

R. PELLIZZER e G. GUIDETTI

ULTERIORI RICERCHE SULL'ANDREATTITE
NUOVO TERMINE DELLA SERIE ILLITI-IDROMICHE (*)

Riassunto. — Vengono riferiti i risultati di ricerche roentgenografiche e termodifferenziali sul nuovo termine della serie illiti-idromiche segnalato da Andreatta, per il quale Mackenzie propose il nome di andreattite.

In base ai risultati ottenuti si conclude che l'andreattite non è un minerale a strati misti e ad un tempo si risolvono i dubbi sulla sua identità come termine della serie illiti-idromiche.

Riprendendo poi alcune determinazioni del Mackenzie, viene discusso un problema di ordine generale relativo al gruppo delle illiti e vengono avanzate le seguenti proposte:

a) attribuire a termini del gruppo delle illiti solo le reazioni di disossidazione nell'intervallo di temperatura 550°-600°C;

b) distinguere nel gruppo medesimo i minerali che danno la reazione endo-termica nell'intorno dei 900°C da quelli che non danno tale reazione.

Si conclude mettendo in evidenza come una distinzione in base a quanto sopra sia più netta e probante di altre basate sulle variazioni di composizione chimica e come non siano possibili chiare distinzioni basate solo sui dati roentgenografici. Questi, assieme a quelli chimici, costituiscono una premessa per un primo inquadramento che troverà nell'analisi termica-differenziale una ulteriore risoluzione.

Summary. — X ray and D.T.A. data are given concerning the new member of the series from the illites to hydromicas, signalled by Andreatta, for which Mackenzie suggested the name Andreattite.

From the results of these experimental researches it is concluded that andreattite is not a mixed-layer mineral and, at the same time, the uncertainties about its being a member of the series from the illites to hydromicas are resolved. Starting from some data by Mackenzie, a general problem is discussed, concerning the illite group and some suggestions are offered:

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

a) to ascribe to terms of the illite group only the pure dehidroxilation reaction in the temperature range 550°-600°;

b) to distinguish, in the same group the minerals shawing endo-exothermic recation at 900°C from those which do not.

On conclusion it is emphasized that such a discrimination is clearer and more probative than others based on chemical composition and that plain distinctions are not possible purely by means of X-ray data. These, together with chemical composition, constitute an introduction for an enrolment which will find further solution in D.T.A. data.

Premessa

Nel 1948 il Prof. Ciro Andreatta (1) comunicava al XVIII Congresso Geologico Internazionale di Londra l'esistenza di un nuovo termine della serie illiti-idromiche. Successivamente pubblicava i dati delle sue ricerche con una nota al « Periodico di Mineralogia » ed una memoria all'Accademia delle Scienze di Bologna (2-3). Nella prima venivano riportati i dati relativi allo studio microscopico, chimico e roentgenografico nonchè considerazioni sui passaggi miche-idromiche-montmorilloniti; nella seconda i dati relativi allo studio del giacimento idrotermale di Capalbio ove fu rinvenuto il minerale sopra citato.

Mackenzie (8-9), prendendo in esame i dati delle suddette ricerche, proponeva di chiamare andreattiti i minerali per i quali Andreatta aveva suggerito il nome di illidromiche, distinguendo una Al-andreattite da una Mg-andreattite. Mackenzie riteneva in tale modo di poter tra l'altro dare ai nuovi termini un nome più idoneo per la loro posizione nelle serie.

Il Prof. Ciro Andreatta, ritenendo le sue ricerche non complete in quanto lasciavano aperto il problema se il nuovo termine si dovesse considerare o meno un minerale a strati misti, ci consigliò di intraprendere sul medesimo materiale da Lui studiato a suo tempo ulteriori ricerche, a noi rese possibili dalla nuove apparecchiature installate nell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna: quella per l'analisi termica differenziale della Leeds e Northrup e lo spettrometro XRD5 della General Electric.

L'opportunità di intraprendere le nuove ricerche si ravvisava inoltre in quanto da parte di alcuni studiosi (5-6) erano stati avanzati dubbi sulla individualità come specie della andreattite.

Preparazione dei campioni

I campioni, come risulta dalle ricerche di Andreatta, benchè provengano da uno strato molto ricco del minerale studiato, sono sempre minutamente impregnati da una fine granulazione di cristalli cubici di pirite, talora riuniti e geminati a formare aggregati vari. Vi è inoltre una incipiente alterazione della pirite che ha prodotto chiazze giallognole rossastre di idrossidi di ferro.

Si è resa quindi necessaria una preparazione di campioni atta ad eliminare completamente la pirite e gli idrossidi di ferro. Trattandosi di minerali a peso specifico tanto diverso in un primo tempo avevamo ritenuto sufficiente una buona sedimentazione, previo spappolamento in acqua distillata con prolungata agitazione dei campioni.

Con tale trattamento, nonostante i ripetuti tentativi, non fu possibile eliminare completamente la pirite perchè molto spesso si trova inclusa nel minerale micaceo ed anche perchè gli idrossidi di ferro, formando una specie di pellicola protettiva intorno ai singoli cristallini di andreattite, impediscono una imbibizione completa di buona parte dei grumi, degli aggregati di cristalli e quindi un buon spappolamento. Non è servita quindi neppure l'aggiunta di dispersivi per raggiungere lo scopo.

Si è dovuto pertanto ricorrere ad un trattamento con HCl diluito per eliminare gli idrossidi di ferro prima di procedere alla sedimentazione. La sedimentazione è stata successivamente eseguita, previo lavaggio a fondo con acqua distillata, su 50 grammi di materiale con i metodi normalmente in uso per questo genere di operazione. In particolare sono state eseguite risedimentazioni sulle frazioni più fini per periodi massimi di 400 ore.

