

FERNANDO VENIALE

UN MINERALE A STRATI MISTI IRREGOLARI
« SWELLING » CLORITE-SAPONITE
IN SUOLI DERIVATI DA ROCCE SERPENTINITICHE
DELLA FORMAZIONE OFIOLITICA APPENNINICA
(S. MARGHERITA STAFFORA, APPENNINO PAVESE)

Riassunto. — Una roccia serpentinitica, il cui componente predominante è risultato essere la varietà lizardite (minerali del gruppo del serpentino), è stata trasformata in un suolo che presenta vari gradi di alterazione; i risultati delle analisi roentgenografiche e termodifferenziali, la capacità di scambio delle basi, lo studio mediante il microscopio e la diffrattometria elettronica hanno permesso di stabilire la presenza, entro i diversi livelli del suolo, di un minerale ad interstratificazione irregolare « swelling » clorite-saponite. Vengono discusse la natura di tale minerale e la relativa genesi.

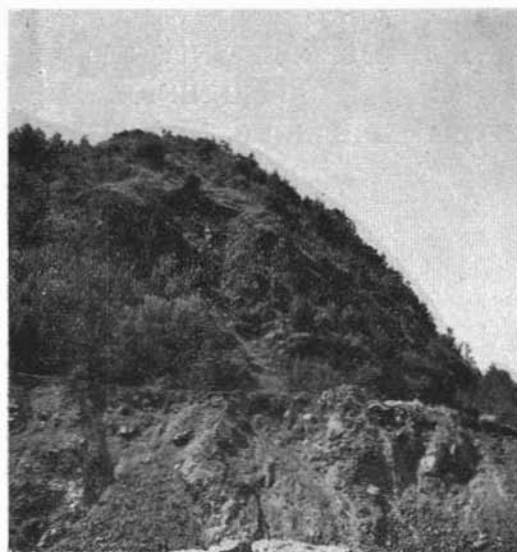
Summary. — A serpentinite rock mainly constituted of the lizardite variety (serpentine mineral group) was found transformed in soil showing various stages of alteration. The x-ray, d.t.a., C.E.C. data and the study by means of electron microscopy and diffraction have confirmed the presence of a randomly mixed-layer « swelling » chlorite-saponite mineral. The nature of such a mineral and its genesis are discussed.

Sulla destra orografica del T. Staffora vicino a S. Margherita (Appennino Pavese), in seguito ai lavori di allargamento della strada provinciale tra Varzi ed il Passo del Brallo, è stata messa in evidenza una massa serpentinitica, la quale risulta gradualmente trasformata in un suolo che presenta differenti stadi di alterazione nettamente riconoscibili per il diverso colore degli strati che lo costituiscono (vedi fig. 1 A, B).

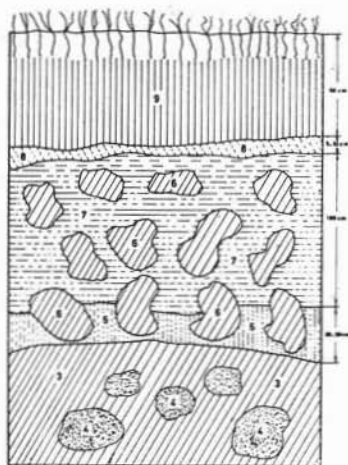
La roccia non trasformata è una serpentinite costituita prevalentemente dalla varietà lizardite ⁽¹⁾ e presenta solo una leggera altera-

⁽¹⁾ I risultati dettagliati dello studio di questo minerale saranno esposti in altra nota (Veniale, 1962a); nella fig. 2 B viene riportato il diffrattogramma relativo per confronto con quelli eseguiti sui materiali di trasformazione in cui è presente anche il minerale a strati misti.

zione superficiale in talco-steatite, mentre non si notano vene di talco, magnesite, calcite, ecc. così comuni in molte serpentinita di altre giaciture entro la formazione ofiolitica appenninica; entro i prodotti di trasformazione della serpentinita è stata riconosciuta la presenza di un minerale ad interstratificazione irregolare di « swelling » clorite e saponite.



A



B

Fig. 1.

- A) Veduta della massa di serpentinita progressivamente trasformata (parte inferiore della fotografia).
- B) Profilo schematico dei vari livelli del suolo in cui è stata trasformata la serpentinita:

Terreno vegetale superficiale

- Camp. 9 - suolo verde scuro
- » 8 - livello bruno-nerastro
 - » 7 - livello rossastro
 - » 6 - frammenti di serpentinita con alterazione superficiale rossastra
 - » 5 - materiale incoerente bruno-giallastro
 - » 4 - noduli di alterazione entro la serpentinita
 - » 3 - roccia serpentinitica

Analisi roentgenografiche (2) - Le frazioni argillose (diametro sferico equivalente $< 2\mu$ (3)) sono state analizzate con uno spettrometro di diffrazione dei raggi X costruito dalla Philips, munito di contatore proporzionale a xeno e con registrazione delle riflessioni previa selezione in un discriminatore. Il portacampioni cilindrico è rotante (~ 90 giri per min'). E' stata usata la radiazione $\text{Co}_{K\alpha}$, $\lambda = 1,787 \text{ \AA}$.

Poichè nella frazione argillosa si ha la presenza di altri minerali oltre quello a strati misti, l'indicizzazione delle riflessioni basali di ordine elevato (serie integrale), tra l'altro non sempre ben evidenti data l'irregolarità della interstratificazione, non è stata sempre possibile in modo chiaro anche per le sovrapposizioni che in certi casi si vengono a verificare. Tuttavia, unicamente le variazioni che si verificano nel rango degli angoli bassi del diffrattogramma (per valori di $2\theta < 15^\circ$ con la radiazione del cobalto) sono importanti per l'identificazione; perciò per semplicità sono state riportate solamente queste (vedi fig. 2).

