

ENRICO FRANCO e ROSARIO AIELLO

TRASFORMAZIONI DELL' HALLOYSITE
PER TRATTAMENTO IDROTERMAL
IN AMBIENTE ALCALINO

RIASSUNTO. — Nel corso dello studio sistematico delle piroclastiti campane e laziali sono state spesso osservate associazioni halloysite-zeoliti, non sempre chiaramente interpretabili.

E' stata pertanto eseguita una ricerca sperimentale rivolta ad indagare sull'evoluzione dell'halloysite per effetto di trattamento idrotermale in ambiente alcalino.

E' stata pertanto studiata l'influenza delle condizioni chimico-fisiche sulla trasformazione dell'halloysite di partenza. E' stato posto in luce che in contatto con soluzioni di idrossido di sodio, in appropriate condizioni, l'halloysite si analcimitizza; in condizioni più severe si ottiene, associato all'analcime, un minerale del tipo dell'idronefelina.

Per sostituzione dell'idrossido di sodio con idrossido di potassio, l'halloysite evolve a phillipsite; a temperature più elevate, infine, si ottengono, accanto alla phillipsite, kaliofillite e leucite.

Simili risultati sono stati ottenuti sottoponendo ad analogo trattamento un tufo terroso halloysitico del Vulcano Laziale.

SUMMARY. — The systematic study of the Latial and Campanian pyroclastites showed some associations halloysite-zeolites, not always clearly understandable.

An experimental research for investigating the evolution of halloysite by means of hydrothermal treatment in alkaline environment, has been, therefore, carried out.

The influence of physico-chemical conditions on the transformation of the starting halloysite, has been studied. The analcimitization of halloysite, in contact with sodium hydroxide solutions, has been demonstrated; a mineral of the hydronepheline type has been obtained by increasing the operating conditions.

By substituting sodium hydroxide with potassium hydroxide, the halloysite changes to phillipsite; higher temperatures promote association of phillipsite, kaliofillite and leucite.

Similar results have been obtained submitting to analogous treatments an halloysitic tuff of Latial Volcano.

Premessa.

Le trasformazioni che hanno interessato le piroclastiti laziali e campane, con conseguente produzione, a seconda delle condizioni di ambiente, di minerali zeolitici ed argillosi, a spese, soprattutto, della frazione vetrosa, hanno costituito oggetto di numerose ricerche.

Fra le zeoliti formatesi a seguito delle suddette trasformazioni, predominano l'herschelite (un termine della serie delle cabasiti), la phillipsite e l'analcime (1), (2), (3) ed è stata dimostrata sperimentalmente la possibilità di ottenere zeoliti analoghe a quelle naturali per trattamento idrotermale di una serie di vetri vulcanici, naturali od artificiali (4).

Per quanto riguarda i minerali argillosi, come prodotti di trasformazione, sono stati osservati prevalentemente halloysite e metahalloysite, talora accompagnate da allofane (1), (5), (6). Mancano ancora, però, ricerche sperimentali rivolte a chiarire le condizioni di formazione di tali minerali a spese della frazione vetrosa delle piroclastiti, come è stato invece fatto per le zeoliti. Presso gli Istituti di Mineralogia e Chimica Industriale dell'Università di Napoli sono pertanto in corso ricerche in tale direzione.

Anche la coesistenza di minerali zeolitici ed argillosi nella stessa roccia è stato oggetto di ricerche: Fornaseri (1), Scherillo (7), (8), (5), Sersale (9), (3) hanno infatti studiato tali associazioni in vari tufi del Vulcano Laziale e della regione Sabazia. Franco (6), infine, ne ha segnalato alcuni esempi anche nel tufo campano. Inoltre, la analcime pseudomorfa di leucite è, come è noto, spesso accompagnata da minerali kanditici (10), (11), (12), (13), (14).

A. Scherillo (15), sulla base dello studio in sezione sottile di alcuni tufi del Vulcano Laziale ha avanzato l'ipotesi che i minerali zeolitici possano rappresentare, in taluni casi, il prodotto della trasformazione idrotermale dell'halloysite.

La possibilità che nelle piroclastiti i minerali zeolitici ed argillosi possano formarsi non solo a spese della frazione vetrosa, ma anche gli uni dagli altri, è stata, d'altronde, esaminata da vari autori.

Bramlette *ed al.* (16), Kerr *ed al.* (17), ed Ames *ed al.* (18) hanno riscontrato fra i prodotti di alterazione di alcune piroclastiti (Califor-

nia), associazioni fra montmorillonite e zeoliti: analcime e clinoptilolite, ed hanno supposto che la zeolite possa rappresentare uno stadio intermedio del processo di alterazione della piroclastite a montmorillonite.

Anche in terreni sedimentari, infine, sono state studiate paragenesi tra analcime e minerali argillosi, soprattutto montmorillonite. Foster *ed al.* (19) hanno supposto che l'analcime possa essersi formata per reazione di soluzioni alcaline con minerali argillosi; Keller (20) e Terruggi (21) hanno invece avanzato l'ipotesi che il minerale argilloso possa essere considerato sia come minerale di partenza per la formazione di analcime, sia come il prodotto di trasformazione della analcime stessa.

In questo primo lavoro abbiamo voluto esaminare la possibilità di ottenere sperimentalmente, per trattamento idrotermale in ambiente alcalino, la zeolitizzazione di minerali argillosi, confortati in questo dai risultati ottenuti da vari autori.

McCaleb (22) ha studiato i prodotti che si ottengono sottoponendo a trattamento idrotermale in ambiente alcalino argille montmorillonitiche; in ambiente sodico ha osservato la formazione di analcime ed in ambiente potassico di phillipsite.

Barrer *ed al.* (23) hanno sottoposto a trattamento idrotermale a varie temperature il caolino, adoperando come liquido di contatto soluzioni di idrossido (o di fosfato) di sodio e potassio. In tali condizioni hanno osservato la formazione di feldspato potassico, albite, kalsilite, kaliofillite, mica muscovite, canerinite fosfatica (o basica), analcime ed altre due zeoliti non conosciute in natura: un termine sodico del gruppo arnotomo-phillipsite ed un termine sodico del gruppo della cabasite.

De Kimpe *ed al.* (24) trattando in autoclave, in ambiente sodico, la montmorillonite, ne hanno, infine, ottenuto la trasformazione in analcime.

Parte sperimentale.