Solo con il suddetto trattamento si è potuto ottenere materiale completamente privo di pirite.

Successivamente, poichè i dati che si erano ottenuti al procedere delle ricerche, dimostravano l'opportunità di ripetere le ricerche stesse su materiale non sedimentato ma privo di pirite, i campioni naturali sono stati trattati con acqua regia e lavati con CS sino ad eliminazione completa dello zolfo.

Per il controllo del contenuto in pirite, si sono eseguite le analisi termodifferenziali e microscopiche su molte frazioni dei campioni preparati con gli accorgimenti su descritti.

Ricerche roengenografiche

Per l'analisi con i raggi X si è fatto largo uso di spettrogrammi di polvere e di aggregato utilizzando l'apparecchiatura XRD5 della General Electric.

Tali spettrogrammi sono stati eseguiti sia sui campioni naturali, sia sulle frazioni ottenute con la sedimentazione, sia su campioni trattati con acqua regia. Le condizioni sperimentali dimostrate si più adatte allo scopo, e quindi adottate di regola per gli spettrogrammi, sono:

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

Fenditure: 1°M R - M R - 0,2°;

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

Velocità del goniometro: 2° al minuto.

Desideriamo precisare che è stata nostra particolare preoccupazione tarare accuratamente l'apparecchiatura utilizzata; ciò per non avere i minimi dubbi sulla attendibilità dei nostri dati.

Nella tabella I sono riportati alcuni dei risultati ottenuti: nella prima colonna quelli relativi alla polvere naturale; nella seconda quelli relativi ad una frazione costituita da particelle con diametro inferiore a 1μ ; nella terza quelli relativi alla frazione $< 1 \mu$ saturata con glycol-etilene; nella quarta quelli relativi alla stessa frazione riscaldata per mezz'ora a 750°; nelle altre colonne sono riportati per confronto i dati relativi ad alcuni minerali studiati da altri Autori.

Gli spettrogrammi riprodotti nella figura 1 si riferiscono all'andreattite naturale (A_1) e frazioni ottenute per sedimentazione (A_2, A_3); quelli di figura 2 alla frazione costituita da particelle con diametro inferiore ad 1μ prima (A_4) e dopo la saturazione con glycol-etilene (A'_4), ed all'andreattite naturale trattata con acqua regia sino ad eliminazione completa della pirite (A_5).

TABELLA I

| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | |
|----------------|-------|----------------|---------------------|------------------|----|-------------------|----|---------------------------|----|--------------------|----|-----------------------|----|------------------------------|----|
| A ₁ | | A ₄ | | A ₄ ' | | A ₄ '' | | Idromuscovite Pretoria | | Illite Ballater | | Illite South Wales | | Min. strati misti Addo | |
| d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I |
| | banda | | banda accentuata | 17,00 | mf | | | | | | | | | | |
| | | | | 16,35 | | | | | | | | | | | |
| 9,816 | ff | 9,816 | ff | 9,816 | ff | 9,927 | ff | 10,00 | ff | 9,9 | f | 10,00 | ff | 10,47 | f |
| 7,03 | m | 7,075 | f | 7,075 | f | — | | — | | — | | — | | — | |
| 4,92 | f | 4,951 | mf | 4,951 | mf | 5,00 | f | 5,00 | f | 4,9 | m | 5,00 | m | 5,01 | d |
| 4,43 | d | 4,45 | m | 4,43 | d | 4,49 | f | 4,46 | f | 4,45 | ff | 4,46 | ff | 4,49 | m |
| 4,226 | dd | 4,22 | d | 4,22 | d | 4,28 | dd | 4,28 | d | 4,28 | d | — | | 4,25 | d |
| — | | — | | 4,07 | d | — | | 4,13 | d | 4,10 | d | — | | — | |
| 3,83 | dd | 3,86 | d | 3,86 | d | 3,897 | m | 3,86 | m | 3,87 | m | — | | — | |
| 3,70 | d | 3,72 | md | 3,70 | md | 3,78 | m | 3,72 | m | 3,64 | md | — | | 3,71 | d |
| 3,54 | md | 3,555 | mf | 3,545 | f | — | | — | | — | | — | | — | |
| 3,465 | md | 3,47 | m | 3,47 | mf | 3,51 | mf | 3,48 | m | — | | — | | — | |
| 3,287 | ff | 3,30 | ff | 3,30 | ff | 3,34 | ff | 3,34 | ff | 3,35 | ff | 3,32 | ff | 3,34 | ff |
| — | | — | | 3,253 | d | — | | — | | — | | — | | — | |
| 3,18 | md | 3,184 | m | 3,18 | d | 3,22 | mf | 3,19 | mf | 3,09 | md | — | | — | |
| 2,96 | md | 2,976 | m | 2,966 | md | 3,02 | m | 2,987 | mf | — | | 2,97 | dd | — | |
| 2,837 | md | 2,852 | md | 2,847 | md | 2,875 | m | 2,86 | m | 2,85 | m | 2,80 | dd | — | |
| 2,765 | d | 2,777 | d | 2,777 | d | 2,80 | d | 2,789 | m | — | | — | | — | |
| — | | — | | — | | — | | 2,578 | m | — | | — | | — | |
| 2,547 | md | 2,55 | m | 2,55 | d | 2,595 | d | 2,544 | f | 2,56 | ff | 2,55 | ff | 2,57 | m |
| — | | — | | — | | — | | 2,501 | d | — | | — | | — | |
| 2,47 | md | 2,485 | d | 2,483 | d | 2,512 | mf | 2,452 | m | 2,45 | md | 2,44 | d | 2,45 | d |