Nello stato naturale si ha una riflessione basale a $13,6 \text{ \AA}$, per lo più bandata ed estendentesi da $13,3$ a $14,2 \text{ \AA}$; dopo saturazione con glicerolo si nota un rigonfiamento del reticolo a $17,8 \text{ \AA}$ e la riflessione è ben definita, accompagnata dalla comparsa di un netto riflesso a $8,9 \text{ \AA}$ (2° ordine). Data l'insufficienza dei dati finora a disposizione non è stato preso qui in considerazione il riflesso a 11 \AA che compare nel diffrattogramma di alcuni materiali dopo che sono stati saturati con glicerolo.

I trattamenti termici (4) provocano una contrazione graduale della

(2) Eseguite presso l'Institute for Soil Survey, Wageningen (Olanda).

(3) I materiali grezzi costituenti i vari livelli del suolo sono stati sospesi e dispersi in una soluzione acquosa $0,01 \text{ N}$ di NaOH entro un cilindro Attenberg; sono state separate varie frazioni $> 80\mu$; $80 - 16\mu$, $16 - 2\mu$; $< 2\mu$. Quest'ultima per sedimentazione sifonandola dal cilindro e poi concentrandola su bagno-maria; la sospensione è stata filtrata sotto aspirazione, raccogliendo la frazione argillosa su membrana-filtro speciale per materiali colloidali tipo Zsigmondy, ed infine lasciata essicare.

(4) I campioni sono stati riscaldati in forno graduato alle temperature desiderate per la durata di 2 ore e quindi preparati per l'irraggiamento nel più breve tempo possibile allo scopo di evitare che si reidratassero nell'atmosfera; sono stati

distanza basale: essa è appena sensibile a 100° C (13,1 Å); e 350° C si determina un collasso reticolare a 12,7 Å ed a 550° C il riflesso si sposta fino a 12,5 Å.

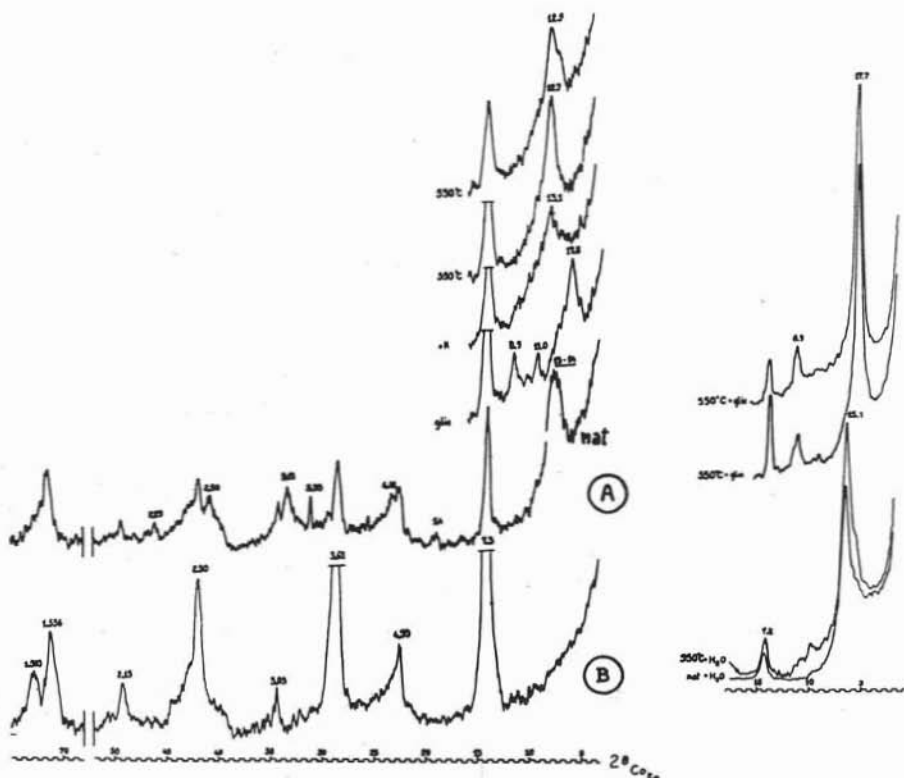


Fig. 2. — *Diffrattogrammi ai raggi X.*

- A) Materiale in cui predomina il minerale a strati misti «swelling» clorite-saponite allo stato naturale e dopo i vari trattamenti.
 B) Serpentino varietà lizardite (roccia fresca).

Quando i materiali prima riscaldati a 350° C e 550° C vengono trattati con glicerolo presentano la stessa capacità di rigonfiamento dei

usati campioni separati per il riscaldamento alle diverse temperature, perchè è stato riscontrato (Warsaw-Rosenberg-Roy, 1960) che, usando materiali prima riscaldati a temperature inferiori, si hanno differenze, sebbene non molto sensibili, nei risultati ottenuti a temperature più elevate.

campioni allo stato naturale, verificandosi un riflesso a 17,7 Å accompagnato da quello di 2° ordine a 8,9 Å; il trattamento con H₂O determina invece uno spostamento del riflesso basale solo a 15,1 - 15,5 Å, sia per i materiali allo stato naturale che per quelli previamente riscaldati.

Dopo ebollizione con KCl si produce una contrazione a 13 Å, più raramente fino a 12,8 Å.