Abbiamo scelto l'halloysite come minerale da sottoporre a trattamento idrotermale per la sua abbondanza e diffusione nelle piroclastiti laziali e campane.

Il campione di halloysite è stato raccolto in alcune vene di un tufo del Vulcano di Roccamorfinia in vicinanza dell'abitato del paese omonimo.

L'analisi chimica del materiale è riportata in Tabella I. Dai valori analitici si risale ai seguenti rapporti molecolari; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,87$ ed $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,82$ (25), (26).

TABELLA I.

Halloysite bianca Roccamonfina.
Valori analitici (An. E. Franco)

SiO_2	39,06
Al_2O_3	35,46
Fe_2O_3	1,06
MnO	0,02
CaO	0,08
MgO	0,21
K_2O	0,35
Na_2O	0,04
P_2O_5	n.d.
H_2O^-	10,82
H_2O^+	13,14
	100,24

Il debyegramma dell'halloysite è riportato in Tav. I (H) e le relative distanze reticolari in Tabella II, colonna I (27).

Il diagramma dell'analisi termodifferenziale, Fig. 3 (H), mostra due forti effetti endotermici con massimi a circa 120° e 570° C ed un effetto esotermico con massimo a circa 980° C. Il computo dei rapporti fra le aree degli effetti endotermici ci ha fornito i seguenti valori: il rapporto fra le aree del primo e del secondo effetto endotermico è uguale a circa 0,7 ed il rapporto fra le aree del secondo effetto endotermico e dell'effetto esotermico è uguale a circa 7. In base alle osservazioni di Sudo e Takahashi (28) questi valori portano ad escludere la presenza di allofane associato all'halloysite, presenza che avrebbe potuto essere sospettata in base al rapporto molecolare $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiore a 2, dedotto dall'analisi chimica (29), (30).

TABELLA II. - Distanze reticolari desunte dai debyegrammi più significativi dei campioni ottenuti a seguito di trattamento idrotermale dell'halloysite in ambiente sodico nelle condizioni indicate.

1 - Halloysite bianca Roccamonfina		2 - Halloysite dopo tratt. idrot. a 200° C (R = 2)		3 - Phillipsite sodica sintetica cubica (Barrer e al., 36)			4 - Halloysite dopo tratt. idrot. a 230° C (R = 2)		5 - Analcime (Scherillo, 5)		6 - Analcime (A.S.T.M. scheda 7-340)			7 - Halloysite dopo tratt. idrot. a 300° C (R = 2)		8 - Nefelina idrata I (Barrer e al., 42)		
Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	I/I ₁	d _(hkl)	(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	
ff	10,01	d	10,02											m	8,26	mf	8,3	
		m	7,15	f	7,1	110	dd	6,86			5	6,87	(200)	m	7,49	m	7,4	
		mf	5,63				ff	5,61	f	5,61	80	5,61	211	dd	6,40	md	6,38	
		d	5,03	m	5,0	200	md	4,87	md	4,86	40	4,86	220	mf(1)	5,60	m	5,52	
		dd	4,85											dd	4,87		4,72	
f	4,40	d(1)	4,44											f	4,39	ff	4,39	
		md	4,11	f	4,10	112	d	3,68	d	3,68	20	3,67	321	dd	4,12	dd	4,11	
md(1)	3,35	ff	3,43	dd	3,45	220	ff	3,43	ff	3,43	100	3,43	400	ff	3,42	ff	3,40	
		mf	3,18	ff	3,18	310	dd	3,21	dd	3,21				dd(1)	3,23	dd	3,22	
		mf	2,92	dd	2,90	222	f	2,923	f	2,92	80	2,925	332	f	2,94	ff	2,95	
		dd	2,80				d	2,804	d	2,82	20	2,801	422	d	2,85	mf	2,84	
		mf	2,69	f	2,68	321	m	2,691	m	2,69	50	2,693	431, 510	ddd	2,81			
m	2,55	dd	2,56				d	2,510	d	2,51	50	2,505	521	d(1)	2,69	f	2,60	
ddd	2,49	md	2,51	dd	2,52	400	m	2,510	mf	2,51	50	2,505	521	md	2,60			
		dd	2,42	dd	2,41	410								dd	2,51			
d	2,35	dd	2,36	d	2,36	411	d	2,429	d	2,43	30	2,426	440	md	2,44	f	2,43	
dd	2,22	d	2,23	dd	2,23	204	m	2,230	md	2,23	40	2,226	611	d	2,30	dd	2,30	
														d(1)	2,19	mf	2,19	
				(altri riflessi non riportati)			dd	2,164			5	2,168	620				d	2,11
											5	2,115	541				dd	2,05
							d	2,021	d	2,02	10	2,022	631	dd(1)	2,03	dd	1,97	
		md	1,97								5	1,940	543	dd	1,97	dd	1,97	
		d	1,91				m	1,907	m	1,91	50	1,903	640				d	2,11
		dd	1,87				md	1,868	md	1,87	40	1,867	633	dd(1)	1,86	m	1,86	
		dd	1,84								5	1,833	642	dd	1,84	dd	1,84	
		d	1,74				mf	1,750	mf	1,75	60	1,743	732	md	1,74	dd	1,74	
md	1,67	d(1)	1,68				md	1,713			30	1,716	800				d	1,70
mf	1,48	md	1,48				md	1,688			40	1,689	741	d	1,70	d	1,70	

TABELLA III. - Distanze reticolari desunte dai debyegrammi più significativi dei campioni ottenuti a seguito di trattamento idrotermale dell'halloysite in ambiente potassico nelle condizioni indicate.

