

GIUSEPPE GIUSEPPE e FERNANDO VENIALE

RELAZIONI TRA NATURA DELL'ACQUA,
MORFOLOGIA E STRUTTURA DEGLI OPALI.

(Nota preliminare)

ABSTRACT. — Several opal samples have been investigated by a number of methods including X-ray powder diffraction, optical and electron microscopy, DTA-TG-DTG analyses (derivatograph), infrared absorption spectroscopy and spectrographic trace element analysis. As a result was recognized the evidence of distinct correlations between structural properties and morphological features. The role of water seems also to be depending upon different structure and morphology, although this interpretation, plausible on the basis of the obtained data, needs further control.

Investigations on this purpose are in progress by means of nuclear magnetic resonance, studying dielectric behaviour and recording dehydration with the aid of an electrolytic-P₂O₅ cell.

Da qualche anno ci stiamo occupando del problema di come l'acqua sia trattenuta negli opali; in altre parole di determinare sotto che forma essa sia presente (acqua fisicamente adsorbita o « chimicamente » legata, gruppi ossidrili ricoprenti la superficie della silice, cioè legati al Si in gruppi isolati tipo « silanol » oppure in doppiette, ecc.) in questo particolare tipo di minerali, che hanno richiamato negli ultimi anni l'attenzione di diversi AA. specie per quanto concerne il loro stato strutturale (vedi a questo proposito l'ampia discussione riportata da GARAVELLI, 1964) e di controllare quali relazioni possono eventualmente intercorrere tra « natura » dell'acqua e morfologia e struttura dei diversi materiali.

Sono stati esaminati numerosi campioni facenti parte della collezione del museo del nostro Istituto e tra di essi sono stati scelti i seguenti, che per le loro varie caratteristiche rappresentano i differenti aspetti osservati:

Camp. 3226, opale nobile - Czerwenitza (Ungheria): colore bianco, brillante, con striature madreperlacee;

- Camp. 1278, semiopale - Monferrato*: colore bianco sporco, da opaco a brillante;
- Camp. 3228, semiopale - isole Feröe*: di aspetto piuttosto simile al precedente, con impregnazioni ocracee-ferruginose;
- Camp. 3229, semiopale - Sassonia*: colore giallo-pece greca, relativamente brillante e uniforme;
- Camp. 3230, semiopale - Ungheria*: colorazione giallastra-ocracea intensa, piuttosto opaca e con variazioni di tono che ne evidenziano la stratificazione;
- Camp. 765, jalite - Sassonia*: colore da grigio plumbeo fino a lattescente, con rare zone trasparenti; superficie esterna di aspetto botroidale.

E' stata eseguita l'*analisi spettrografica* semiquantitativa per determinare l'ammontare approssimato delle impurità presenti. Tra gli elementi comunemente determinati in ogni campione esaminato sono: Ca, Al, Fe, Ni, Cu e Mg, quasi sempre in quantità $< 0,1\%$, salvo rari casi in cui si raggiungono valori $< 0,2$ o $< 0,3\%$; da notare che Ca e Cu sono assai più scarsi nei camp. 3226 e 3230, dove non raggiungono lo $0,01\%$, e che inoltre il contenuto di Fe è dello $0,5\%$ nei camp. 3230 e 3229, mentre in tutti gli altri è $< 0,2\%$. Il Mn è presente solo nei camp. 3230, 765 e 1278 ($< 0,1$ nei primi due e $< 0,3\%$ nell'ultimo). Il Cr è stato riscontrato solamente nei camp. 1278 ($< 0,1\%$) e 765 ($< 0,01\%$). Na e B sono stati ritrovati unicamente nel camp. 765 ($< 0,3$ e $< 0,01\%$ rispettivamente).

Tutti i campioni sono stati studiati mediante diversi *metodi termici*; le curve di ATD, TG e DTG, riportate nella fig. 1, sono state ottenute utilizzando il Derivatografo, un'apparecchiatura che permette l'esecuzione contemporanea delle tre determinazioni su un unico campione.

L'opale nobile (camp. 3226) non presenta effetti marcati nelle curve di ATD e DTG, solo due deboli picchi endotermici a circa 300°C e 570°C .

Ben più evidenti sono gli effetti termici nei semiopali, che però si possono distinguere in due gruppi in relazione al diverso andamento delle curve di ATD e DTG. Un primo gruppo, rappresentato dai camp. 3228 e 3229, è caratterizzato da un solo effetto endotermico molto