Analisi termica differenziale - I materiali previamente essiccati a 105° C sono stati analizzati con l'apparecchio di De Bruyn (1954) ⁽⁵⁾; le termocoppie sono di Pt-Pt/Rh ed il loro potenziale viene amplificato prima di essere registrato con un recorder Brown. Attraverso il pozzetto viene fatto passare un flusso di azoto alla pressione di 0,01 mm. Hg per evitare che reazioni esotermiche di ossidazione possano mascherare reazioni dovute ai materiali esaminati. Le termocoppie sono disposte fuori dal campione, anziché nell'interno, secondo il principio di Boersma (1955). Il blocco portacampioni è di nichel; il rapporto di riscaldamento è stato di 10° C per min'. Come inerte termico è stata impiegata allumina cristallina, specialmente preparata per determinazioni di carbonio, libera da alcali superficiali e con dimensioni < 60 mesh. Per confronto viene anche riportata (fig. 3 A) la curva di ATD del serpentino lizarditico, le cui caratteristiche sono riferibili ad un termine dei minerali del gruppo del serpentino di tipo crisotilo ricco di magnesio ⁽⁶⁾: picco endotermico non ben definito a bassa temperatura, un altro picco endotermico netto e prominente con minimo a 685° C ed un picco esotermico molto intenso ed acuminato ad 820° C. Un particolare degno di nota è lo spostamento delle temperature di reazione verso valori più bassi come conseguenza della diminuzione delle dimensioni delle fibre di lizardite (fig. 3 B, curva punteggiata); è questo un argomento i cui

⁽⁵⁾ Le analisi termodifferenziali sono state eseguite presso il Soil Mechanics Laboratory, Delft (Olanda).

⁽⁶⁾ Sulla base delle curve di ATD non è possibile una esatta distinzione fra i minerali del gruppo del serpentino, se non unicamente fra crisotilo ed antigorite (Kourimsky-Satava, 1954; Nagy-Faust, 1956; Kalousek-Muttart, 1957), in quanto sembra che le proprietà termiche delle altre varietà siano intermedie fra quelle di questi due termini.

risultati sono esposti in una nota separata in questo stesso volume (Veniale, 1962, b).

Le frazioni argillose dei livelli del suolo in cui è presente il minerale a strati misti mostrano termogrammi (fig. 3 C) con un ampio e più definito picco a bassa temperatura avente un minimo a 180°C ; ad esso

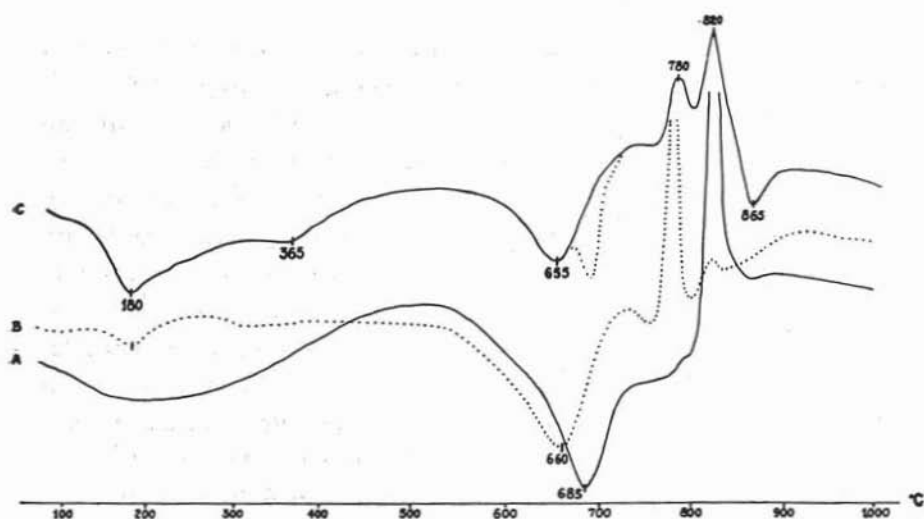


Fig. 3. — Termogrammi di ATD.

- A) Serpentino varietà lizardite.
 B) Prodotto di trasformazione del serpentino, in cui predominano fibre fratturate e minute, ridotte a dimensioni nettamente inferiori rispetto a quelle del serpentino massivo.
 C) Livello del suolo verso la superficie, in cui predomina invece il minerale a strati misti « swelling » clorite-saponite.

segue un lieve flesso pure endotermico a 365°C , dovuto agli ossidi idrati di ferro. Il picco endotermico principale ha il suo apice a 655°C , ma, nei casi in cui sono presenti ancora fibre relativamente ben sviluppate di lizardite (fig. 4 B), esso risulta sdoppiato con comparsa di un secondo minimo a 680°C . Seguono poi due picchi esotermici ben marcati con massimi a 780°C e 820°C , rispettivamente. Infine si nota un piccolo endotermico relativamente evidente con minimo a 865°C .

Potere di scambio delle basi - La capacità di scambio cationico, determinata nelle frazioni $< 2\mu$ dei materiali costituenti i vari livelli del suolo, ha dato i seguenti valori totali:

camp. 4 =	29,6	me/100 gr.
» 5 =	54,5	» »
» 7 =	44,4	» »
» 8 =	68,7	» »
» 9 =	62,7	» »

Discussione dei risultati, considerazioni sulla natura del minerale a strati misti e relativa genesi. - Lo studio dei prodotti di trasformazione, per azione di fluidi idrotermali o dovute a processi di alterazione atmosferica, di rocce basiche ed ultrabasiche facenti parte della formazione orofoliotica appenninica è divenuto di particolare interesse durante gli ultimi anni, specie in seguito all'impulso dato alle ricerche da parte della scuola modenese (Gallitelli, 1955-1959; Alietti, 1959) (7), cui si possono aggiungere altri contributi ad opera di Minguzzi (1948), Mazzi (1951), Giuseppetti (1953), Malquori-Cecconi (1956 a, b).

Le caratteristiche del minerale di S. Margherita Staffora, come si deducono dai risultati ottenuti mediante i vari metodi esposti, permettono una identificazione positiva della sua natura: esso si può interpretare come un'alternanza irregolare di strati costituiti da « swelling » clorite (8) e saponite (vedi schema p. 179 in Vivaldi-MacEwan, 1960).