1 - Halloysite dopo tratt. idrot. a 230° C (R' = 2)		2 - Phillipsite sintetica potassica (K-M) (Barrer e al., 48)		3 - Phillipsite sintetica potassica (Aiello e al., 47)		4 - Phillipsite (Morbidelli, 45)		5 - Phillipsite (Secherillo, 5)		6 - Halloysite dopo tratt. idrot. a 300° C (R' = 2)		7 - Kaliofillite sintetica (K-D) (Barrer e al., 48)		8 - Leucite sintetica (K-C) (Barrer e al., 48)	
Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	I/I ₀	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)	Int. rel.	d _(hkl)
dd	9,60	md	9,4			10	9,401			dd	9,60				
md	8,14	m	8,2	m	8,23	10	8,111	dd	8,17	d	8,22				
m	7,10	f	7,1	mf	7,11	90	7,130	ff	7,22	md	7,08				
		d	7,0					d	6,51						
						20	6,395			d	6,22	mf	6,22		
		d	5,6												
md	5,35	m	5,4	m	5,36	30	5,370	m	5,41	m	5,35				
m	5,00	m	4,97	mf	5,02	20	5,059			d	5,02				
						20	4,942	mf	4,85						
		d	4,68					mf	4,77						
d	4,46	md	4,45	d	4,47	5	4,540			dd	4,50	md	4,50		
		md	4,34												
d	4,27	md	4,28	md	4,29	10	4,302								
										m	4,23	m	4,24		
m	4,05	md	4,08	d	4,10	50	4,115	f	4,13	m	4,01				
		d	3,86												
dd	3,65	d	3,64	d	3,60	10	3,478								
				d	3,45					md	3,43			ff	3,42
f	3,25	ff	3,24	ff	3,24	60	3,273	d	3,26	mf(1)	3,24			ff	3,23
f	3,15	ff	3,17	ff	3,16	100	3,198	ff	3,21						
						50	3,132	mf	3,14						
										ff	3,10	ff	3,07		
mf	2,95	f	2,94	f	2,93	40	2,934	d	2,94	d(1)	2,92			f	2,89
d	2,87	d	2,87												
										d	2,84	d	2,82	f	2,83
						50	2,755								
m	2,72	md	2,72	mf	2,73	40	2,704			dd	2,70				
		md	2,67			20	2,655					dd	2,68	m	2,64
										f	2,59	f	2,60		
						5	2,571	dd	2,57						
d	2,55	d	2,58	md	2,55	10	2,536	dd	2,54						
		d	2,48												
dd	2,43	d	2,42	md	2,42	10	2,388	d	2,40	dd	2,42				
		d	2,36			10	2,338	dd	2,35	d	2,36			f	2,37
										dd	2,29			d	2,30
						5	2,255								
				d	2,18					d	2,21	dd	2,21		
dd	2,18									m	2,15				
										m	2,13			mf	2,14
										d	2,06	d	2,05	md	2,06
dd	1,97					5	2,002	dd	1,97	d	1,97				
dd	1,85									dd	1,87				
md	1,77			md	1,77	30	1,688	dd	1,78	m	1,77				
d	1,72			md	1,72	5	1,727			md	1,71			m	1,72
d	1,67					5	1,793								
										mf	1,66			f	1,66
										d	1,62			m	1,62
dd	1,59														
										m	1,57			m	1,58
										d	1,53			m	1,53
d	1,48									md	1,49			mf	1,48

La curva dell'analisi termoponderale, Fig. 5 (H), denuncia una perdita di peso totale di circa 24%; gli intervalli di temperatura corrispondenti alle due perdite d'acqua sono quelli caratteristici della halloysite (25).

Per i trattamenti idrotermali è stata adoperata un'autoclave in acciaio inossidabile, agitata meccanicamente (31). Gr. 2 della sostanza macinata fino a non lasciare residuo al setaccio da 400 Mesch, insieme con 50 cc. della soluzione di contatto sono stati introdotti in un contenitore di acciaio speciale rivestito internamente di argento e chiuso con tappo filettato, il quale successivamente è stato introdotto nella autoclave. Un termoregolatore potenziometrico ha permesso di assicurare la costanza della temperatura all'interno dell'autoclave con una approssimazione di $\pm 5^\circ \text{C}$. La pressione all'interno del contenitore è quella corrispondente alla pressione del vapor d'acqua alla temperatura dell'esperienza.

Al termine del trattamento il solido, separato dalla soluzione, accuratamente lavato e conservato in essiccatore su CaCl_2 , è stato sottoposto ad analisi microscopica, roentgenografica e termica.

Le varie esperienze sono state condotte trattando in autoclave 2 grammi di halloysite con quantità di NaOH (o KOH) espresse in moli di Na_2O (o K_2O) e rapportate all' Al_2O_3 dell'halloysite. D'ora in poi, nel testo e nelle tabelle questo rapporto $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (o $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sarà indicato con R (o R').

La prima serie di esperienze è stata condotta adoperando un eccesso di idrossido alcalino, mantenendo cioè $\text{R (o R')} = 2$, per poter studiare l'influenza della temperatura del trattamento idrotermale sulla costituzione dei prodotti che si ottengono per trasformazione dell'halloysite di partenza. Le esperienze sono state condotte alle temperature di 200° , 230° , 270° e 300°C , in un campo di temperature, cioè, favorevole alla formazione di zeoliti (3) (32) ed hanno avuto la durata di circa 72 ore ciascuna.

Nelle Figg. 1 e 2 abbiamo raccolto i diagrammi dell'analisi termodifferenziale dei campioni ottenuti a seguito dei trattamenti idrotermali nelle condizioni sopra indicate.

Nelle Tavv. I e II riportiamo anche alcuni dei debyegrammi più significativi relativi ai campioni su detti, mentre nelle Tabelle II e III compaiono le relative distanze reticolari insieme con quelle di alcuni campioni di riferimento.

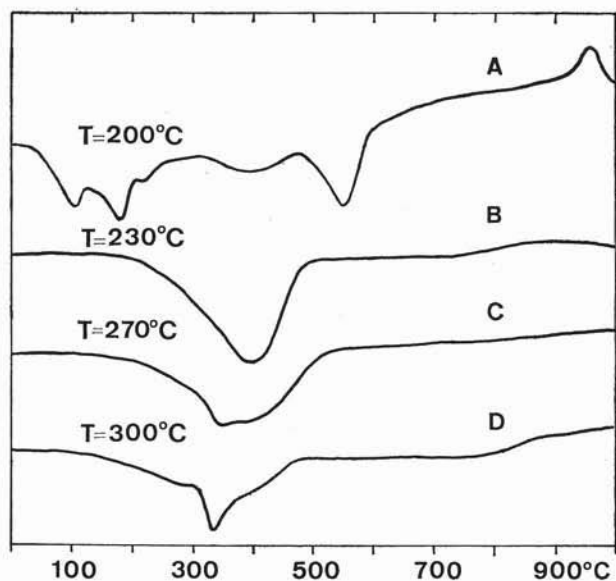


Fig. 1. — Diagrammi termodifferenziali.