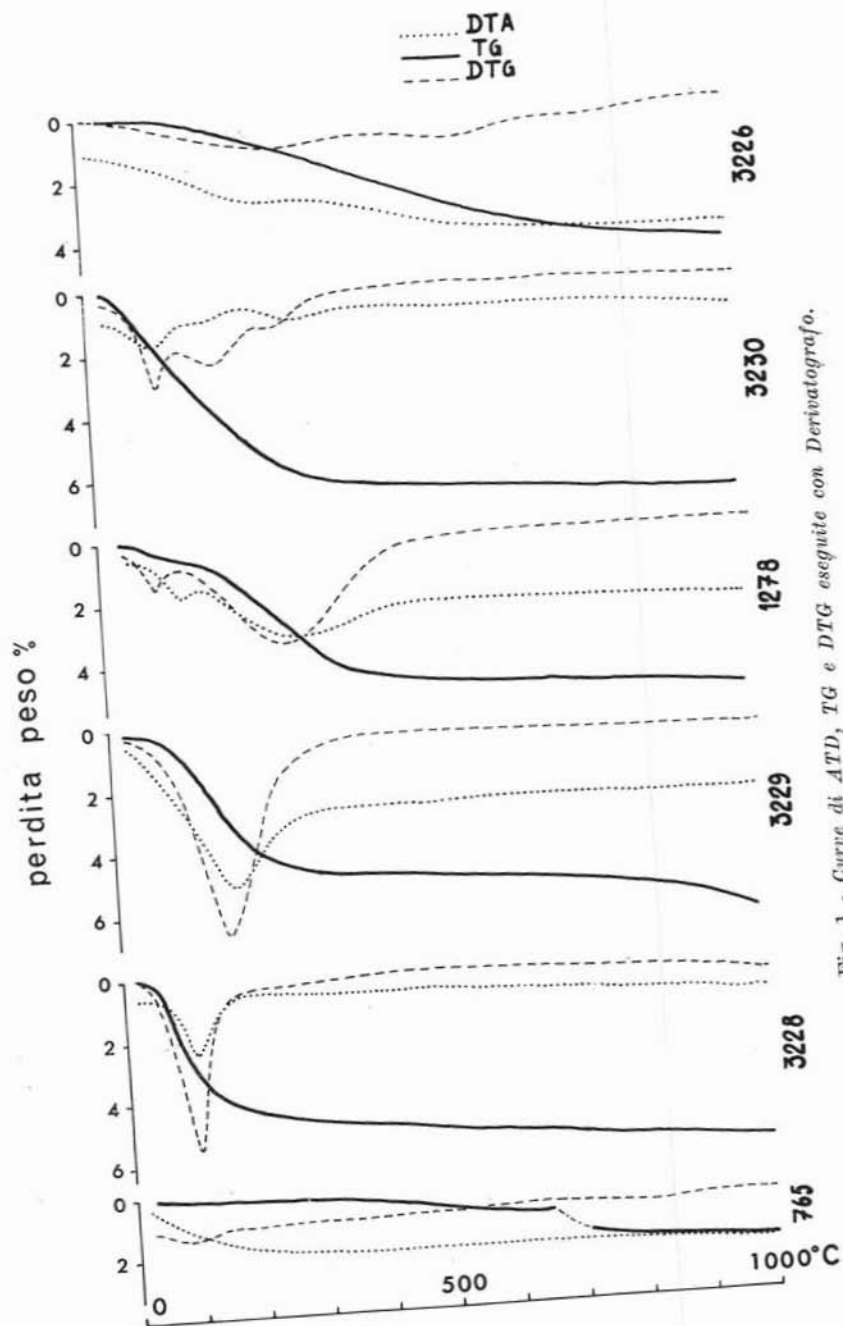


Fig. 1 - Curve di ATD, TG e DTG eseguite con Derivatografo.

accentuato con picco a 110°C e 160°C, rispettivamente; l'altro gruppo presenta invece picchi più numerosi: il camp. 1278 ha due effetti endotermici a 60°C a 260°C, l'ultimo dei quali è nettamente più evidente e piuttosto allargato; il camp. 3230 è caratterizzato da tre effetti endotermici a 90°, 180° e 280°C, con intensità decrescente nell'ordine.

Se confrontiamo questi dati con quelli riportati da EITEL (1957) possiamo dare qualche interpretazione strutturale del diverso comportamento termico dei semiopali studiati, anche se le curve di ATD di materiali « tridimitici » che si ritrovano nella letteratura sono piuttosto complesse. Materiali tipicamente tridimitici hanno come caratteristica la presenza di due effetti endotermici: il primo a circa 100°C nettamente più intenso e l'altro a circa 150°C, cui per materiali meglio ordinati si associa un effetto endotermico a circa 250°C; è questo il caso del camp. 3230. In alcune tridimiti relativamente meno ordinate si osserva un intenso picco a circa 150°C, accompagnato da deboli effetti a circa 100°C e 250°C; a questo tipo possiamo assegnare il camp. 3229.

I picchi endotermici a 280°C e 260°C nei camp. 3230 e 1278, rispettivamente, sono indicativi di un maggiore ordine per il primo di essi, in quanto è stato osservato che la temperatura di tale picco tende a diminuire col decrescere del grado di ordine strutturale. E' inoltre da notare che nel camp. 1278 il picco a 260°C è molto più intenso del picco a 60°C; il picco a 150°C, non osservabile direttamente, potrebbe anche essere mascherato dalla forma molto allargata del picco a 260°C; questi dati indicano in questo caso una possibile miscela di tridimite-cristobalite, con prevalenza di quest'ultima.

Il picco a circa 250°C è tipico e molto intenso nei materiali cristobalitici di un certo grado di ordine; quelli estremamente disordinati mostrano invece un solo picco a circa 100°C: vedi tra questi ultimi i camp. 3229 e 3228.

La jalite (camp. 765) presenta solo una leggera inflessione endotermica a circa 80°C.

L'andamento della perdita di peso in funzione della temperatura è chiaramente differente nei diversi tipi: nell'opale nobile e nella jalite la perdita di peso è continua e lenta entro l'intervallo di temperatura esaminata (20-1000°C), mentre nei semiopali la disidratazione è pressochè completa a 300-400°C, un pò più rapida per i camp. 3228 e 3229 nelle cui curve di ATD e DTG si osserva un unico effetto endotermico.

Nella tabella che segue vengono riportate le perdite totali di peso

a 1000°C (calcolate dalle curve TG) dei vari campioni, unitamente ai valori delle densità determinate:

Camp.	765	3226	1278	3228	3229	3230
% perdita						
peso a 1000°C	2.23	4.62	5.39	6.03	6.73	7.10
densità	2.547	2.1516	1.9855	1.880	2.072	1.9546

Si può notare l'ottima correlazione esistente fra densità e percentuale di perdita in peso totale a 1000°C, cioè la regolare diminuzione della densità con l'aumentare del contenuto in acqua; sola eccezione costituiscono i camp. 3229 e 3230, dove maggiori sono le impurità (vedi prima i risultati dell'analisi spettrografica e, più oltre, quanto è risultato dall'osservazione microscopica).