Ambedue questi minerali presentano nello stato naturale una dimensione basale del reticolo di $\sim 14 \text{ \AA}$. I valori leggermente inferiori e le loro variazioni possono essere dovuti alla differente distribuzione delle dimensioni delle particelle, al diverso grado di cristallinità (degradazione) rivelati anche dalle microfoto eseguite al microscopio elettronico (vedi fig. 4 B, C, D), fattori questi da mettere in relazione con la genesi legata alla trasformazione in suolo del serpentino massivo (vedi paragrafo inerente le cloriti sedimentarie e dei suoli in Warshaw-Rosenberg-Roy, 1960).

(7) Vengono per brevità citati solo i lavori riassuntivi, rimandando all'ampia bibliografia in essi citata.

(8) « Swelling » clorite intesa nel senso di Stephen-MacEwan (1950-1951), cioè un minerale che nello stato naturale presenta una distanza reticolare basale (001) a $\sim 14 \text{ \AA}$, stabile per riscaldamento a 500°C (si contrae dando un forte riflesso a $13,8 \text{ \AA}$ solo dopo riscaldamento a questa temperatura per diverse ore), che si rigonfia a $17,8 \text{ \AA}$ per trattamento con glicerolo.

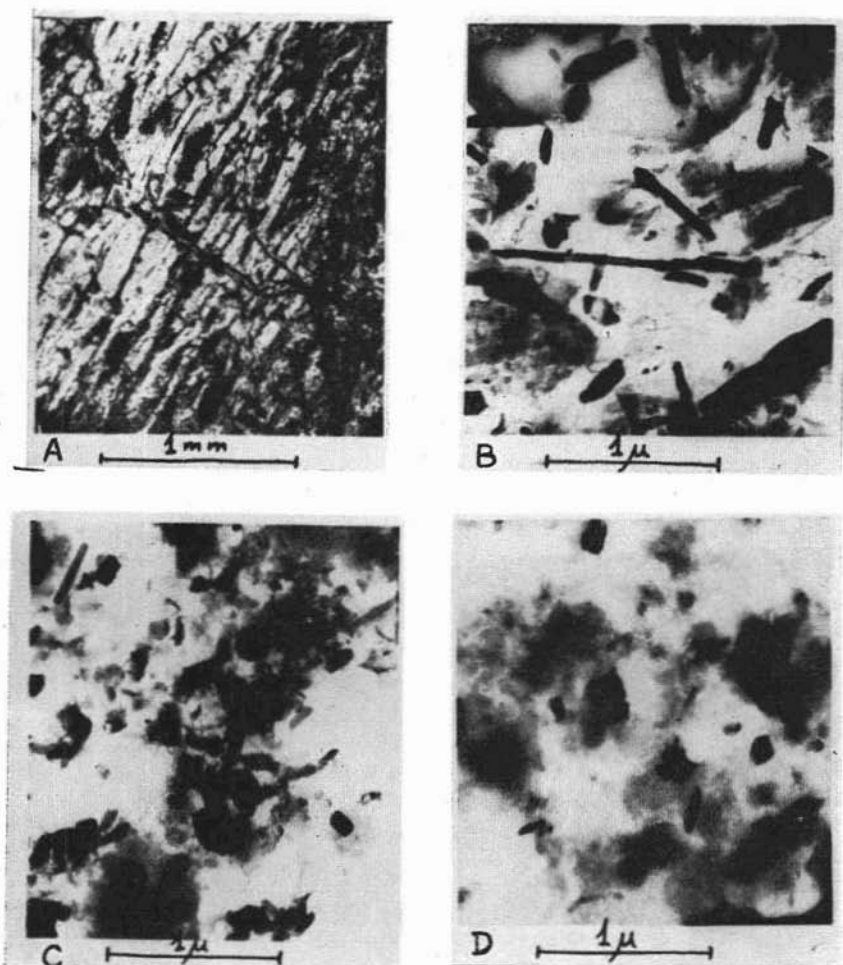


Fig. 4. — Microfotografie al microscopio polarizzante ed elettronico.

- A) Serpentino fibroso, come prodotto di pseudomorfo di originari minerali femici, con disposizione irregolare a fascio riconducibile alla cosiddetta « struttura bastitica » (microscopio polarizzante, nicols X).
- B) Primo stadio di trasformazione del serpentino fibroso: materiale costituito prevalentemente di fibre tubulari ancora ben sviluppate (microscopio elettronico).
- C) Stadio intermedio di trasformazione del serpentino: i tubuli intensamente fratturati e ridotti a dimensioni nettamente inferiori rispetto al materiale della fig. 4 B; si nota già la presenza del minerale a strati misti ad abito lamellare irregolare (microscopio elettronico).
- D) Ultimo stadio di trasformazione del serpentino: nel materiale, che costituisce un livello del suolo vicino al terreno vegetale superficiale, predomina nettamente il minerale piatto-lamellare ad interstratificazione irregolare « swelling » clorite/saponite (microscopio elettronico).

Un rigonfiamento completo a 17,8 Å dopo saturazione con glicerolo è pure caratteristico sia per la « swelling » clorite (e ciò permette di distinguerla dalle normali cloriti), che per la saponite. Il minerale in esame presenta comportamento analogo alle smectiti ⁽⁹⁾ triottaedriche, anche perchè nei prodotti riscaldati alle varie temperature permane sempre la capacità di rigonfiare fino a 17,8 Å se ritrattati con glicerolo; il rigonfiamento è però solo parziale fino a 15,1 - 15,5 Å se immerso in acqua, comportamento questo che si discosta dalle tipiche saponiti, avvicinandosi piuttosto alle vermiculti (Walker, 1957, 1958; Harrison-Brindley, 1961; per una messa a punto dei criteri diagnostici e sistematici di questo gruppo di minerali, vedi il recente articolo di Scheffer-Fölster-Meyer, 1961).