(continuez. Tab. I)

| 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | | 8 | |
|----------------|----|----------------|-----|------------------|----|-------------------|----|------------------------|---|-----------------|----|--------------------|----|------------------------|----|
| A ₁ | | A ₄ | | A ₄ ' | | A ₄ '' | | Idromuscovite Pretorio | | Illite Ballater | | Illite South Wales | | Min. strati misti Addo | |
| d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I | d | I |
| 2,37 | d | 2,377 | d | 2,375 | dl | 2,414 | d | 2,376 | m | 2,39 | m | 2,37 | md | 2,39 | d |
| — | | — | | — | | — | | — | | 2,23 | md | 2,23 | d | — | |
| | | | | | | | | | | 2,17 | | 2,17 | | | |
| 2,135 | dd | 2,125 | d | 2,13 | dl | 2,26 | dl | 2,143 | m | 2,14 | m | 2,14 | m | — | |
| 2,12 | | — | | — | | — | | 2,126 | m | — | | — | | — | |
| 1,98 | f | 1,987 | mf | 1,985 | mf | 2,00 | mf | 1,997 | m | 1,988 | m | 1,98 | m | — | |
| — | | — | | — | | — | | 1,972 | d | — | | — | | — | |
| 1,725 | dd | 1,685 | dd | n. d. | | n. d. | | 1,725 | d | — | | — | | — | |
| 1,65 | d | 1,654 | d | n. d. | | n. d. | | | | | | | | | |
| 1,64 | d | 1,64 | md | n. d. | | n. d. | | 1,644 | m | 1,647 | m | 1,64 | m | 1,664 | dd |
| | | | | | | | | | | | | | | 1,637 | |
| | | | | | | | | 1,595 | d | | | | | | |
| 1,55 | dd | | | | | | | 1,555 | d | | | | | | |
| 1,517 | dd | 1,517 | dd | n. d. | | n. d. | | 1,521 | d | | | | | | |
| 1,498 | d | 1,499 | d | n. d. | | n. d. | | 1,496 | m | 1,497 | f | 1,49 | ff | 1,498 | d |
| 1,447 | dd | 1,449 | dd | n. d. | | n. d. | | | | | | | | | |
| 1,418 | dd | | | | | | | | | | | | | | |
| 1,346 | d | 1,346 | md | n. d. | | n. d. | | | | 1,342 | md | 1,34 | d | | |
| 1,332 | dl | 1,336 | dl | n. d. | | n. d. | | | | 1,294 | m | 1,29 | m | | |
| | | 1,294 | ddl | n. d. | | n. d. | | | | 1,266 | | | | | |
| 1,242 | dl | 1,242 | dd | n. d. | | n. d. | | | | 1,24 | md | 1,24 | d | | |

Intensità: ff = fortissima; f = forte; m = media; md = media debole; d = debole; dd = debolissima; l = picchi larghi.

Da un primo esame dei dati riportati in tabella I e degli spettrogrammi delle figure 1 e 2 risulta che:

a) il campione naturale è costituito prevalentemente dal minerale in questione, cui si associano piccole quantità di minerali tipo caolinite e subordinatamente di minerali tipo montmorillonite;

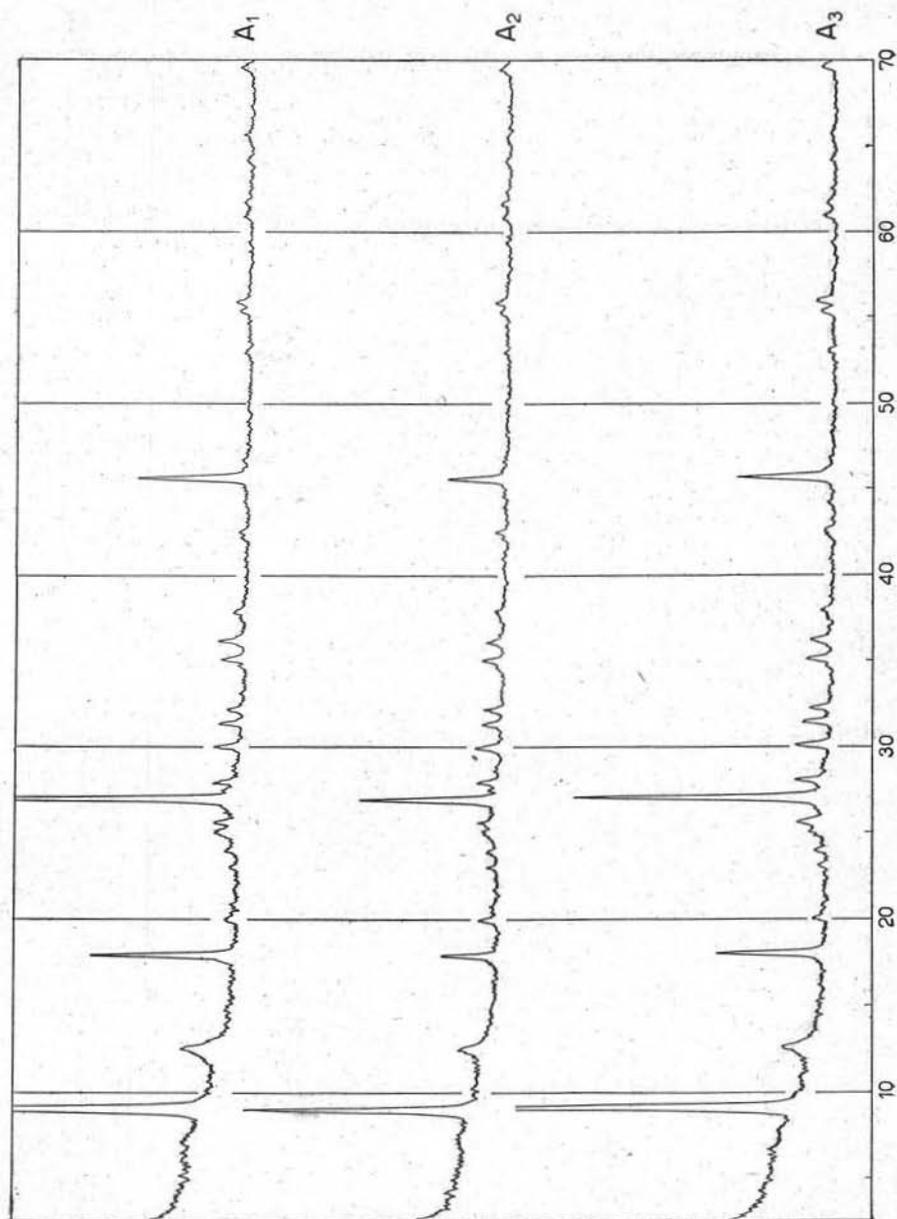
b) nelle frazioni ottenute per sedimentazione il contenuto in minerali caolinitici e montmorillonitici aumenta progressivamente da quelle con particelle a dimensioni più grandi a quelle con particelle a dimensioni più piccole;