Le *caratteristiche morfologiche* sono state studiate sia in sezione sottile al microscopio polarizzante che al microscopio elettronico su repliche di superfici di frattura ombreggiate ad opportuna inclinazione (35°) con Cr e poi rinforzate con C.

L'opale nobile (camp. 3226) in sezione sottile si presenta quasi completamente monorifrangente, salvo zone ridotte ad estinzione fibroso-raggiata; queste ultime sono limpide a solo polarizzatore, mentre le aree monorifrangenti sono talora opacizzate in modo diffuso o, più raramente, secondo straterelli evidenti e contengono minute inclusioni aciculari (tav. I, a, b, c). Al microscopio elettronico la superficie è piuttosto uniforme, leggermente ruvida con protuberanze minute piuttosto appuntite e spigoliformi (tav. II, a); queste ultime potrebbero corrispondere agli interstizi tra sferule di silice come osservate del tutto recentemente da PENSE (1966).

I semiopali mostrano invece morfologia piuttosto variabile, sia in sezione sottile che al microscopio elettronico.

In sezione sottile i camp. 3228 e 3230 presentano una evidente stratificazione messa in risalto da inclusioni opache allineate secondo lo stesso andamento; da notare l'aspetto fibroso-parallelo con disposizione delle fibre normalmente all'andamento della stratificazione nel camp. 3228, mentre il camp. 3230 è costituito da elementi microgranulari (Tav. I, d, e, rispettivamente). Il camp. 1278 è costituito da granuli minuti irregolari con disposizione pseudopavimentosa, è abbastanza limpido e le poche inclusioni ocracee hanno forma dendritica (Tav. I, f).

Piuttosto simile è l'aspetto del camp. 3229, dove però le inclusioni ematitico-ocracee minute ed irregolari sono numerosissime (Tav. I, g). Tutti questi materiali, a nicols incrociati, mostrano anche zone birifrangenti che però per la maggior parte corrispondono alle inclusioni estranee: vedasi ad esempio la Tav. I, h che corrisponde alla medesima area della Tav. I, g.

Al microscopio elettronico si osservano caratteristiche superficiali molto varie, anche entro il medesimo campione, come viene illustrato in alcuni degli esempi riportati nelle Tav. II, III e IV. Il camp. 3230 presenta prevalentemente una superficie leggermente ruvida, che solo in qualche ridotta area si fa un po' più rugosa (Tav. II, b). Un aspetto simile ha per la maggior parte anche il camp. 3229 (Tav. II, c), però si notano anche delle zone più rugose con creste piuttosto marcate (Tav. II, d). Il camp. 1278 presenta gli aspetti più disparati: superfici in cui si alternano zone levigate e leggermente ruvide, rugose (Tav. III, a), talvolta con evidenti creste (Tav. III, b); in altri casi tali aree con aspetto morfologico diverso si susseguono con disposizione parallela (Tav. III, c, d). Le creste e le protuberanze hanno talora una disposizione fibroso-raggiata (Tav. III, e, f). Si notano anche strutture di aspetto granulare grossolano (Tav. III, c). Il camp. 3228, oltre ad aree levigate o leggermente ruvide, presenta anche zone in cui si riconoscono fibre allungate incrociantesi fittamente con orientazioni reciproche le più svariate e, anche se assai di rado, una struttura granulare (Tav. IV, a). Entro le aree levigate si osservano comunemente zone più spugnose in cui si riconoscono minutissimi pori di forma sferica più o meno regolare (Tav. IV, b).

Anche se gli aspetti morfologici descritti si possono ricondurre a quelli riportati da vari AA. per materiali simili o analoghi (vedi MONROE, 1964; MICHEELSEN, 1966; PENSE, 1966 e l'ampia bibliografia specifica da essi citata), un fatto ci sembra degno di nota: la presenza nel camp. 1278 (Tav. III, e) di aspetti fibroso-raggiati mai osservati finora al microscopio elettronico (MONROE, l. c. ed AA. precedenti). L'esiguità del numero di esempi ed il sospetto, specie per i casi assimilabili a quello riportato nella Tav. III, f, che qualche difetto o artefatto durante la preparazione della replica possa avere alterato o modificato il reale aspetto della superficie ci inducono alla prudenza nello emettere una interpretazione che possa mettere in discussione quanto già trattato dettagliatamente al proposito da PELTO (1956), BRAITSCH (1957) e PENSE (1966).

La jalite presenta in sezione sottile aree con costituenti di dimensioni diverse e con tessitura variabile, da cripto-micro-cristalline equigranulari a lamelle più sviluppate (Tav. I, i, l); talora sia le fibre che i granuli assumono aspetto raggiato (Tav. I, l, m). Al microscopio elettronico si notano superfici leggermente ruvide, alternate senza regola ad aree più rugose e frastagliate, con evidenti creste (Tav. II, e, f).

Gli spettri di polvere ottenuti per *diffrazione ai raggi X* hanno rilevato che l'opale nobile (camp. 3226) è roentgenograficamente amorfo, in quanto si osserva solo una larga banda con massimo a $d = 4,1 \text{ \AA}$.