La contrazione della distanza reticolare basale per riscaldamento alle varie temperature è graduale, quindi più simile a quelle delle smectiti con ioni mono- e bivalenti nelle posizioni interstrati, inclusa quindi la saponite (Warshaw-Rosenberg-Roy, 1960), che non a quella delle vermiculiti, le quali collassano a ~ 9 Å già a 300° C (Walker, 1956). Nel minerale di S. Margherita però la contrazione non arriva fino ai valori delle smectiti triottaedriche pure, ma si arresta a 12,5 Å indicando la presenza anche di un minerale ancora stabile a 550° C, come appunto è la « swelling » clorite.

La saturazione con il grosso catione monovalente K⁺ non provoca contrazioni eccessivamente sensibili, ad indicare (Barshad, 1948, 1950; Walker, 1949) che è più accentuata la natura di smectite, anzichè vermiculite del costituente non cloritico.

Una riflessione a 1,536 Å, che conferma la natura triottaedrica del minerale in esame, si può indicizzare come (060); da tale valore si può dedurre quello del parametro $b = 1,536 \times 6 = 9,216$ Å. Esso, confrontato con i valori che il parametro b può assumere nelle cloriti (variabile da 9,20 Å in quelle ricche di magnesio, fino a 9,35 Å per quelle ad alto contenuto di ferro), permette di affermare che il minerale qui studiato è ricco di magnesio. Si può ricordare che per la saponite tale valore è 9,16 Å.

(⁹) La nomenclatura usata qui è la stessa proposta da Maekenzie (1959); il termine « smectite » (Brown, 1955) designa i minerali del gruppo delle montmorilloniti.

Nei diffrattogrammi ai raggi X dei materiali riscaldati alle varie temperature o saturati con glicerolo gli spostamenti per contrazione e rigonfiamento della dimensione reticolare basale non lasciano più individuare alcuna riflessione a $\sim 14 \text{ \AA}$; ciò esclude che « swelling » clorite e saponite siano presenti in miscela meccanica. La natura irregolare dell'interstratificazione risulta, oltre che dal fatto che il riflesso a $\sim 14 \text{ \AA}$ è non ben definito e talora con aspetto di banda, anche dall'assenza di riflessioni a basso angolo dovute al primo ordine basale, che dovrebbero raggiungere valori di 28-29 \AA nello stato naturale e di 34-35 \AA dopo saturazione con glicerolo in associazioni a strati misti regolari di questo tipo.

Una conferma all'interpretazione data viene anche dall'andamento delle curve di A.T.D. (Mackenzie, 1957). La larga reazione endotermica a bassa temperatura con minimo a 180° C (Greene-Kelly, 1953; Kato, 1959) e l'altro picco endotermico a 865° C sono dovuti alla saponite, la cui presenza viene altresì avvalorata dall'elevato potere di scambio delle basi ⁽¹⁰⁾, se si tien conto inoltre che il materiale non è puro ma è sempre presente lizardite fibroso-tubolare. Al componente « swelling » clorite, oltre un contributo al picco endotermico di bassa temperatura, si devono pure il grosso picco endotermico a 655° C e la marcata reazione esotermica a 820° C . Si può supporre che tra questi due effetti termici ne esista pure un altro endotermico caratteristico delle « swelling » clorite; esso però nel materiale in esame viene mascherato dalla sovrapposizione della reazione esotermica a 780° C dovuto al componente lizarditico ancora presente. Dalla osservazione della curva B (punteggiata, in fig. 3) inerente ad un materiale in cui prevalgono ancora nettamente i tubuli di lizardite, si può rilevare l'effetto delle diminuzioni delle particelle sull'andamento dei termogrammi di ATD di tali materiali: le due principali reazioni eso- ed endotermica della lizardite a 680° C e 820° C , si spostano verso valori nettamente più bassi, 660° C e 780° C , rispettivamente. Il primo di essi viene a coincidere con quello endotermico del componente cloritico, mentre il secondo maschera l'eventuale secondo picco endotermico della « swelling » clorite. Solo nei casi in cui non tutti i tubuli di lizardite siano stati ridotti a dimensioni estremamente minute

⁽¹⁰⁾ Recenti ricerche di Kozumi-Roy (1959) assegnano a saponiti sintetiche valori della C.S.C. compresi fra 33-127 me/100 gr.

(fig. 4 B), allora il picco endotermico a 655°C della « swelling » clorite non viene a coincidere con quello della lizardite, che resta separato con un minimo a 680°C (vedi tratto punteggiato in fig. 3, curva C).