Halloysite dopo trattamento idrotermale in ambiente sodico. $R = 2$, costante. La temperatura del trattamento è indicata sopra ogni curva.

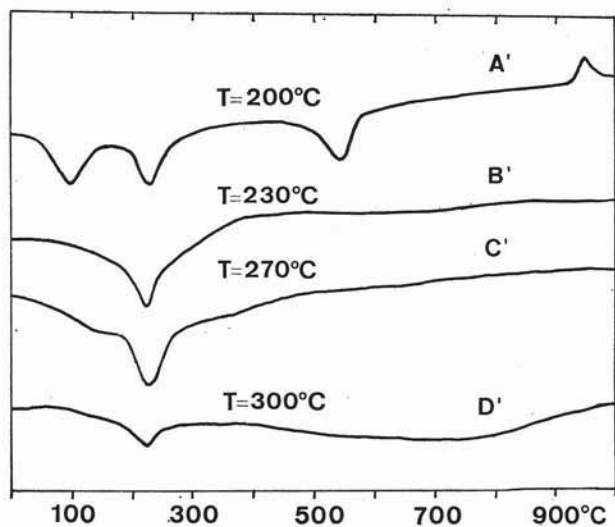


Fig. 2. — Diagrammi termodifferenziali.

Halloysite dopo trattamento idrotermale in ambiente potassico. $R' = 2$, costante. La temperatura del trattamento è indicata sopra ogni curva.

Un quadro sinottico dei prodotti ottenuti è riportato infine nelle Tabelle IV e V.

TABELLA IV.

Prodotti ottenuti per trattamento idrotermale dell'halloysite in ambiente sodico (R = 2, costante).

T	~ 200° C	~ 230° C	~ 270° C	~ 300° C
P	~ 16 atm.	~ 28 atm.	~ 54 atm.	~ 80 atm.
Prodotti ottenuti	analcime + Na-phillipsite + (halloysite residua)	analcime	analcime + (nefelina idrata I)	analcime + nefelina idrata I

Il segno di parentesi indica prodotti presenti in quantità molto limitata.

TABELLA V.

Prodotti ottenuti per trattamento idrotermale dell'halloysite in ambiente potassico (R' = 2, costante).

T	~ 200° C	~ 230° C	~ 270° C	~ 300° C
P	~ 16 atm.	~ 28 atm.	~ 54 atm.	~ 80 atm.
Prodotti ottenuti	phillipsite + (halloysite residua)	phillipsite	phillipsite	phillipsite + leucite + kaliofillite

Il segno di parentesi indica prodotti presenti in quantità molto limitata.

Come si può osservare dall'esame della Tabella IV, in ambiente sodico, nelle condizioni sperimentali adottate e nel campo di temperature da noi scelto, a partire da halloysite il prodotto di reazione predominante è l'analcime.

Essa si presenta sotto forma di cristallini ben sviluppati: cubici a temperature più alte ed icositetraedrici a temperature più basse (Tav. III, microfotografie A, B e C); l'indice di rifrazione è sempre $= 1,486$.

Alla temperatura di 230°C il prodotto di reazione dell'halloysite è costituito interamente da analcime. Il debyeogramma ottenuto da tale campione compare in Tav. I (B); in Tabella II, colonna 4, compaiono le relative distanze reticolari insieme con quelle relative ad alcune analcimi naturali; dal confronto tra le suddette si può notare l'ottimo accordo fra l'analcime naturale e quella da noi ottenuta; il lato della elementare risulta pari a $13,70 \text{ \AA}$.

Il diagramma dell'analisi termodifferenziale relativo al suddetto campione, riportato in Fig. 1 (B), denuncia un ampio effetto endotermico fra i 200° ed i 500°C con massimo intorno ai 400°C , in buon accordo anch'esso con i dati della letteratura (33), (5).

Il diagramma termoponderale, Fig. 5 (A) è del tutto simile a quello dell'analcime naturale (34).

Nel campione ottenuto per trattamento dell'halloysite a 200°C è stata riscontrata la formazione, accanto all'analcime, di un termine sintetico, non esistente in natura, che si presenta sotto forma di minutissimi cristallini irregolari ed all'analisi termodifferenziale, Fig. 1 (A), mostra due effetti endotermici a circa 170° e 210°C (il secondo meno marcato). In base ai dati roentgenografici, Tabella II, colonna 2, esso si identifica con la forma cubica della «specie P» sintetica. La «specie P» è stata ottenuta da vari autori (35), (36), (37), (38), (39) in tre forme polimorfe: cubica, tetragonale ed ortombica. Barrer ed altri autori (40) (41) (37), considerano i termini della «specie P» appartenenti al gruppo armotomo-phillipsite; Taylor e Roy (39) ritengono invece che il reticolo della forma cubica non sia identificabile con quello dei termini del gruppo suddetto.

Nel campione ottenuto per trattamento dell'halloysite a 270°C , sempre in presenza di eccesso di NaOH nella soluzione di contatto ($R = 2$), i cristallini cubici di analcime sono accompagnati da piccole quantità di lamelle esagonali con indice di rifrazione $= 1,50$, che nell'analogo trattamento a 300°C diventano molto più abbondanti (Tav. III, microfotografie D' e D''). Nei diagrammi termodifferenziali, infatti, Fig. 1 (C e D), accanto all'effetto endotermico dell'analcime

compare un effetto endotermico con massimo a circa 320° C; il debyeogramma del termine ottenuto a 300° C è riportato in Tav. I (D) e le relative distanze reticolari in Tabella 1, colonna 7. Le interferenze non assegnate all'analcime mostrano un ottimo accordo con quelle di un termine sintetico ottenuto da Barrer *ed al.* (42), Sand *ed al.* (43) e Saha (38): la nefelina idrata I. Recentemente Edgar (44) ha mostrato che questo termine sintetico non è analogo alla « idronefelina » naturale, come supposto da precedenti autori.

In ambiente potassico il prodotto di reazione predominante è la phillipsite. Essa si presenta sotto forma di cristallini prismatici isolati (Tav. IV, microfotografia E) o in concrescimenti (Tav. III, microfotografia G') tra cui a volte si distinguono i caratteristici geminati a croce (Tav. III, microfotografie F' ed F''); l'indice di rifrazione medio è = 1,49. Le temperature alle quali si è ottenuta la migliore formazione di phillipsite sono: 230° e 270° C; il debyeogramma relativo alla phillipsite ottenuta alla temperatura di 230° C compare in Tav. II (B') e le distanze reticolari desunte dallo spettrogramma sono riportate in Tabella III, colonna 1, assieme alle distanze reticolari di alcune phillipsiti sintetiche e naturali. Le suddette distanze sono in buon accordo fra loro e con quelle teoriche calcolate da Alietti e Galli (46) per la phillipsite del Monte Lungo.