c) il minerale in questione ha un'alta cristallinità, non è rigonfiabile ed è molto stabile.

Da un più accurato esame dei valori delle distanze reticolari d_{hkl} e dal confronto con quelle riportate nelle colonne 5, 6, 7, 8 si può rilevare che, entro il quadro di una buona concordanza, i valori d_{hkl} per l'andreattite naturale e frazioni ottenute per sedimentazione sono lievemente inferiori rispetto a quelli corrispondenti dell'idromuscovite e dell'illite, ed ancora che tali valori potrebbero riferirsi a quelli di una struttura tipo 2 M muscovite.

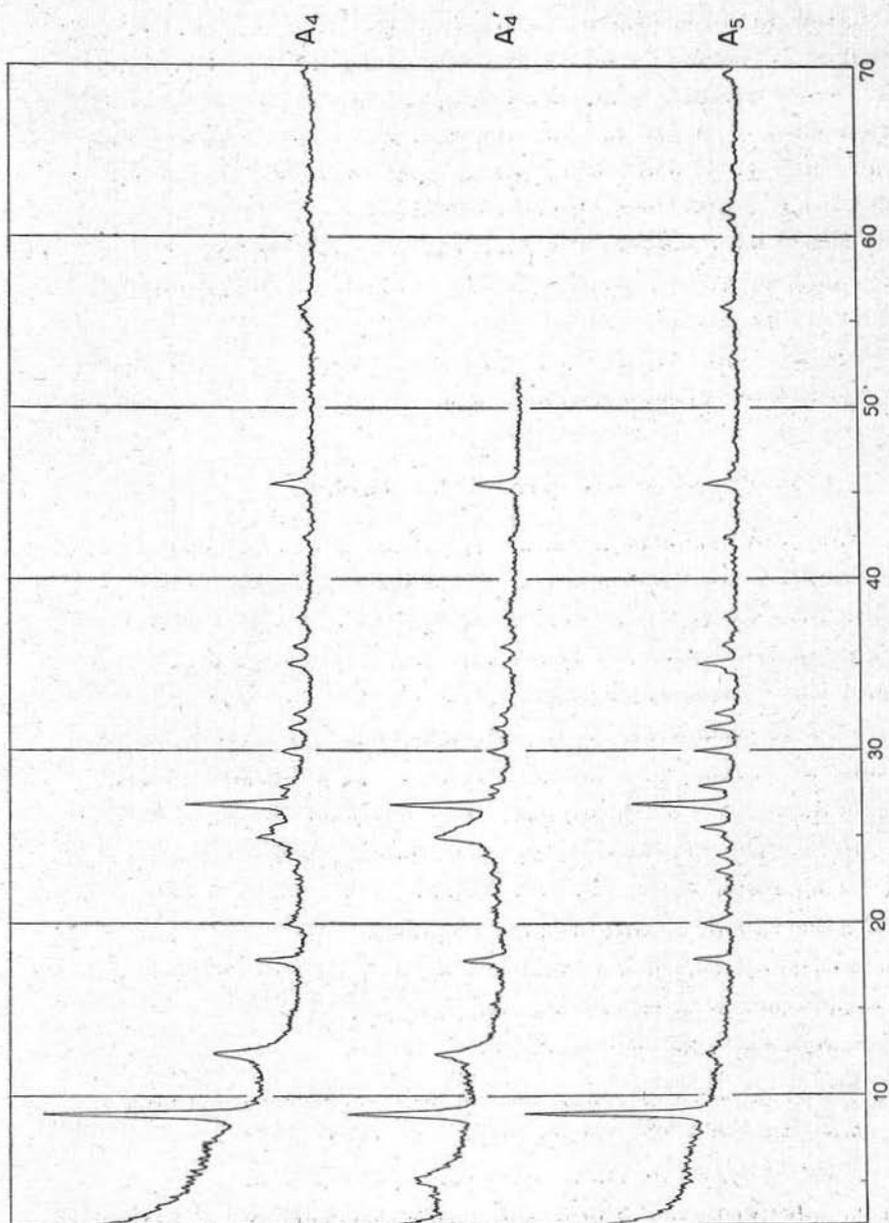
E' interessante rilevare come da una frazione con particelle inferiori a $0,1 \mu$ riscaldata per mezz'ora a 750° non solo si abbia la scomparsa degli effetti (v. Tab. I A''₄) dovuti ai minerali tipo caolinite e montmorillonite, ma anche uno spostamento, accompagnato dalle relative variazioni di intensità, dei valori d_{hkl} , tale da ridurre quella lieve contrazione prima ricordata dei valori stessi. Va in particolare segnalato l'aumento notevole dell'intensità dell'interferenza $d = 4,43 \text{ \AA}$ ed il relativo spostamento a $d = 4,49 \text{ \AA}$.