Tale comportamento ricorda quelli segnalati dapprima per le cloriti

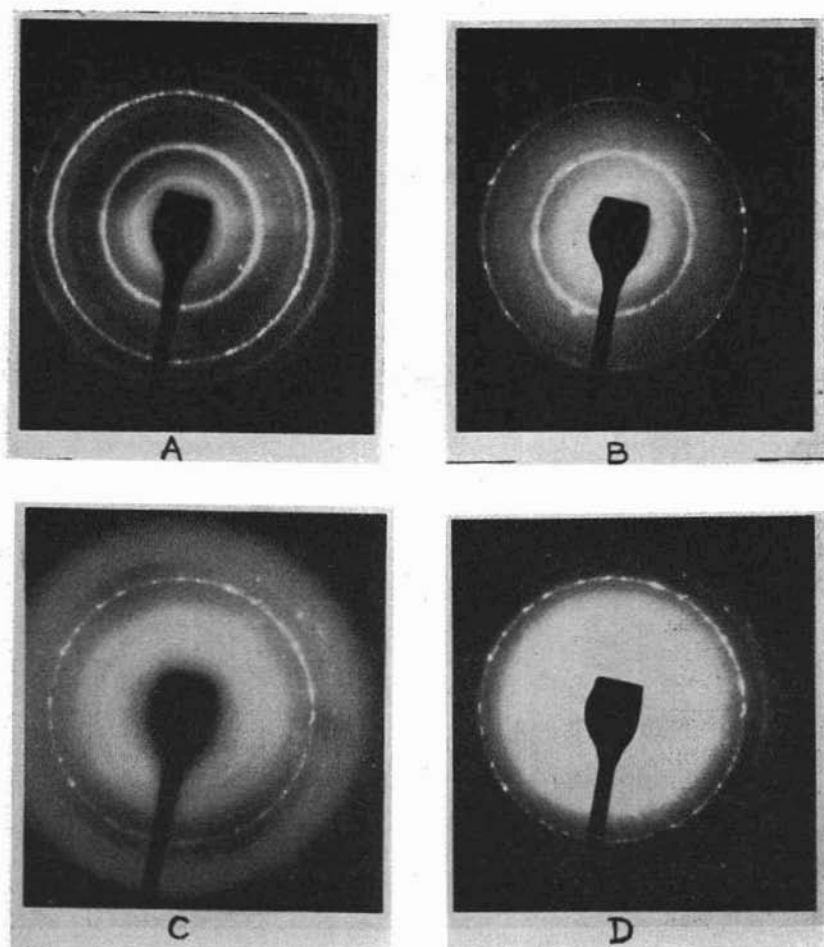


Fig. 5. — *Diffrattometrie elettroniche.*

Le diffrattometrie elettroniche indicate con A, B, C, D si riferiscono ai corrispondenti materiali indicati con uguali lettere nella fig. 4.

Si può notare come nei prodotti in cui gradualmente diminuisce il minerale fibroso ed aumenta il contenuto del minerale piatto-lamellare (5 C, 5 D), si abbia un'attenuazione dell'intensità ed infine la scomparsa delle righe interne, le quali sono caratteristiche del minerale fibroso-tubulare (5 A, 5 B).

a grana minuta da Sabatier (1950), Martin (1955) ⁽¹¹⁾, Caillère-Henin (in Mackenzie 1957), per l'antigorite da Kiefer (1957) ed ancora più recentemente da Martinez (1961) per minerali del gruppo del serpentino. A questo proposito il minerale lizarditico di S. Margherita Staffora ha un comportamento un po' singolare, poichè si ha uno spostamento anche della reazione esotermica, la quale invece secondo i risultati di Martinez rimarrebbe stabile; comunque, come già detto, le osservazioni circa questo fatto saranno oggetto di una nota particolare.

Esistono significative analogie fra il minerale qui studiato ed una clorite espandibile ritrovata da Gallitelli (1958) nei diabasi di Groppo Maggio (Appennino Emiliano) e definita come un « ibrido » (vedi classificazione delle irregolarità strutturali nei silicati idrati di magnesio-sec. Bradley, 1955; Gallitelli, 1960) con strati irregolari di clorite e saponite in proporzioni quasi equimolecolari; i dati di confronto fra i due minerali sono riassunti nella tab. 1.

La genesi del minerale a strati misti irregolari di S. Margherita Staffora è senza dubbio in relazione con i processi che hanno portato alla formazione del suolo derivato dalla degradazione della roccia serpentinitica; infatti esso si trova unicamente nei vari livelli del suolo e la sua quantità relativa aumenta verso la superficie, come mostrano i vari diffrattogrammi ai raggi X (non riportati qui per brevità), i valori sempre più alti della C.S.C., l'esame al microscopio elettronico (fig. 4 B, C, D) e le diffrattometrie elettroniche (fig. 5 A, B, C, D).

Ciò implica una alterazione ed una trasformazione del serpentino dapprima in clorite, che passa poi a « swelling » clorite, infine interstratificata con saponite. Talvolta nelle frazioni più grossolane ($16-80\mu$ e $> 80\mu$) il minerale a 14 \AA ha carattere unicamente di « swelling » clorite, con una rigonfiabilità completa a $17,8 \text{ \AA}$ se trattato con glicerolo e stabile anche dopo riscaldamento a 550° C .

Le ricerche di Nagy-Bates (1952) hanno mostrato che, tra i minerali del gruppo del serpentino, quelli a forma tubulare-fibrosa (crisotilo) hanno stabilità termica e chimica più bassa rispetto ai termini con abito lamellare-piatto (antigorite); ciò è stato interpretato come dovuto alle tensioni esistenti nella struttura tubiforme.

⁽¹¹⁾ Questo A. attribuisce però un maggiore significato al contenuto di ferro per spiegare gli abbassamenti delle temperature alle quali avvengono le reazioni termiche delle cloriti, seppure non neghi l'influenza che possono avere anche variazioni delle dimensioni delle particelle.

TABELLA 1.

Riflessi basali (in Å) dei minerali di Groppo Maggio (1)
e di S. Margherita Staffora (2).

Trattamento	(1)	(2)
Stato naturale	14,4	13,6 { (13,3-14,2) banda
idem + H ₂ O	15,4	15,1-15,5
idem + glic.	16,9 } 8,9 }	1° ord. { 17,8 2° ord. { 8,9
ebollizione con:	(NH ₄ NO ₃) 12,4	(KCl) 13,1
trattamenti termici	100° C (2 ore)	13,1
	330° C (prolung.)	14,4
	350° C (2 ore)	12,7
	idem + glic.	17,7 (8,9)
	440° C	13,8
	550° C (2 ore)	12,5
	idem + glic.	17,7 (8,9)
	idem + H ₂ O	15,1-15,3
	650° C	13,8 (9,6 = talco)

Per uno schema approssimato dei campi relativi di stabilità supposti per solidi magnesiani basici in funzione delle concentrazioni di Mg²⁺ e H⁺ in soluzione e del prodotto di solubilità del Mg(OH)₂, si rimanda alla fig. 4, pag. 235 in Grim-Droste-Bradley (1961).