Il diffrattogramma della jalite (camp. 765) corrisponde a quello del quarzo; le intensità delle riflessioni assumono valori che sono solo circa $2/3$ di quelle corrispondenti in un diafrattogramma di quarzo standard. Ciò non significa necessariamente che la parte restante sia costituita da silice amorfa, in quanto le intensità possono dipendere anche dalla reale costituzione del reticolo cristallino e non è corretto presupporre che le condizioni strutturali dei reticoli cristallini del quarzo standard e del materiale calcedonioso che costituisce la jalite siano perfettamente comparabili.

I semiopali hanno dato diffrattogrammi che indicano la presenza di cristobalite-tridimite ⁽¹⁾ quali costituenti essenziali e, secondo la classificazione proposta da GARAVELLI (1964), rientrerebbero nei tipi « ordinati ».

La presenza di un leggero ingobbimento a $d = 3,80-3,85 \text{ \AA}$ nei camp. 3230 e 1278, assente invece nei camp. 3229 e 3228, fa concludere che questi ultimi abbiano un grado di ordine più basso (« intermedio », secondo GARAVELLI, l.c.).

Gli spettri di assorbimento nell'infrarosso possono fornire indicazioni sia sulla natura dell'acqua contenuta (vedasi a questo proposito la bibliografia sull'argomento citata da SEGNET et al., 1965 e MICHEELSEN, 1966), che sullo stato strutturale delle varie forme di silice (LECOMTE, 1958; LIPINSKI e SCHWIETE, 1963; REY, 1966).

⁽¹⁾ Non entriamo per ora nella discussione aperta a questo proposito da GARAVELLI (1964) nei confronti dell'interpretazione di FLÖRKE (vedi bibliografia citata nel lavoro di Garavelli), riservandoci di affrontare il problema al momento della stesura definitiva dei nostri risultati, anche sulla base dei dati da noi ottenuti mediante lo studio degli spettri di assorbimento nell'infrarosso (vedi oltre).

L'analisi nell'infrarosso è stata condotta nella regione dello spettro estendentesi da 2,5 a 25 μ , utilizzando diversi prismi e cioè: prisma di CaF₂ negli intervalli 2,5-3,6 μ e 5-7 μ ; prisma di NaCl nell'intervallo 3,3-15 μ ; prisma di KBr nell'intervallo 15-25 μ .

La regione analizzata con i prismi di NaCl e KBr è particolarmente adatta per l'individuazione delle varie fasi della silice e per l'opale nobile roentgenograficamente amorfo e per la jalite prevalentemente quarzosa non esistono discrepanze con i dati della letteratura.

Considerazioni a parte meritano invece i campioni di semiopale. Quelli meno « ordinati », cioè i camp. 3228 e 3229, risultano anche secondo gli spettri nell'infrarosso essere prevalentemente cristobalitici; ciò è indicato, oltre che dalle tipiche frequenze delle bande di assorbimento dovute alle vibrazioni di valenza e di deformazione, anche dallo evidente allargamento della banda tra 450 e 500 cm⁻¹, entro la quale talora vi sono accenni a picchi di assorbimento multipli (vedi LIPINSKI e SCHWIETE, l.c.). Pure il rapporto tra l'intensità della banda a 790 cm⁻¹ e l'intensità della banda a circa 610 cm⁻¹ indica un grado di ordine strutturale non elevato, come secondo REY (l.c.) è tipico di materiali cristobalitici. Se ora si passa ad esaminare gli spettri nell'infrarosso dei camp. 1278 e 3230, che la diffrattometria ai raggi X ha indicato come meglio ordinati, i risultati non corrispondono. Infatti il camp. 1278 presenta uno spettro più tridimitico (secondo LEPINSKI e SCHWIETE, l.c.), cioè mostra una banda appuntita a 476 cm⁻¹, e un grado di ordine maggiore sec. REY (l.c.; vedasi quanto detto sopra); però bisogna dire che non si osserva la banda a 620 cm⁻¹, tipica vibrazione di valenza Si-O della tridimite. Questi dati darebbero ragione alle conclusioni di GARAVELLI (l.c.), secondo il quale gli opali maggiormente ordinati sarebbero prevalentemente tridimitici, sebbene nella modificazione metastabile. Ciò invece non si verifica per il camp. 3230, che sulla base dell'analisi nell'infrarosso risulterebbe invece prevalentemente cristobalitico.

Sarebbe troppo lungo entrare qui nel merito della questione ed analizzare dettagliatamente i fattori che possono influire sui risultati ottenuti con i diversi metodi; vogliamo tuttavia accennare: a) alla possibile presenza di fasi intermedie, magari anche amorfe, fra le diverse modificazioni della silice; b) all'influenza che le dimensioni dei cristalliti possono esercitare sui risultati roentgenografici e non su quelli dell'analisi nell'infrarosso; c) alle particolari condizioni di formazione della tridimite (presenza di ioni estranei che causano particolari di-

fetti strutturali), la quale, secondo alcuni AA., non rientrerebbe a rigor di termini nel diagramma di stato delle diverse fasi della silice pura; infatti, anche i recenti risultati di WAHL et al. (1961) indicano che la tridimite non si ritrova come fase di transizione nel sistema di equilibrio della silice.

Lo stato dell'acqua è stato studiato dettagliatamente nell'intervallo dello spettro infrarosso tra 2,5 e 3,6 μ . Sono stati eseguiti spettri sui materiali naturali e dopo riscaldamento (per la durata di 1-2 ore) a varie temperature, in relazione ai risultati delle analisi termiche, cioè scegliendo le temperature di riscaldamento in funzione dei picchi osservati nelle curve di ATD, TG e DTG. I diversi campioni sono stati riscaldati alle seguenti temperature:

Camp. 3226: naturale

400°C }
700°C } è stato prima riscaldato il materiale polverizzato e poi si è preparata la pasticca con KBr.