Per quanto concerne la banda sfumata rilevabile in alcuni spettrogrammi nella zona $11,5 \text{ \AA} - 12 \text{ \AA}$, poichè non è percettibile una netta interferenza tipica delle idrobiotiti, si può interpretare come dovuta a piccole quantità di una Mg-andreattite. Ciò tanto più in quanto il riscaldamento a 550° ed il trattamento con glycol-etilene non spostano la banda come avverrebbe per una struttura a strati misti tipo illite-vermiculite. Del resto anche le debolissime interferenze $d = 1,55 \text{ \AA}$ si potrebbero riferire a piccole quantità di un minerale micaceo triottaedrico. Ciò è anche in accordo con il fatto che la $d = 1,55 \text{ \AA}$ non è rilevabile nelle frazioni più fini. Rimane comunque il dubbio che tale interferenza appartenga ad una struttura tipo 3T muscovite; ciò tanto più in quanto è presente anche una interferenza $d = 1,517 \text{ \AA}$.



2θ Cu Kα

Fig. 1



2θ Cu K α

Fig. 2

Yoder e Eugster (6), prendendo in esame i dati roentgenografici pubblicati da Andreatta, oltre ad interpretare i dati stessi come i risultati di diffrazioni dovute ad una mescolanza di 2M muscovite + pirofillite + caolinite, fanno rilevare come « la distanza basale 9,52 Å sia troppo piccola per una normale muscovite o per una struttura a strati misti », ed ancora come « l'assenza del riflesso 002 della 2M muscovite e la presenza di un riflesso molto forte 006 possono far credere che la misura della distanza 002 sia in errore ».

I dati sopra riportati a precisazione di quelli di Andreatta, soprattutto per la distanza relativa a (002), risolvono i dubbi sollevati da Yoder e Eugster.

Quanto sopra esposto fa inoltre intravedere già come l'andreatite non sia un minerale a strati misti.

Analisi termica differenziale

Gli stessi campioni preparati per l'analisi roentgenografica sono stati utilizzati per l'analisi termica differenziale che è stata eseguita con la apparecchiatura ed il forno adoperato per la taratura precedentemente condotta secondo le direttive del Sottocomitato D.T.A. del « Comité International pour l'étude des argilles ».

Le curve relative sono riportate nella figura 3 e si riferiscono al campione naturale (A_1), ad una frazione con particelle di diametro $5-1 \mu$ ottenuta per sedimentazione (A_2), a frazioni ottenute per risedimentazione della A_2 trattata con HCl diluito e prelevate dopo 14 ore (A_3) e dopo 400 ore (A_4). Le curve relative ai campioni A_5 ed A_6 si riferiscono rispettivamente al campione naturale trattato con acqua regia sino ad eliminazione completa della pirite e ad una frazione del medesimo prelevata dopo 200 ore di sedimentazione.

Dall'esame delle curve suddette si può rilevare:

a) la presenza di una prima reazione endotermica nell'intervallo di temperatura $100^\circ-150^\circ$ comune a tutte le curve;

b) la presenza di una reazione esotermica nelle curve A_1 , A_2 , A_3 dovuta alla pirite soprattutto con il corrispondente picco particolarmente marcato nella curva A_1 e molto ridotto nella A_3 ;

c) la presenza in tutte le curve di una reazione endotermica nell'intorno dei 575° dovuta alla disossidrilazione;

d) la presenza di un flesso appena accennato nella zona dei 700° riferibile alla piccola quantità di minerali montmorillonitici già segnalata dalla analisi roentgenografica;

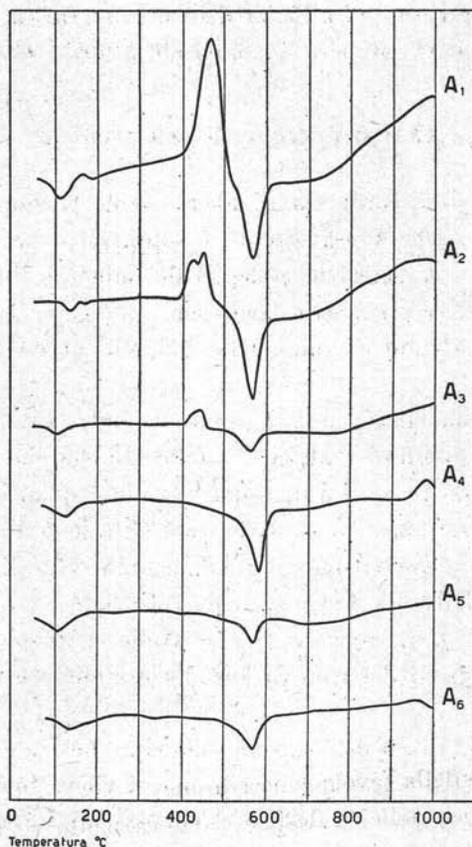


Fig. 3

e) l'assenza in tutte le curve della reazione endo-esotermica nell'intervallo di temperatura 850°-950°, tipica dei minerali illitici e ritenuta dipendente dalla sostituzione di Al^{3+} con Mg^{2+} e Fe ;

f) nella curva A₄ il picco endotermico corrispondente alla disossidrilazione spostato da 575° a 585° e più acuto rispetto alle altre, ed

inoltre in corrispondenza dei 920° una reazione esotermica non molto accentuata. Sono caratteri che mettono in rilievo la presenza di un maggior contenuto in minerali caolinitici nelle frazioni più fini. Per quanto meno marcatamente ciò si può rilevare anche dal confronto fra la curva A₅ e quella A₆.

I risultati sopra esposti confermano quanto si intravedeva già dall'esame dei dati relativi all'analisi roentgenografica, e cioè che l'andreattite non si deve ritenere un minerale a strati misti.

