alla presenza di minerali a strati misti di non facile interpretazione, anche perchè i dati ottenuti con tutte le altre ricerche non portano contributi risolutivi in tal senso in quanto validi per più di una interpretazione.

Se l'origine dei minerali costituenti lo scheletro sabbioso può risultare chiara nel quadro di un processo sedimentario, problematica è invece quella dei costituenti le frazioni fini delle nostre argille. Dal momento che i depositi argillosi in questione sicuramente si sono accumulati in seguito a trasporto meccanico, sarebbe molto interessante poter stabilire l'origine dei minerali argillosi esistenti prima dell'azione di trasporto e in particolare se debba ritenersi connessa ad azioni esogene od a processi idrotermali di bassa temperatura, od ancora ad entrambi. Interessante sarebbe inoltre precisare il contributo delle azioni diagenetiche ed ancor più le fasi evolutive a queste connesse.

Per poter giungere a qualche conclusione, anche se non definitiva, è indispensabile mettere in rapporto i risultati delle nostre ricerche con le osservazioni di altri Autori sulla genesi dei minerali argillosi. Dalla letteratura specifica al riguardo risulta che la montmorillonite nei sedimenti argillosi antichi è praticamente assente o si trova in piccole quantità. L'interpretazione data a tale osservazione è che la montmorillonite in seguito alla compattazione dei sedimenti viene nei tempi geologici deidratata sino ad un « rilassamento » del suo reticolo; una successiva reidratazione si rende quindi difficile e la montmorillonite tende a trasformarsi in minerali micacei e cloritici per l'effetto anche dell'assunzione di potassio e magnesio. Anche la caolinite nei sedimenti antichi è assente o si trova in piccole quantità per effetto delle successive

azioni diagenetiche che la trasformano in minerali micacei in seguito ad un processo analogo a quello ricordato per la montmorillonite.

In definitiva per quanto risulta nella letteratura si è potuto stabilire che la quantità di montmorillonite e caolinite decresce passando a sedimenti via via più antichi, nel mentre si ha un arricchimento dei minerali tipo illite, cloriti normali e cloriti a reticolo espansibile.

Queste conclusioni, tenuto conto che le nostre argille sono sicuramente di deposito marino e di età mesozoica, sono in accordo con i risultati delle nostre ricerche solo per quanto concerne le relazioni quantitative fra montmorillonite, illite, cloriti. La presenza nelle nostre argille di una sensibile quantità di minerale caolinitico sembrerebbe invece in contrasto con quanto sopra esposto. Anche Gallitelli (3) a conclusione delle sue ricerche su alcune argille dell'Appennino Modenese rileva tale contraddizione ed avanza l'ipotesi che la caolinite presente sia in parte « residua », in parte di neoformazione e posteriore alla diagenesi.

Noi alle considerazioni di Gallitelli vorremmo aggiungere che la presenza nelle nostre argille di quantità sensibili di caolinite tipo « fireclay » si può interpretare come conseguenza di processi di trasformazione e neoformazione favoriti da particolari condizioni di ambiente chimico. Dalla letteratura infatti risulta che nei sedimenti argillosi marini contenenti pirite è sempre presente una apprezzabile quantità di caolinite, mentre in quelli calcarei la caolinite è assente poichè il calcio impedirebbe la formazione di questo minerale. Queste osservazioni sono in accordo con la presenza nelle nostre argille, oltrecchè di « fireclay » di una apprezzabile quantità di pirite e con lo scarso contenuto in calcite. E farebbero rientrare i suddetti processi di trasformazione e neoformazione nel quadro delle azioni diagenetiche e post-diagenetiche.

Con recenti ricerche su sedimenti argillosi terziari e recenti è stato messo in evidenza come il contenuto in illite ed il grado di cristallinità dei componenti aumenti con la profondità. Così da ricerche (11) su sedimenti dell'Oceano Atlantico davanti alle coste della Carolina per campioni prelevati a diverse profondità risulta che i componenti argillosi sono sempre i medesimi cioè illite, clorite, caolinite, montmorilloniti mentre varia il grado di cristallinità.

Dalle nostre ricerche risulta un elevato contenuto in illite con alto grado di cristallinità nelle frazioni meno fini; ciò farebbe pensare ad una sedimentazione di mare piuttosto profondo delle argille



scagliose. La presenza di minerali kanditici a basso grado di cristallinità (fireclay) sarebbe in favore dell'ipotesi sopra avanzata che il « fireclay » sia un prodotto conseguente a processi di trasformazione e di neoformazione.

A conclusione desideriamo precisare che tutte le nostre considerazioni non intendono essere definitive dal momento che conclusioni più sicure si potranno trarre non solo dopo ricerche sistematiche su diversi affioramenti di argille scagliose, ma anche in seguito ad ulteriori ricerche intorno alla genesi dei minerali argillosi in generale.