Camp. 3230: naturale

150°C (è stato riscaldato il preparato nella pasticca di KBr)

250°C }
400°C } è stato riscaldato prima il materiale e poi fatta la pasticca.

Camp. 1278: naturale

150°C (pasticca)

450°C (materiale e poi fatta la pasticca).

Camp. 3229: naturale

100°C (pasticca)

150°C (pasticca)

300°C (pasticca).

Camp. 3228: naturale

50°C (pasticca)

100°C (pasticca)

150°C (pasticca)

250°C (pasticca).

Camp. 765: naturale

200°C }
600°C } (pasticca)
(materiale e poi fatta pasticca)
(materiale e poi fatta pasticca).

Anche dopo riscaldamento a temperature che corrispondono ad una disidratazione pressoché completa, non è stata osservata in nessuno di essi la banda appuntita a circa 3600 cm^{-1} che dovrebbe indicare la presenza di gruppi OH non legati ad idrogeno; cioè nel nostro caso, di ossidrili legati al Si sulla superficie della silice. Inoltre non si osserva neppure la banda a circa 900 cm^{-1} che, nella letteratura, viene attribuita a gruppi Si-OH. Questi dati sono in contrasto con la presenza della debole banda a 1440 cm^{-1} , osservata nei nostri materiali, e che, secondo alcuni AA. (AKHMANOVA et al., 1963), quando si è in assenza di carbonati (come nei campioni studiati), dovrebbe essere causata da gruppi OH dentro i tetraedri SiO_4 . Non siamo in grado per ora di dare delucidazioni riguardo a questi risultati contrastanti e ci ripromettiamo di poterli risolvere con l'ausilio dello studio mediante risonanza magnetica nucleare e delle proprietà dielettriche, ricerche che stiamo conducendo in collaborazione con colleghi dell'Istituto di Fisica della nostra Università.

La larga banda con picco a circa 3450 cm^{-1} , che si osserva in tutti i nostri materiali, è imputabile a gruppi OH più o meno legati a idrogeni, cioè a molecole d'acqua oppure a gruppi OH che siano strettamente vicini. Essa diminuisce gradatamente riscaldando i campioni a temperature sempre più elevate fino a scomparire del tutto quando si raggiungono i valori cui corrisponde, nella curva di analisi termoponderale, la disidratazione pressoché completa. Si è osservato che i materiali completamente disidratati, se lasciati nell'atmosfera del laboratorio anche per la durata di solo 1/2 ora, tendono a riassorbire l'acqua perduta; in altre parole, la banda a circa 3450 cm^{-1} ricompare nello spettro infrarosso, anche se la sua intensità è più o meno marcatamente inferiore rispetto a quella della banda osservata sul campione naturale.

La banda a 1640 cm^{-1} , osservabile in tutti i materiali da noi analizzati, diminuisce di intensità dopo il riscaldamento alle varie temperature ed in modo proporzionale al decrescere di intensità della banda a circa 3450 cm^{-1} ; anch'essa ricompare quando il campione riscaldato viene lasciato nell'atmosfera del laboratorio. Questo fatto confermerebbe l'interpretazione che l'acqua presente negli opali studiati sia, per la maggior parte, sotto forma di molecole adsorbite. Sono stati fatti confronti fra l'intensità delle bande a 3450 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} e percentuale della perdita in peso a 1000°C , però solo in maniera grossolana; le prime osservazioni indicano che non esistono corrispondenze definite, almeno da un punto di vista quantitativo.

Discussione dei risultati.

Tra morfologia e struttura dei materiali studiati intercorrono indubbiamente alcune relazioni come mostrano sia l'osservazione di sezioni sottili al microscopio polarizzante che le repliche di superficie di frattura studiate al microscopio elettronico.

L'opale nobile roentgenograficamente amorfo è completamente monorifrangente, salvo ridotte aree in cui si osserva una struttura fibroso-raggiata; le repliche di superficie indicano la presenza di protuberanze simili a quelle osservate per altri opali amorfi da parte di diversi AA. (JONES e al., 1964; PENSE, 1966) attribuite a interspazi tra le sferule di silice che ne costituiscono l'impalcatura.

Chiaramente differente è la morfologia dei materiali cristallini. Il gruppo dei semiopali, che la diffrattometria ai raggi X ha rivelato essere di tipo cristobalitico-tridimitico con grado di ordine strutturale da buono ad intermedio, presenta all'osservazione microscopica in sezione sottile tessiture differenti, non però sempre correlabili con le differenze strutturali. Difatti il camp. 1278, che anche la spettrometria dell'infrarosso indicherebbe come il maggiormente « tridimitico », presenta una struttura pseudopavimentosa piuttosto minuta, analogamente al camp. 3229 che, sulla base di vari dati, è da considerare come relativamente meno ordinato. D'altra parte i camp. 3230 e 3228, il primo ordinato e il secondo a grado di ordine strutturale intermedio, hanno in sezione sottile una tessitura stratificata piuttosto simile, sebbene il primo sia di dimensioni micro-criptocristalline mentre l'altro mostri fibre ben definite e sviluppate.

Le repliche di superficie di frattura osservate al microscopio elettronico indicano talora in modo più evidente alcune differenze morfologiche. Alcuni campioni presentano superfici piuttosto uniformi con leggere e minute rugosità e qualche piccola protuberanza, paragonabili a quelle osservate nell'opale nobile amorfo; altri hanno invece superfici più discontinue, costituite sì anche da zone simili a quelle degli opali meno ordinati sopraddetti, ma pure da aree più marcatamente irregolari di aspetto spugnoso, passanti a elementi cristallini granulari relativamente più grossolani e talora con bordi poligonali abbastanza ben definiti.