Analisi micrografico-elettroniche

Per un'ulteriore conferma di alcune delle conclusioni cui si era giunti con le ricerche sopra esposte e soprattutto per avere una più chiara visione dei caratteri morfologici del minerale in esame, nell'intento anche di ricercare particolarità che sarebbero sfuggite con altre osservazioni, sono state eseguite delle indagini al microscopio elettronico.

Le ricerche sono state condotte presso il Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Padova (*). I diversi campioni sono stati preparati disperdendo in cc. 1,5 di acqua distillata quantità minime delle singole frazioni, sottoposti successivamente all'azione di un agitatore ultrasonico Siemens con frequenza fondamentale 11,5 KHz. La sospensione è stata poi diluita 1:4 con acqua distillata; gocce di essa sono state deposte sui portaoggetti del microscopio elettronico (Siemens Elmiskop 1 A) ricoperti del film di collodio e lasciate essicare in termostato a 64°C.

Nelle figure 1, 3 e 4 della tavola sono riprodotte alcune delle micrografie eseguite. Dall'esame delle medesime si rileva molto bene la presenza di cristalli singoli o riuniti in aggregati di forma pseudorettagonolare o pseudoesagonale. I contorni dei cristalli sono netti e ben definiti; l'aspetto lamellare ed il carattere dell'immagine fanno ritenere che lo spessore sia tanto piccolo da identificarsi con quello di singoli cristalli.

(*) Desideriamo esprimere i più vivi ringraziamenti al prof. Renzo Vendramini, Direttore del Centro, per l'accoglienza e la squisita ospitalità, ed al Dott. Giulio Calapay per l'aiuto e collaborazione prestataci.

Per un controllo sull'equivalenza delle particelle esaminate al microscopio elettronico con quelle studiate ai raggi X sono state eseguite anche le diffrazioni elettroniche (Vedi tavola fig. 2) ottenute sotto una tensione acceleratrice di 80 KV corrispondente ad una lunghezza d'onda associata di 0,043 Å.

Sugli spettri di diffrazione elettronica sono state eseguite le misure per il calcolo dei valori di d_{hkl} ; i risultati ottenuti sono in buon accordo con quelli delle analisi roentgenografiche.

Si fa presente però che il numero delle linee corrispondenti alle varie diffrazioni è di gran lunga inferiore rispetto a quelle ottenute con i raggi X e che le diffrazioni sono limitate a valori di d_{hkl} inferiori a 6 Å. Nell'intervallo dei valori di d_{hkl} esplorato, il potere risolutivo della combinazione di lenti adottata è di circa 1/110.

Discussione

Alla luce delle ricerche sopra riportate si apre la discussione sull'individualità come specie dell'andreattite dal momento che molti Autori avevano avanzato dubbi in proposito. Alcuni Autori avevano fatto rilevare l'insufficienza dei dati, altri, partendo dai dati stessi, avevano come Yoder e Eugster (6), rivelato difficoltà che « impediscono l'inserimento di questo minerale quale termine di una serie completa dalle miche alla montmorillonite ».

Noi facciamo anzitutto rilevare che i dati relativi alle analisi roentgenografiche, oltre a quanto in precedenza affermato, mettono in evidenza come il minerale in questione dia effetti di diffrazione analoghi a quelli di una idromuscovite. Si hanno ad esempio le interferenze $d = 4,22$ Å e $d = 3,86$ Å che non corrispondono a quelle delle tipiche illiti ma sono proprie di idromuscoviti, sericiti, muscoviti.

Le curve D.T.A. d'altronde escludono che si tratti di idromuscovite, chè altrimenti non sarebbe giustificata la reazione endotermica a 575°. Questo rilievo ci pare determinante anche se non è in accordo con le conclusioni di Mackenzie, Walker, Hart (7) che hanno classificato come illiti minerali dei prodotti di decomposizione del granito del Bal-later.

Le conclusioni dei suddetti Autori a nostro avviso non sono giustificate in quanto l'analisi termica differenziale relativa ai suddetti minerali dà una reazione endotermica a 713° ed un debole flesso a 575° , flesso un pò più pronunciato nelle frazioni $< 0,2 \mu$, mentre all'analisi roentgenografica, che è in grado di svelare quantità di montmorillonite dell'1%, non risultano frazioni che mettano in evidenza quantità di minerali montmorillonitici sufficienti a giustificare la netta reazione a 713° della curva D.T.A. L'attribuzione all'illite del picco a 713° ci pare pertanto ingiustificata.

In figura 4 abbiamo riportate alcune delle curve D.T.A. di Mackenzie e di altri Autori, assieme a quella dell'andreattite, perchè a nostro avviso è fondamentale discutere a fondo il problema dovendosi puntualizzare questioni di valore generale, per noi più che mai importanti per poter porre al giusto posto il minerale oggetto delle nostre ricerche.

Come si può vedere dalla figura 4 si hanno sostanzialmente tre tipi di curve D.T.A. Le curve 1, 2 e 3 (relative a: Illite Fithian, Illite South Wales, Andreattite Capalbio) mostrano la reazione endotermica di disossidrilazione nell'intorno dei 570° e fra essi solo la curva 1 mostra anche la reazione endo-esotermica nell'intorno dei 900° . Le curve 4 e 5 (relative a: Illite Ballater, idromuscovite Pretoria) mostrano detta reazione nell'intorno dei 713° .

A questo punto si pone il problema se si devono ritenere illiti minerali con reazione endotermica di disossidrilazione nell'intorno dei 700° , oltre alla reazione endotermica intorno ai 130° , e con diffrazioni tipo quelle riportate da Mackenzie. Noi saremmo del parere di classificare tali minerali come idromuscoviti, in accordo anche con le ricerche Heysteck (5). E questo tanto più nel caso particolare delle illiti del Ballater che mettono in evidenza diffrazioni $d = 4,28 \text{ \AA}$ e $d = 3,87 \text{ \AA}$, ed un chimismo in miglior accordo con le idromuscoviti, come del resto ha fatto rilevare lo stesso Mackenzie.