Il diagramma dell'analisi termodifferenziale del suddetto campione, Fig. 2 (B') mostra un netto effetto endotermico con massimo a circa 220° C che corrisponde alla principale disidratazione della phillipsite naturale, mentre è assente il secondo debole effetto endotermico a circa 400° C. Come uno di noi ha mostrato in un precedente lavoro (47), l'assenza di tale secondo effetto nelle phillipsiti sintetiche potassiche è dovuta all'assenza del calcio, sempre presente invece nelle phillipsiti naturali.

Il diagramma dell'analisi termoponderale, Fig. 5 (B), ottenuto dal suddetto campione presenta un valore della perdita d'acqua totale leggermente inferiore a quello delle phillipsiti naturali.

Innalzando la temperatura del trattamento idrotermale a 300° C, sempre in presenza di eccesso di idrossido di potassio ($R' = 2$), accanto alla phillipsite si formano anche due feldspatoidi: kaliophillite e leucite. Il debyeogramma del campione ottenuto a seguito del trattamento a 300° C compare in Tav. II (C'), mentre le relative distanze reticolari

compaiono in Tabella III, colonna 6, assieme alle distanze reticolari della kaliophillite e della leucite sintetiche ottenute da Barrer *ed al.* (48). Il diagramma dell'analisi termodifferenziale, Fig. 2 (D'), mostra solo l'effetto, attenuato, della phillipsite.

La kaliophillite si presenta sotto forma di lamelle esagonali (Tav. IV, microfotografia H) con indice di rifrazione = 1,53; la leucite è stata ottenuta nella forma di bassa temperatura: i cristallini, ben sviluppati, presentano debole birifrangenza ed indice di rifrazione medio = 1,51 (48) (Tav. IV, microfotografia G'').

Avendo stabilito che, nelle condizioni sperimentali adottate, temperature dell'ordine dei 230° C sono le più adatte per ottenere la formazione di analcime e phillipsite in presenza di eccesso di idrossido di sodio e potassio, rispettivamente, abbiamo voluto studiare l'influenza della concentrazione della soluzione di contatto sul decorso del processo di zeolitizzazione dell'halloysite.

Abbiamo pertanto eseguito una serie di trattamenti in autoclave mantenendo costante la temperatura del trattamento ($\sim 230^\circ\text{C}$), ma diminuendo di volta in volta la concentrazione della soluzione di idrossido di sodio (o potassio); abbiamo cioè adoperato valori di R (o R') = 2; 1; 1/2 e 1/4.

Nelle Figg. 3 e 4 riportiamo i diagrammi termodifferenziali relativi a tutti i prodotti ottenuti a seguito dei suddetti trattamenti della halloysite; nelle Tavv. I (A e II (A''), compaiono ancora, a titolo di esempio, due debyegrammi relativi a due dei campioni sopra detti; essi mostrano la contemporanea presenza dell'analcime e dell'halloysite residua (A) e della phillipsite e dell'halloysite residua (A'), rispettivamente.

Come si può osservare dall'esame delle Figg. 3 e 4, la trasformazione dell'halloysite in analcime od in phillipsite è favorita dall'eccesso di NaOH (o KOH), nella soluzione di contatto. Infatti anche con R (o R') = 1, utilizzando cioè una quantità di Na_2O (o K_2O), espressa in moli, pari a quella di Al_2O_3 dell'halloysite, la trasformazione della stessa risulta, nelle nostre condizioni sperimentali, incompleta (diagrammi C e C'). Nelle stesse condizioni, invece, in presenza di eccesso di alcali, R (o R') = 2, la suddetta trasformazione avviene completamente (diagrammi D e D'). Anche con soluzioni di contatto meno concentrate, R (o R') = 1/4, si ha, comunque, l'inizio del processo di trasformazione (diagrammi A ed A').

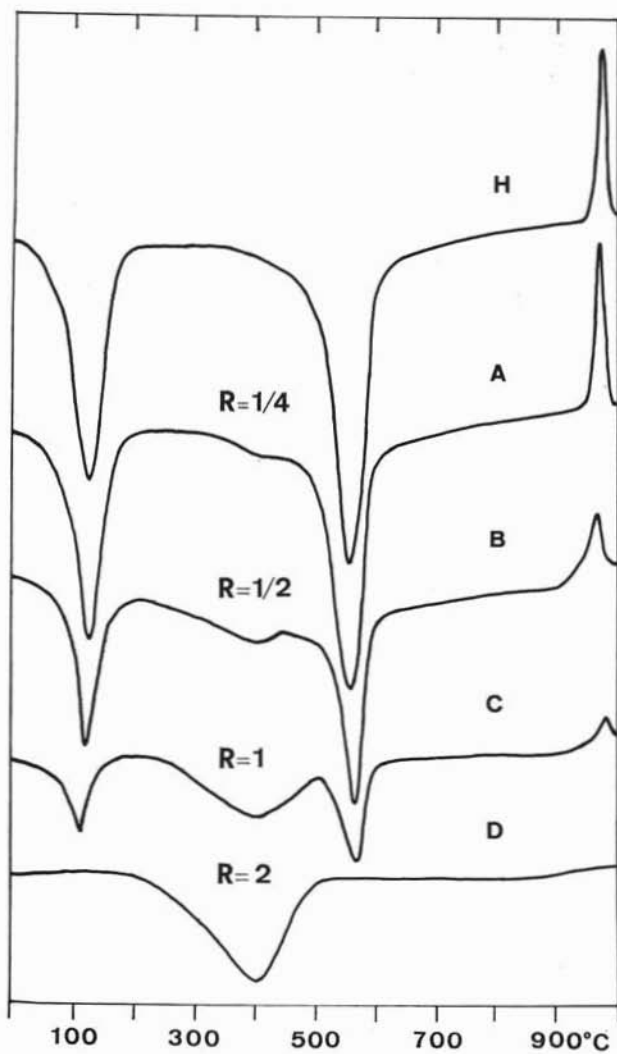


Fig. 3. — Diagrammi termodifferenziali.