Sulla base di esso si può affermare che, in strutture a strati misti regolari (12), la segregazione di abbondante magnesio delle posizioni

(12) Estendendo il principio di Pauling (« una struttura solida complessa tende a diventare elettrostaticamente neutra nel minor volume ») sembra naturale che esso sia egualmente valido nel caso di ambiente acido-basico; per strutture con interstratificazione di due specie mineralogiche, avendosi una migliore economia di spazio quando si verifica un'alternanza regolare, questa si dovrebbe verificare in un ambiente neutro.

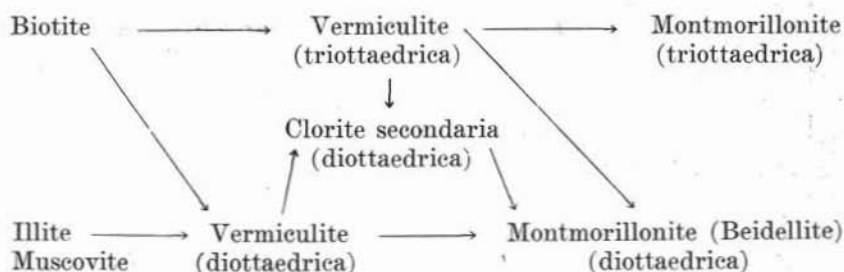
interstrati rappresenti la relazione di equilibrio tra una associazione mista montmorillonite-clorite o vermiculite-clorite ed un ambiente debolmente acido ricco di Mg^{2+} , Na^+ e K^+ .

Gli ioni Mg^{2+} attivi rappresentano nella clorite una frazione molto piccola degli Mg^{+2} ; essi sono nella vermiculite in quantità più piccola che nelle montmorilloniti.

L'alterazione subaerea osservata in natura di clorite in vermiculite indica il carattere relativamente più acido (o meno basico) della vermiculite rispetto alla clorite.

Un equilibrio eterogeneo, a moderato pH nella fase liquida, sembra richiedere la presenza sia di clorite che di vermiculite nella fase solida.

Altre sequenze di alterazione da « weathering » ⁽¹³⁾ che possono dare luogo a clorite « secondaria », vermiculite e montmorillonite sono rappresentate nel seguente schema (da Jackson, 1959):



E' ben vero che la reale natura di una « swelling » clorite è ancora in dubbio, specie per quanto riguarda una precisa distinzione dalle cosiddette « cloriti labili » (Caillère-Henin, 1949; Tamura, 1956; Vivaldi-MacEwan, 1957), anche se i dati ad essa relativi suggeriscono una chiara caratterizzazione rispetto alle vermiculiti, alle smectiti ed alle cloriti tipiche.

Già verbalmente nella prima comunicazione Stephen-MacEwan (1951) e poi recentemente Vivaldi-MacEwan (1960) hanno supposto che essa sia una clorite con strati brucitici incompleti, i quali formerebbero delle « isole », mentre gli altri spazi interstrati sarebbero occupati da

⁽¹³⁾ Per maggiori particolari sulle condizioni ed i fattori che influenzano la formazione di simili minerali, sulla loro stabilità durante i processi di « weathering », sulla loro distribuzione relativa in vari suoli si rimanda alle recenti pubblicazioni di: Roy-Roy (1955) Mumpton-Roy (1956), Roy-Romo (1957), Wilshire (1958), Barshad (1959), Harrison-Murray (1959), Alietti (1959).

magnesio legato a molecole d'acqua, come nelle vermiculiti; quindi si tratterebbe di un prodotto intermedio tra clorite e vermiculite.

Le capacità di rigonfiamento e di contrazione di un tale minerale sono legate al numero di isole brucitiche: quando esso è in numero sufficiente si può verificare solo il rigonfiamento, ma viene impedito il collasso. Nel caso del minerale qui studiato le imperfezioni negli strati brucitici sono così profonde, che già a 350° C non si può prevenire il collasso, anche se esso non si verifica completo come nella vermiculite (vedi Ball-Taylor, 1961).

E' stato supposto per la « swelling » clorite una possibile genesi sia da normale clorite, che da vermiculite (vedi esperimenti con le smectiti di Caillère-Henin, 1949 ed anche Slaughter-Milne, 1960). Il meccanismo di tali trasformazioni, piuttosto complicato, non è ancora ben precisato; si può però richiamare la necessità di un ambiente relativamente acido nel caso di soluzione di materiale interlamellare di cloriti, mentre il processo opposto, che per precipitazione da una vermiculite porta alla formazione di strati o « isole » di brucite, implica con mezzo alcalino; a questo proposito sono di particolare interesse le esperienze di Roy-Romo (1957) che hanno consentito, partendo da vermiculite, di giungere alla sintesi di una « pseudoclorite » con caratteristiche di « ibrido » intermedio fra clorite, montmorillonite e vermiculite.

Le presenti ricerche sono in via di completamento in collaborazione con il Dr. H. W. van der Marel al fine di associare ai dati roentgenografici, termodifferenziali e di C.S.C. qui riportati, quelli più dettagliati eseguiti sui singoli livelli costituenti il suolo, oltre che per la frazione argillosa $< 2\mu$ anche sulle frazioni granulometriche comprese fra 2-16 μ e 16-80 μ . A questi verranno aggiunti i dati ottenuti mediante spettri dell'infrarosso ed i risultati delle analisi chimiche eseguite sui materiali grezzi e sulle varie frazioni.