Rimane ancora aperto il problema se si devono ritenere illiti sia i minerali che all'analisi termica differenziale danno la reazione endo-esotermica intorno ai 900° , sia quelli che non danno tale reazione, dal momento che essa viene giustamente attribuita alla presenza di una certa quantità di Mg^{2+} e Fe in coordinazione ottaedrica al posto dell' Al^{3+} .

A questo punto il problema posto diviene di ordine generale in quanto interessa non soltanto una fondamentale questione di nomenclatura. Noi riteniamo che si sia giunti al punto di stabilire o meno, come ebbe a prevedere Grim (4) nella sua trattazione sui minerali ar-

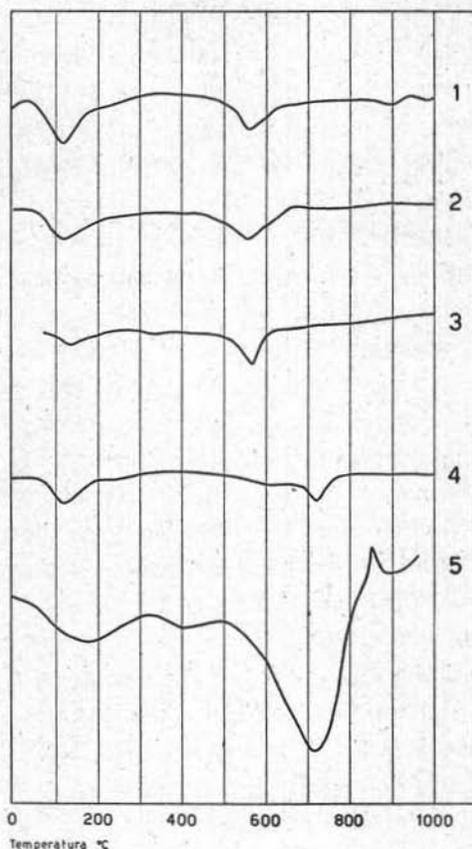


Fig. 4

gillosi, « l'opportunità di suddividere i gruppi od eventualmente di tener conto soltanto di ampie categorie nettamente diverse ». Grim, sempre nel suo trattato (pag. 67), fa rilevare come « in alcuni casi non è possibile con i metodi analitici correntemente usati identificare le forme polimorfe delle illiti. Si conoscono illiti diottaedriche in cui Al è sostituito da un pò di Mg, Fe. Non si sa definitivamente se esistono o

meno relazioni di isomorfismo tra le illiti diottaedriche e triottaedriche». Ed ancora Grim (pagina 235) afferma che « non si possono ancora stabilire relazioni tra le variazioni delle caratteristiche termiche e le variazioni di composizione e di caratteri strutturali delle illiti ».

A noi pare che allo stato attuale si possa puntualizzare la questione; avanziamo pertanto le seguenti proposte:

a) attribuire a termini del gruppo delle illiti solo le reazioni di disossidrilazione comprese nell'intervallo di temperatura 550°-600°;

b) distinguere nel gruppo medesimo i minerali che danno la reazione endo-esotermica nell'intorno dei 900°, da quelli che non danno tale reazione.

Una volta fissate le suddette condizioni, tenuto conto che la presenza e l'assenza della reazione endo-esotermica intorno ai 900° sono espressioni delle relazioni fra le variazioni delle caratteristiche termiche e le variazioni di composizione e di caratteri strutturali dei minerali del gruppo in questione, si deve stabilire l'opportunità o meno di usare un nuovo nome per i minerali che non danno la suddetta reazione. Le nostre ricerche ravvisano tale opportunità. E poichè Mackenzie ha proposto di chiamare andreattite il minerale oggetto del presente studio, noi saremmo ben lieti, in onore al Prof. Ciro Andreatta, che andreattiti fossero definiti tutti i minerali aventi caratteri analoghi, compresi i minerali già definiti illiti le cui curve D.T.A. sono prive della reazione endo-esotermica intorno ai 900°.

Ci pare infatti che una distinzione in base a quanto sopra sia più netta e probante di altre distinzioni basate sulle variazioni di composizione chimica: non è possibile fissare dei netti limiti di chimismo là dove esistono graduali passaggi, anche perchè l'errore sperimentale nelle determinazioni chimiche ha un ruolo importante ed ancora perchè i materiali da analizzare difficilmente hanno un sufficiente grado di purezza, ed è in generale impossibile ottenere separazioni capaci di ovviare a tali inconvenienti. Nè d'altronde è possibile una netta distinzione in base ai soli dati roentgenografici, chè quest'ultimi devono costituire, assieme anche a quelli chimici, una premessa per un primo inquadramento che troverà nell'analisi termica differenziale, in base a quanto sopra esposto, una ulteriore risoluzione.