Halloysite dopo trattamento idrotermale in ambiente sodico. Temperatura dei trattamenti = 230° C, costante. Il rapporto R è indicato sopra ogni curva; H = halloysite non trattata.

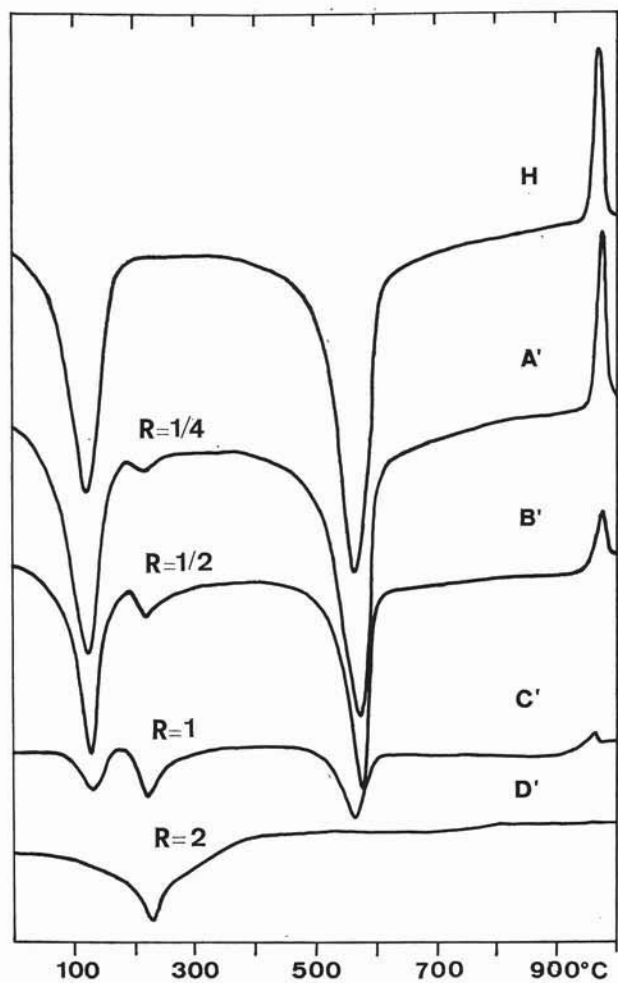


Fig. 4. — Diagrammi termodifferenziali.

Halloysite dopo trattamento idrotermale in ambiente potassico. Temperatura dei trattamenti = 230° C, costante. Il rapporto R' è indicato sopra ogni curva; H = halloysite non trattata.

A complemento delle indagini sulla trasformazione dell'halloysite in ambiente idrotermale, abbiamo sottoposto ad analogo trattamento un tufo terroso halloysitico del Vulcano Laziale (Cava Grande di Aprilia), limitandoci a considerare le condizioni che ci hanno fornito, per l'halloysite, la completa trasformazione in analcime ed in phillipsite.

L'analisi chimica del tufo halloysitico (A) è riportata in Tabella VI, assieme a quella dell'equivalente non argillificato (B); i relativi rap-

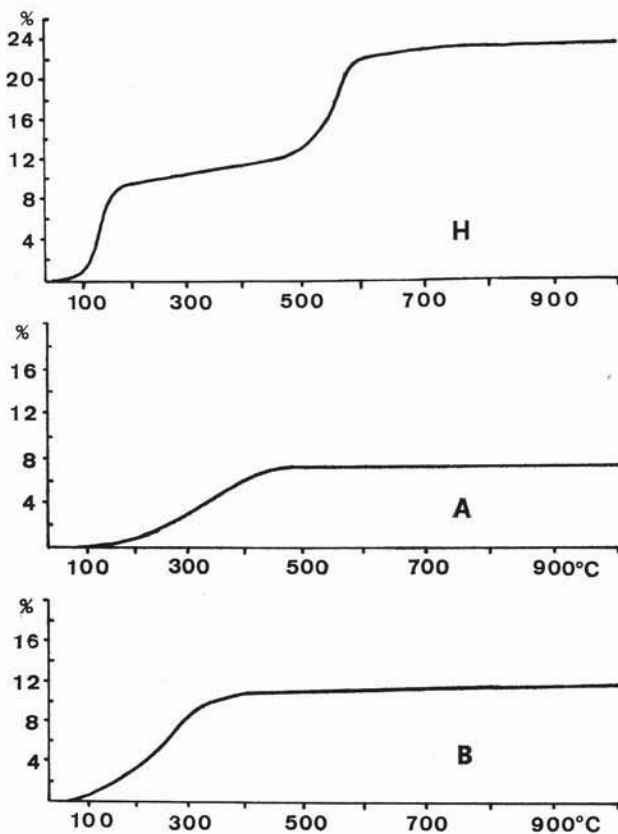


Fig. 5. — Diagrammi termoponderali.

- H) Halloysite non trattata.
 A) Halloysite dopo tratt. idrot. a 230° C in ambiente sodico: $R = 2$.
 B) Halloysite dopo tratt. idrot. a 230° C in ambiente potassico: $R' = 2$.

porti molecolari denunciano che il processo di argillificazione è stato molto spinto.

TABELLA VI.

A		B	
Tufo terroso halloysitico Cava grande di Aprilia		Pozzolana grigia (parte inferiore) Via Pontina	
Valori analitici (An. A. Scherillo)		Valori analitici (An. A. Scherillo)	
SiO ₂	42,56		46,31
TiO ₂	0,75		0,70
ZrO ₂	0,10		0,02
Al ₂ O ₃	20,44		19,21
Fe ₂ O ₃	9,58		4,63
FeO	n.d.		2,45
MnO	0,12		0,13
MgO	1,27		2,18
CaO	2,04		5,38
BaO	0,28		0,38
K ₂ O	1,04		4,05
Na ₂ O	0,94		4,02
Cl	0,06		0,07
SO ₃	0,03		0,05
P ₂ O ₅	0,13		0,31
H ₂ O ⁻	8,94		3,43
H ₂ O ⁺	11,70		6,02
Sost. hum.	0,18		
	100,16		99,84

Il debyegramma del tufo halloysitico è riportato in Tav. V (A) e mostra praticamente i soli riflessi dell'halloysite. Anche il diagramma dell'analisi termodifferenziale, Fig. 6 (A), presenta solo gli effetti termici caratteristici dell'halloysite. Come più sopra detto, abbiamo ese-

guito solo due trattamenti idrotermali, alla temperatura di 230° C, ed adoperando soluzioni di contatto contenenti un eccesso di idrossido di sodio e di potassio, rispettivamente. In Fig. 6 (B) e (C) ed in Tav. IV (B) e (C) mostriamo i diagrammi termodifferenziali ed i debyeogrammi ottenuti a seguito dei suddetti trattamenti del tufo halloysitico.