Interessante infine il fatto che sul materiale più tridimitico (camp. 1278) le repliche di superficie studiate al microscopio elettronico ab-

biano rivelato la presenza di strutture ad aspetto fibroso raggiato. E' stato già accennato al significato che questa osservazione del tutto nuova potrebbe rivestire, anche se la prudenza impostaci dalla scarsità dei dati ci induce a controllare ulteriormente ed anche su altri materiali tale caratteristica.

Del tutto simili alle strutture osservate comunemente in materiali calcitonici di varia genesi e origine sono le caratteristiche della jalite quarzosa, così come si possono vedere in sezione sottile al microscopio. Le repliche di superficie al microscopio elettronico rivelano aspetti morfologici in generale non molto dissimili da quelli degli opali più ordinati; si nota comunque che le irregolarità e le rugosità sono più marcate, in modo da mettere in evidenza numerose ed evidenti creste.

Da quanto sopra esposto ne possiamo trarre la conclusione generale che *esistono certe caratteristiche morfologiche distintive in relazione alla differente struttura.*

Se passiamo ora a considerare, sulla base delle determinazioni da noi fin'ora eseguite, la natura dell'acqua, possiamo osservare che, mentre la spettrometria nell'infrarosso non rivela comportamenti diversi per materiali aventi struttura e morfologia differenti, le analisi termiche, specialmente le curve di ATD e DTG, indicano che l'opale amorfo e quelli meno ordinati hanno un solo ed intenso effetto endotermico intorno a 100°C, mentre gli opali più ordinati presentano effetti endotermici multipli e con intensità variabili nell'intervallo di temperatura grosso modo fra 100 e 300°C.

Abbiamo già discusso (vedi quanto scritto nel paragrafo riguardante i risultati delle analisi termiche) il significato strutturale che queste differenze potrebbero esprimere; vogliamo qui considerare quelle differenze morfologiche che si possono accompagnare ad un diverso comportamento termico. Spesso infatti materiali con un solo effetto endotermico presentano superfici uniformi, mentre quelli con effetti endotermici multipli hanno superfici più irregolari e discontinue, anche per quanto concerne le dimensioni variabili, entro il medesimo campione, delle unità morfologicamente osservabili.

Una interpretazione possibile è che pori, interstizi e discontinuità di differenti dimensioni possano trattenere acqua in condizioni differenti (vale a dire acqua fisicamente adsorbita, chimicamente legata e forse anche veli di ossidrilici ricoprenti le superfici libere), la quale, essendo trattenuta dalla struttura e dalla impalcatura dei vari materiali con stabilità differente, verrebbe liberata a temperature diverse.

Una certa gamma nelle dimensioni dei micropori, come osservato in alcuni dei materiali studiati, potrebbe fornire una interpretazione per gli effetti endotermici multipli, la loro differente intensità e la loro diversa forma, a volte appuntita a volte anche molto allargata.

A dire il vero, l'andamento continuo della curva termogravimetrica, anche per quei materiali nelle cui curve di ATD e DTG si osservano effetti termici multipli, e la diminuzione graduale (con l'aumentare della temperatura di riscaldamento) dell'intensità della larga banda a 3450 cm^{-1} osservabile negli spettri infrarossi sono fatti che stanno ad indicare come l'acqua, per la maggior parte, debba trovarsi sotto forma di acqua adsorbita entro cavità. Bisogna notare però come la perdita di quest'acqua sembri essere correlata agli effetti termici, cioè essa avviene più o meno velocemente a seconda della presenza, rispettivamente, di uno solo o di più effetti endotermici.

Potrebbe trattarsi pure di veli (strati) semplici o multipli di acqua (MICHEELSEN, 1965), labilmente legati alla superficie dei pori capillari e delle imperfezioni e dislocazioni strutturali, che possono essere a loro volta ricoperti da strati di gruppi OH (ILER, 1955). Questi ossidrili sono legati chimicamente agli atomi di Si superficiali e possono essere presenti sia isolati (1), tipo « silanol », che in doppiette (2), come viene schematizzato qui di seguito:



Mentre i gruppi OH gemelli vengono persi completamente a temperature piuttosto basse ($< 200^\circ\text{C}$ sotto vuoto, vedi HOCKEY e PETHICA, 1961) e possono in parte anche rigenerarsi, almeno fino a circa 400°C , gli ossidrili singoli tipo silanol vengono eliminati in modo continuo a varie temperature dipendenti dall'« ambiente » in cui si trovano (pori chiusi o aperti, dislocazioni e difetti strutturali, esistenza di una ricopertura di strati d'acqua semplici o multipli) e alcuni possono permanere anche fino a 1000°C (McDONALD, 1958). Lo stesso A. richiama però l'attenzione sull'influenza che la presenza di impurità può esercitare, nel senso di abbassare le temperature cui avvengono modificazioni di superficie.

A seconda poi che si tratti di un sistema di cavità aperte o chiuse,

la perdita dell'acqua potrebbe essere più o meno veloce in relazione anche a meccanismi differenti (condensazione, diffusione del vapore d'acqua sviluppatosi, ecc.). Ad esempio HOCKEY e PETHICA (l. c.) hanno osservato che riscaldando a 105°C, nell'atmosfera ambiente, della silice amorfa non tutta l'acqua fisicamente adsorbita viene rimossa.

Le considerazioni esposte indicano come talora sia assai difficile isolare ed individuare modi e tempi di perdita dell'acqua sotto le varie forme; comunque, il differente comportamento degli opali amorfi e di quelli a composizione tridimitico-cristobalitica con diverso grado di ordine/disordine strutturale (cui, come abbiamo visto, sono correlate differenti caratteristiche morfologiche) sembra indicare che il ruolo della acqua sia da mettere in relazione con le variazioni strutturali e morfologiche.