Si ritiene che ciò renderà possibile un quadro preciso dell'andamento di trasformazione graduale della massa serpentinitica e l'interpretazione dei processi legati alla genesi del minerale a strati misti irregolari « swelling » clorite-saponite, discussi qui sopra per linee generali.

Le ricerche sono state eseguite in parte nell'estate del 1961 durante uno « stage » di circa tre mesi presso l'International Agricultural Centre dell'Università di Wageningen (Olanda) usufruendo di una borsa di studio del Governo Olandese, cui va la mia riconoscenza.

Di notevole aiuto mi è stata la collaborazione del Dr. H. W. van der Marel (Institute for Soil Survey, Wageningen, e Soil Mechanics Laboratory, Delft - Olanda), il quale mi ha seguito e consigliato durante lo svolgimento di questo studio con amichevole cordialità ed attenzione. Desidero inoltre ricordare l'assistenza tecnica prestatami dal personale del Laboratory for Microscopic Research della Philips (Eindhoven, Olanda) per l'esecuzione delle microfotografie e diffrattometrie elettroniche.

BIBLIOGRAFIA

- ALIETTI A. (1959) *Per. Miner.* 28, 65.
- BALL M. C., TAYLOR F. W. (1961) *Miner. Mag.* 32, 754.
- BARSHAD I. (1948) *Amer. Miner.* 33, 655.
- (1950) *Amer. Miner.* 35, 225.
- (1959) 6^a Conf. Clays, 110.
- BOERSMA S. L. (1955) *Jour. Amer. Ceram. Soc.* 38, 281.
- BROWN G. (1955) *Clay Miner. Bull.* 2, 294.
- BRADLEY W. F. (1955) 3^a Conf. Clays, 94.
- CAILLÈRE S., HENIN S. (1949) *Miner. Mag.* 28, 612.
- DE BRUYN C. M. A., van der MAREL H. W. (1954) *Geol. Mijnbouw*, 16, 69 e 407.
- GALLITELLI P. (1955) *Clay Miner. Bull.* 2, 275.
- (1958) *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 25, 13.
- (1959) 20^o Congr. Geol. Intern., Ciudad de Mexico, 1956.
- (1960) *Rend. SMI*, 16, 23.
- GIUSEPPEZZI G. (1953) *Rend. SMI*, 9, 85.
- GREENE-KELLY R. (1953) *Clay Miner. Bull.* 2, 79.
- GRIM R. E., DROSTE J. B., BRADLEY W. F. (1960) 8^a Conf. Clays, 228.
- HARRISON J. L., MURRAY H. T. (1959) 6^a Conf. Clays, 144.
- HOFFMANN R. W., BRINDLEY G. W. (1961) *Amer. Miner.* 46, 450.
- JACKSON M. L. (1959) 6^a Conf. Clays, 133.
- KATO C. (1959) *Yogyo Kyokai Shi*, 67, 243. [*M. A.* 15, 89].
- KIEFER Ch. (1957) *Bull. Soc. Franc. Ceram.* 37, 73.
- KOIZUMI M., ROY R. (1959) *Amer. Miner.* 44, 788.
- KOURIMSKY J., SATAVA J. (1954) *Sbornik Narodniho Musea Praze*, 10 B, no. 4.
- KALOUSEK G. L., MUTTART L. E. (1957) *Amer. Miner.* 42, 1.
- MACKENZIE R. C. (1957) *D.t.a. Monograph-Mineralogical Society*, London.
- (1959) *Clay Miner. Bull.* 4, 52.
- MALQUORI A., CECCONI S. (1956, a) *Rend. SMI*, 12, 167.
- (1956, b) *Ric. Sci.* 26, 1154.
- MARTIN R. T. (1955) 3^a Conf. Clays, 117.
- MARTINETZ E. (1961) *Amer. Miner.* 46, 901.
- MAZZI F. (1951) *Rend. SMI*, 8, 134.

- MINGUZZI C. (1948) *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat.*, 55 A, 75.
- MUMPTON F. A., ROY R. (1956) 4^a Conf. Clays, 337.
- NAGY B., BATES T. F. (1952) *Amer. Miner.* 37, 1055.
- NAGY B., FAUST G. T. (1956) *Amer. Miner.* 41, 817.
- ROY D. M., ROY R. (1955) *Amer. Miner.* 40, 147.
- ROY R., ROMO L. A. (1957) *Jour. Geol.* 65, 603.
- SABATIER G. (1950) *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 73, 43.
- SCHEFFER F., FÖLSTER H., MEYER B. (1961) *Chem. d. Erde*, 21, 210.
- SLAUGHTER M., MILNE I. H. (1960) 7^a Conf. Clays, 114.
- STEPHEN I., MACEWAN D. M. C. (1950) *Géotechnique Lond.* 82.
- (1951) *Clay Miner. Bull.* 1, 157.
- TAMURA T. (1956) 4^a Conf. Clays, 413.
- VENIALE F. (1962, a) *Per. Miner.* (in stampa).
- (1962, b) *Rend. SMI*, 18.
- VIVALDI J. L. M., MACEWAN D. M. C. (1957) *Clay Miner. Bull.* 3, 177.
- (1960) *Clay Miner. Bull.* 4, 173.
- WALKER G. F. (1949) *Miner. Mag.* 28, 693.
- (1956) 4^a Conf. Clays, 101.
- (1957) *Clay Miner. Bull.* 3, 154.
- (1958) *Clay Miner. Bull.* 3, 302.
- WARSHAW C. M., ROSENBERG P. E., ROY R. (1960) *Clay Miner. Bull.* 4, 113.
- WILSHIRE H. G. (1958) *Amer. Miner.* 43, 120.