#### BIBLIOGRAFIA

- (1) CORRENS C. W. (1937), *Die sedimente des equatorialen Atlantischen Ozeans*, Deutsche Atlantische Exped, Meteor. 1925-1927, Wiss. Ergeb. vol. III, parte 3, pag. 186, 240.
- (2) GALLITELLI P. (1954), *Clay minerals of the argille scagliose of the modenese appenninos*. « Clay Minerals Bulletin », vol. 2 n. 13.
- (3) GALLITELLI P. (1955), *Ricerche su alcune argille della formazione argilloscistosa appenninica*. « Mem. Soc. Tosc. Sc. Nat. », vol. LXII.
- (4) GALLITELLI P. (1955), *Risultati di alcuni anni di ricerche sull'altoctono appenninico*. Convegno su « Le argille scagliose ed i terreni in facies di Flysch dell'appennino », « Boll. Soc. Geol. It. ».
- (5) GRIM R. E., DIETZ R. S., BRADLEY W. F. (1949), *Clay mineral composition, of some sediments from the Pacific Ocean of the California coast and the gulf of California*. Bull. Geol. Soc. America, vol. 60, pag. 1785.
- (6) HUNT J. M. (1950), *Infrared spectra of clay minerals*. Am. Petroleum Inst. Prel. Rept. 8 105-121.
- (7) HUNT J. M., WIEHERD M. P., BONHAM (1950), *Infrared adsorption spectra of minerals and other inorganic compounds*. Anal. Chemistry, vol. 22, pagine 1478-1497.
- (8) HUNT J. M., e TURNER D. S. (1953), *The determination of the mineral constituents of rocks by infrared spectroscopy*. Anal. Chemistry, vol. 25 pagine 1169-1174.
- (9) KELLER W. D. e PICKETT E. E. (1949), *Absorption of infrared radiation by clay minerals*. « Am. Jour. Sci. », vol. 248, pp. 264-273.
- (10) KELLER W. D., BIGGS J. H. (1952), *Infrared spectra of some rock-forming minerals* « Am. Jour. Sci. », vol. 250, pp. 453-471.
- (11) HAYDN H. MURRAY, and ABDULLAH S. SAYYAB (1955), *Clay mineral studies of some recent marine sediments of the north Carolina coast*. « Clays and clay minerals » publication 395.



#### SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1. — Micrografia elettronica su una frazione  $< 1\mu$  dell'argilla Asc<sub>1</sub>.

Fig. 2. — Micrografia elettronica su una frazione  $< 1\mu$  dell'argilla Asc<sub>2</sub>.

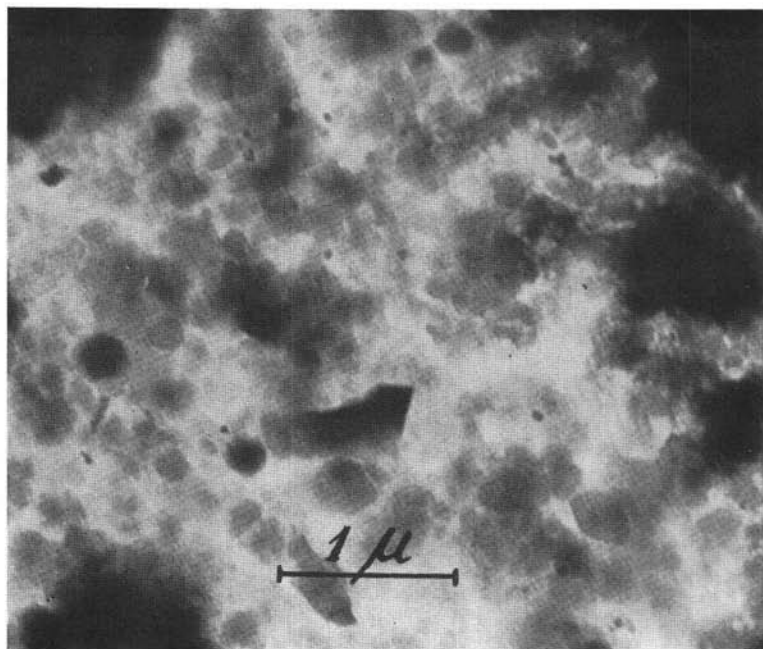


Fig. 1

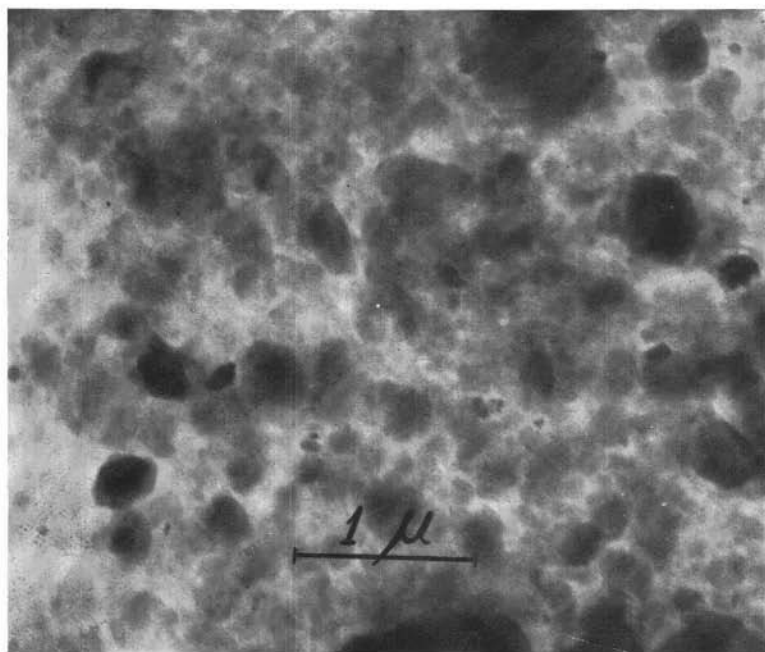


Fig. 2