Ovviamente i metodi impiegati non permettono di dirimere certi dubbi che tuttora permangono; tuttavia, anche se certi risultati ottenuti con metodi differenti destano talora la sorpresa di sembrare in contraddizione, ci lasciano il convincimento che un metodo può talvolta verificare conclusioni limitate o dubbiose basate sui dati riferibili ad un altro. Ricorrendo ad altri metodi di studio (risonanza magnetica nucleare, assorbimento dielettrico, registrazione di curve di disidratazione mediante celle elettrolitiche) confidiamo pertanto di poter arrivare a risultati che ci possano indicare, in modo più univoco, qualche soluzione ed interpretazione per le questioni rimaste ancora aperte.

Esprimiamo il nostro più vivo ringraziamento ai colleghi italiani e stranieri che ci hanno offerto la loro cordiale collaborazione mettendoci a disposizione le apparecchiature per varie determinazioni: il Dott. H. W. van der Marel, Direttore del Soil Chemistry Laboratory del Soil Survey a Wageningen (Olanda) per lo spettrometro infrarosso Perkin-Elmer 13 e per il diafrattometro Philips; il Dott. J. Majer del Zentralforschungsinstitut für Baustoffe di Budapest per il derivatografo Metrimplex; i Dott. G. Peco e G. Ortelli del Centro Studi della Soc. Richard-Ginori in Milano per il superscope JEM. Uno di noi (F.V.) è particolarmente riconoscente al C.N.R. per i vari aiuti finanziari che gli hanno permesso il soggiorno presso i laboratori stranieri.

BIBLIOGRAFIA

- AKHMANOVA M. V., KARYAKIN A. V. e YUKHNEVICH G. V., (1963) - *Geochemistry*, 596.
- BRAITSCHE O., (1957) - *Heidelbg. Beitr. Miner. Petr.*, 5, 331.
- EITEL W. (1957) - *Inst. Silic. Res. Univ. Toledo-USA, Inform. Circular n. 12.*
- GARAVELLI C. L., (1964) - *Atti Soc. Tosc. Sci. Nat. 71-A*, 133.
- HOCKEY J. A. e PETHICA B. A. (1961) - *Trans. Faraday Soc.* 57, 2247.
- ILER R. K. (1955) - *The colloid chemistry of silica and silicates*. Cornell, Ithaca.
- JONES J. B., SANDERS J. V. e SEGNI E. R. (1964) - *Nature*, 204, 990.
- LECOMTE J. (1958) in *Handbuch der Physik*, sect. 256, p. 830 e segg.
- LIPINSKI D. e SCHWIETE H. E. (1963) - *Glas-Email-Keramo-Technik*, 14, 325.
- MCDONALD R. S. (1958) - *Jour. Phys. Chem. Ithaca*, 62, 1168.
- MICHEELSEN H. (1966) - *The structure of dark flint from Stevns, Denmark*. Ph. d. Thesis, Univ. Copenhagen.
- MONROE E. A. (1964) - *Amer. Miner.* 49, 339.
- PELTO C. R. (1956) - *Amer. Jour. Sci.* 254, 32.
- PENSE J. (1966) - *Zur sublichtmikroskopischen Morphologie des kryptokristallinen Siliziumdioxids*. Habilitationsschrift, Univ. Mainz.
- REY TH. (1966) - *Zeitschr. Krist.* 123, 263.
- SEGNI E. R., STEVENS T. J. e JONES J. B. (1965) - *Jour. Geol. Soc. Australia*, 12, 211.
- WAHL F. M., GRIM R. E. e GRAF R. B. (1961) - *Amer. Miner.* 46, 196.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Fotografie al microscopio polarizzante di sezioni sottili.

a, b, c: camp. 3226, opale nobile (*a, c* solo polarizzatore;
b nicols inerociati);

d: camp. 3228, semiopale (solo polarizzatore);

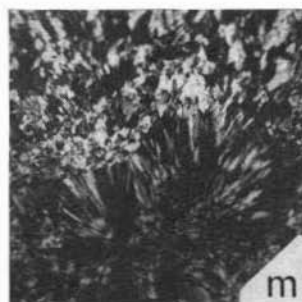
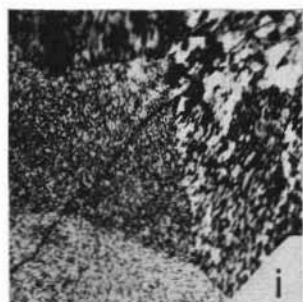
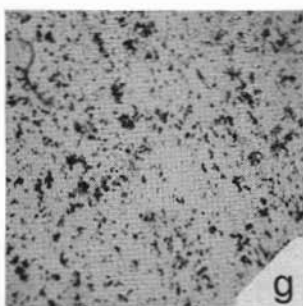
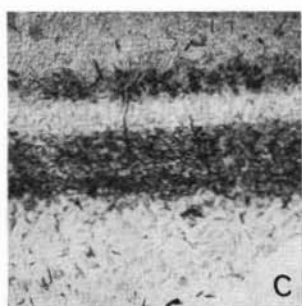
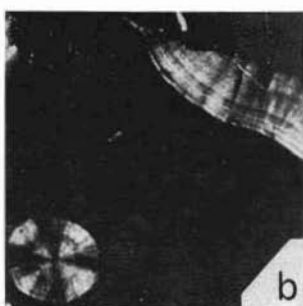
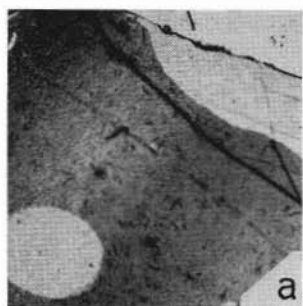
e: camp. 3230, semiopale (solo polarizzatore);

f: camp. 1278, semiopale (solo polarizzatore);

g (solo polarizzatore), *h* (nicols inerociati): camp. 3229, semiopale;

i, l, m: camp. 765, jalite (nicols inerociati).