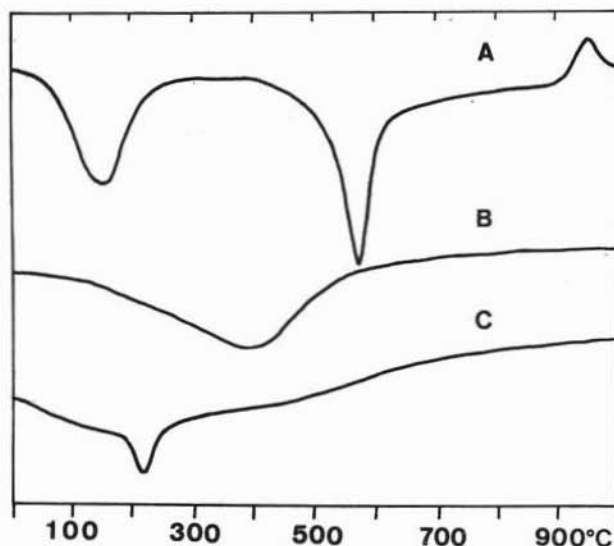


Fig. 6. — Diagrammi termodifferenziali.

- A) Tufo terroso halloysitico.
- B) Tufo terroso halloysitico dopo tratt. idrot. in ambiente sodico.
- C) Tufo terroso halloysitico dopo tratt. idrot. in ambiente potassico.

Essi mostrano chiaramente che, come per l'halloysite, in ambiente sodico, nelle condizioni sperimentali adottate, si perviene alla analcimizzazione del tufo, mentre in ambiente potassico la trasformazione del tufo porta alla formazione di phillipsite.

* * *

L'insieme delle risultanze sperimentali converge nell'indicare che, sottoponendo l'halloysite a trattamento idrotermale in ambiente alcalino, è possibile conseguire la sua trasformazione in minerali della famiglia delle zeoliti. Nelle condizioni sperimentali adottate ($T = 200^{\circ}$ - 300° C, eccesso di alcali) è stata infatti ottenuta l'analcimizzazione del-

l'hallowysite in ambiente sodico e la sua phillipsitizzazione in ambiente potassico.

A seconda della temperatura e dell'ambiente circostante, tali zeoliti risultano accompagnate da: Na-phillipsite, nefelina idrata, kaliofillite e leucite.

La concentrazione del liquido di contatto si rivela, come è ovvio, favorevole al decorso della suddetta trasformazione.

Le esperienze condotte adoperando soluzioni di contatto contenenti quantità di idrossido di sodio o potassio non sufficienti alla completa trasformazione dell'hallowysite, hanno mostrato la persistenza, nel prodotto finale, dell'hallowysite residua accanto al prodotto di neoformazione. Questo sta ad indicare che il processo di trasformazione dell'hallowysite non avviene attraverso una preventiva dissoluzione totale e successiva cristallizzazione della zeolite, ma con gradualità.

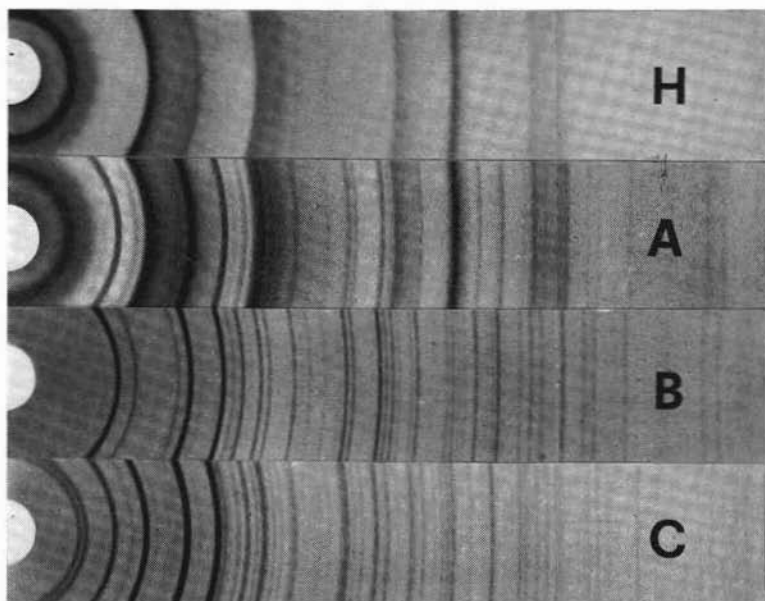
Per quanto riguarda, infine, la trasformazione, in ambiente potassico, dell'hallowysite, in phillipsite e non in cabasite, ciò non è dovuto, probabilmente, al valore del rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ nell'hallowysite di partenza, come si poteva dedurre dai dati riportati da precedenti autori (49), (50). Essi infatti, studiando la formazione di zeoliti a partire da miscele di geli, avevano ottenuto la formazione di phillipsite da geli con rapporti $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molto bassi (pari ad 1), mentre la formazione di cabasite consideravano necessario un rapporto superiore a 3. Noi siamo invece orientati a ritenere (e su questo ritorneremo in un prossimo lavoro) che la formazione di cabasite sia possibile anche per trasformazione di materiali con rapporto $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ inferiore a 3, ma a temperature molto più basse (51, 52).

* * *

A proseguimento delle ricerche in questo settore, e nell'intento di riprodurre condizioni quanto più prossime a quelle reali, ci proponiamo di studiare l'evoluzione idrotermale dell'hallowysite impiegando quale liquido di contatto soluzioni di vari sali di sodio e potassio (carbonati, solfati, cloruri etc.).

Ringraziamo i Proff. A. Scherillo ed R. Sersale per i suggerimenti ed i consigli ricevuti durante l'espletamento delle ricerche ed il Dott. L. Lirer per il valido aiuto fornitoci nell'espletamento della parte sperimentale.