BIBLIOGRAFIA

- (1) ANDREATTA C. (1949), *A new type of illite-hydromica in a hydrothermal deposit.* « Clay Minerals Bulletin » n. 3.
- (2) ANDREATTA C. (1949), *Studio di un nuovo termine della serie illiti idromiche in giacimento idrotermale e considerazioni sui passaggi miche-idromiche-montmorillonite.* « Periodico di Mineralogia » XVIII, n. 1.
- [3] ANDREATTA C. (1948), *Studio del giacimento idrotermale di minerali argillosi di Capalbio (Orbetello).* Mem. Acc. delle Scienze dell'Istituto di Bologna. Serie X, r.v.
- (4) GRIM R. E. (1953), *Clay Mineralogy.* Mc. Graw-Hill, London.
- (5) HEYSTEK H. (1955), *A some hydrous micas in South African clays and shales.* « Clays and clay minerals. pubbl. » 395.
- (6) YODER H. S. and EUGSTER M. P. (1955), *Sintetic and natural muscovites.* « Geoch. et Cosmoch. Acta ». Vol. 8, pp. 273.
- (7) MACKENZIE R. C., WALKER G. F., HART R. (1949), *Illite occuring in decomposed granite at Ballater, Aberdeenshire.* « Min. Mag. ». Vol. XXVIII, pp. 704.
- (8) MACKENZIE R. C., *Minerals in clay.* « An. Edaph. Fisiol. veg. » 13, pp. 111-139.
- (9) MACKENZIE R. C., *The differenzial thermal Investigation of clays.* 1957

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA

Fig. 1. — Micrografia elettronica di aggregati lamellari di andreattite.

Fig. 2. — Spettro di diffrazione elettronica relativo agli aggregati di fig. 1.

Fig. 3. — Micrografia elettronica di cristalli lamellari sovrapposti di andreattite.

Fig. 4. — Micrografie elettroniche di andreattite: *a*) cristallo singolo; *b*) lamelle pseudo-esagonali sovrapposte.

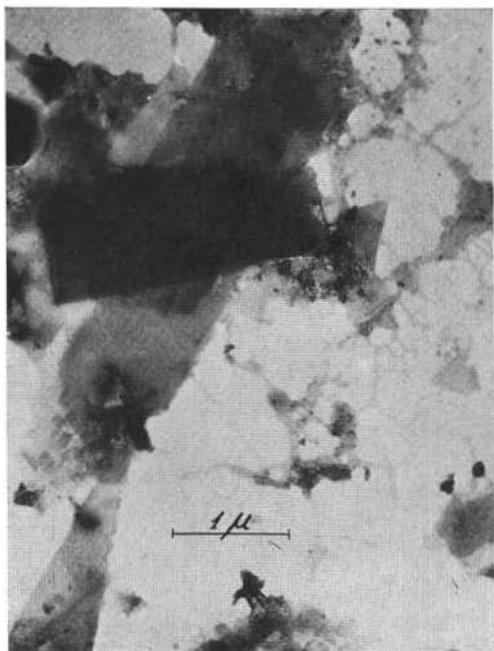


Fig. 1

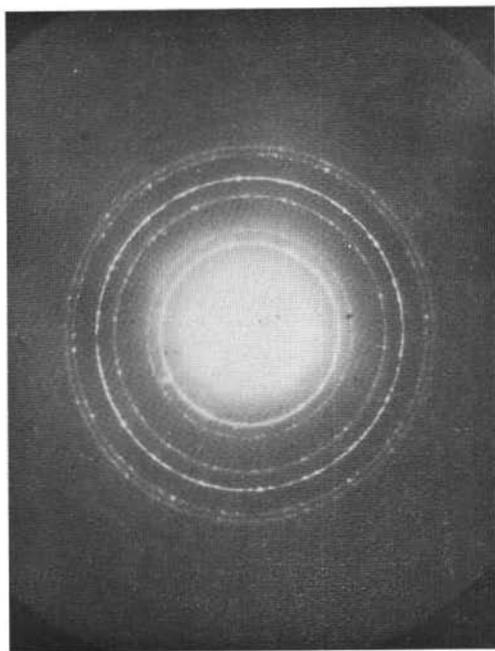


Fig. 2

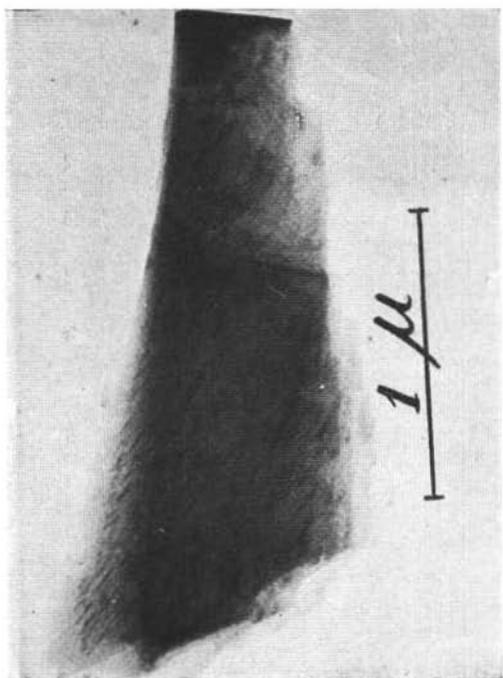


Fig. 3

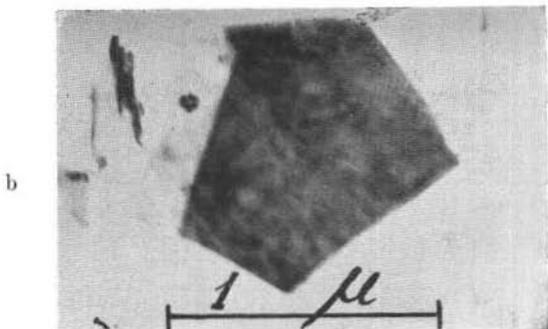
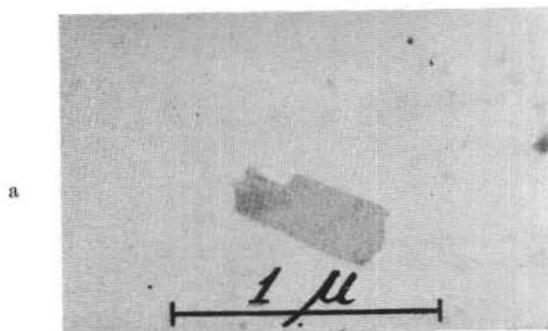


Fig. 4