(L'ingrandimento 20 x è identico per tutte le fotografie)



SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA II

Fotografie al microscopio elettronico di repliche di superficie.

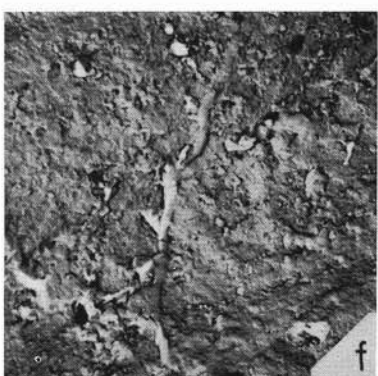
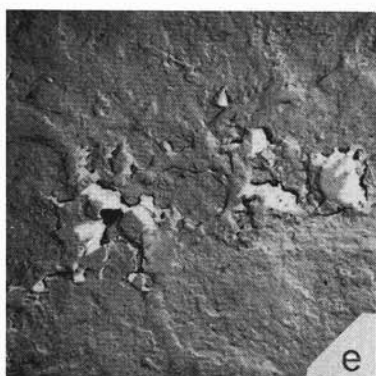
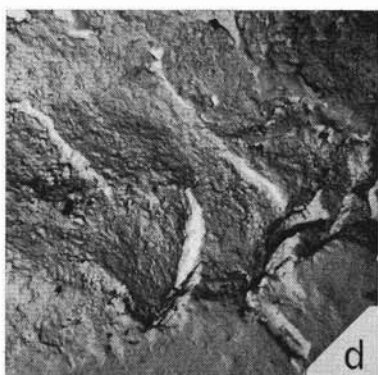
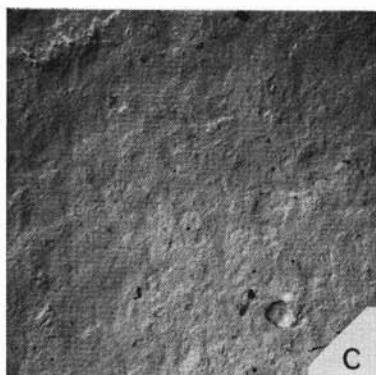
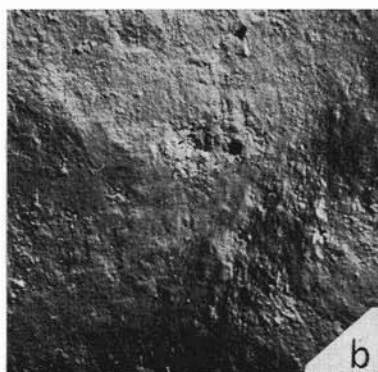
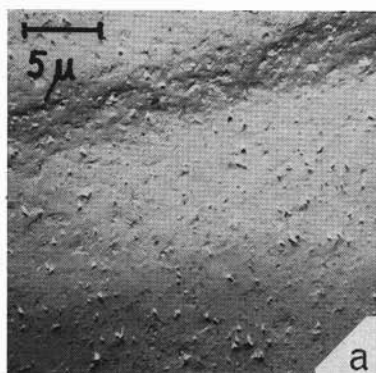
a: camp. 3226, opale nobile;

b: camp. 3230, semiopale;

c, d: camp. 3229 semiopale;

e, f: camp. 765, jalite.

(L'ingrandimento è lo stesso per tutte le fotografie).

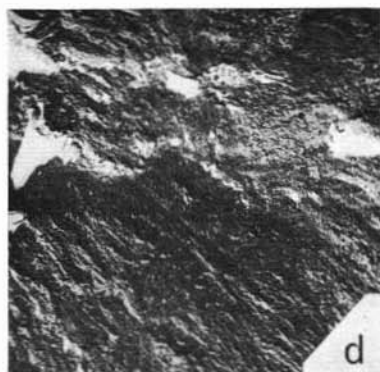
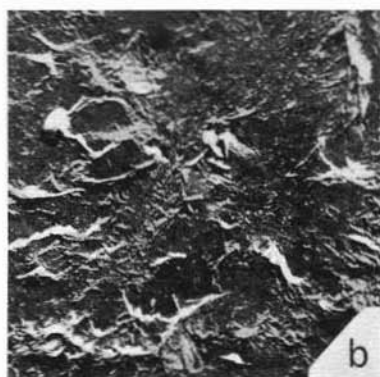
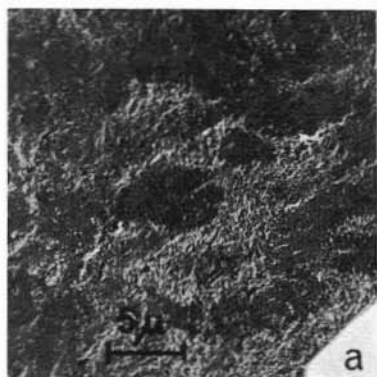


SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA III

Fotografie al microscopio elettronico di repliche di superficie.

a, b, c, d, e, f: camp. 1278, semiopale.

(L'ingrandimento è lo stesso per tutte le fotografie).



SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA IV

Fotografie al microscopio elettronico di repliche di superficie.

a, b: camp. 3228, semiopale.