Napoli, Istituti di Mineralogia e Chimica Industriale dell'Università. 30 agosto 1967.



Rad. $\text{CuK}\alpha$. Diam. camera mm. 114,6.

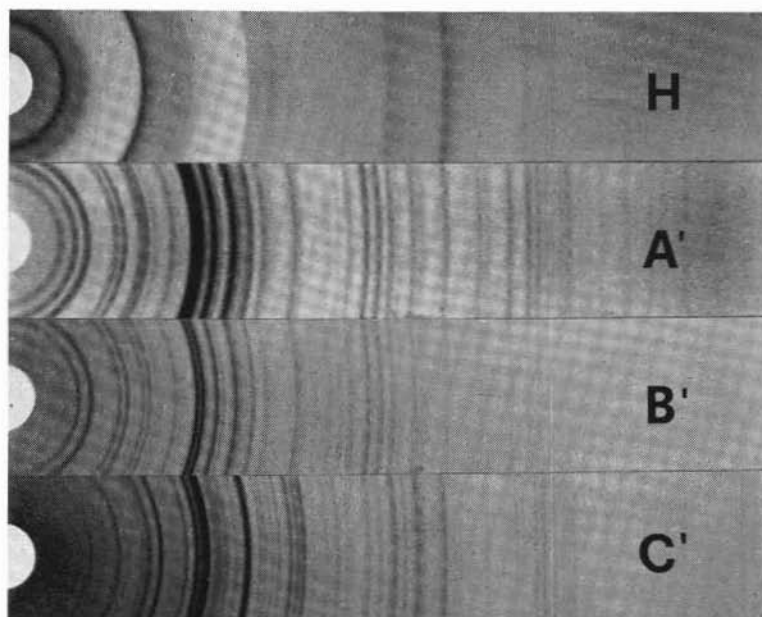
Trattamenti idrotermali dell'halloysite in ambiente sodico.

H) Halloysite non trattata.

A) Halloysite dopo tratt. idrot. a 230°C ; $R = 1/2$.

B) Halloysite dopo tratt. idrot. a 230°C ; $R = 2$.

C) Halloysite dopo tratt. idrot. a 230°C ; $R = 2$.



Rad. $\text{CuK}\alpha$. Diam. camera mm. 114,6.

Trattamenti idrotermali dell'halloysite in ambiente potassico.

H) Halloysite non trattata.

A') Halloysite dopo tratt. a 230°C ; $R' = 1$.

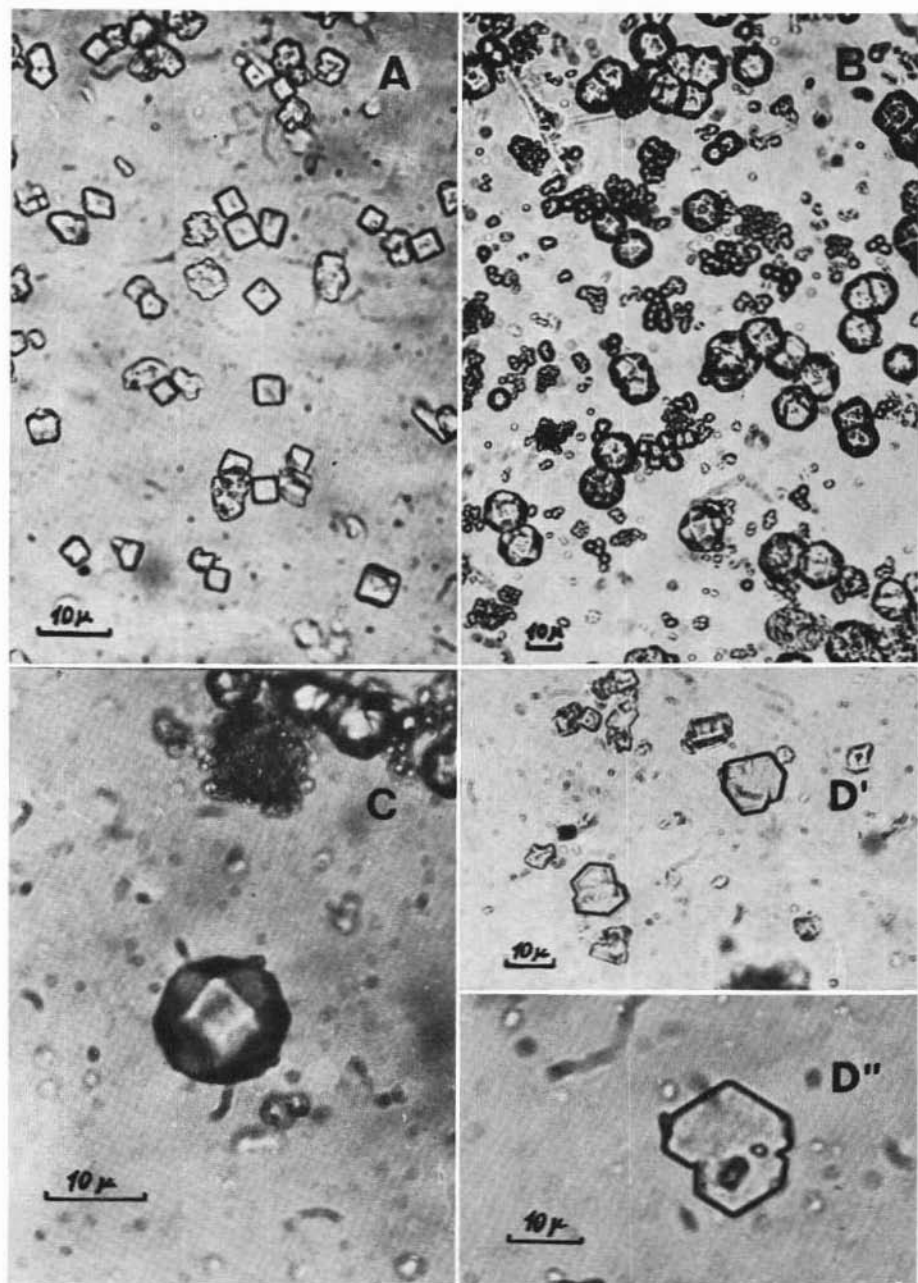
B') Halloysite dopo tratt. a 230°C ; $R' = 2$.

C') Halloysite dopo tratt. a 230°C ; $R' = 2$.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA III.

Microfotografie ottiche. Solo pol.

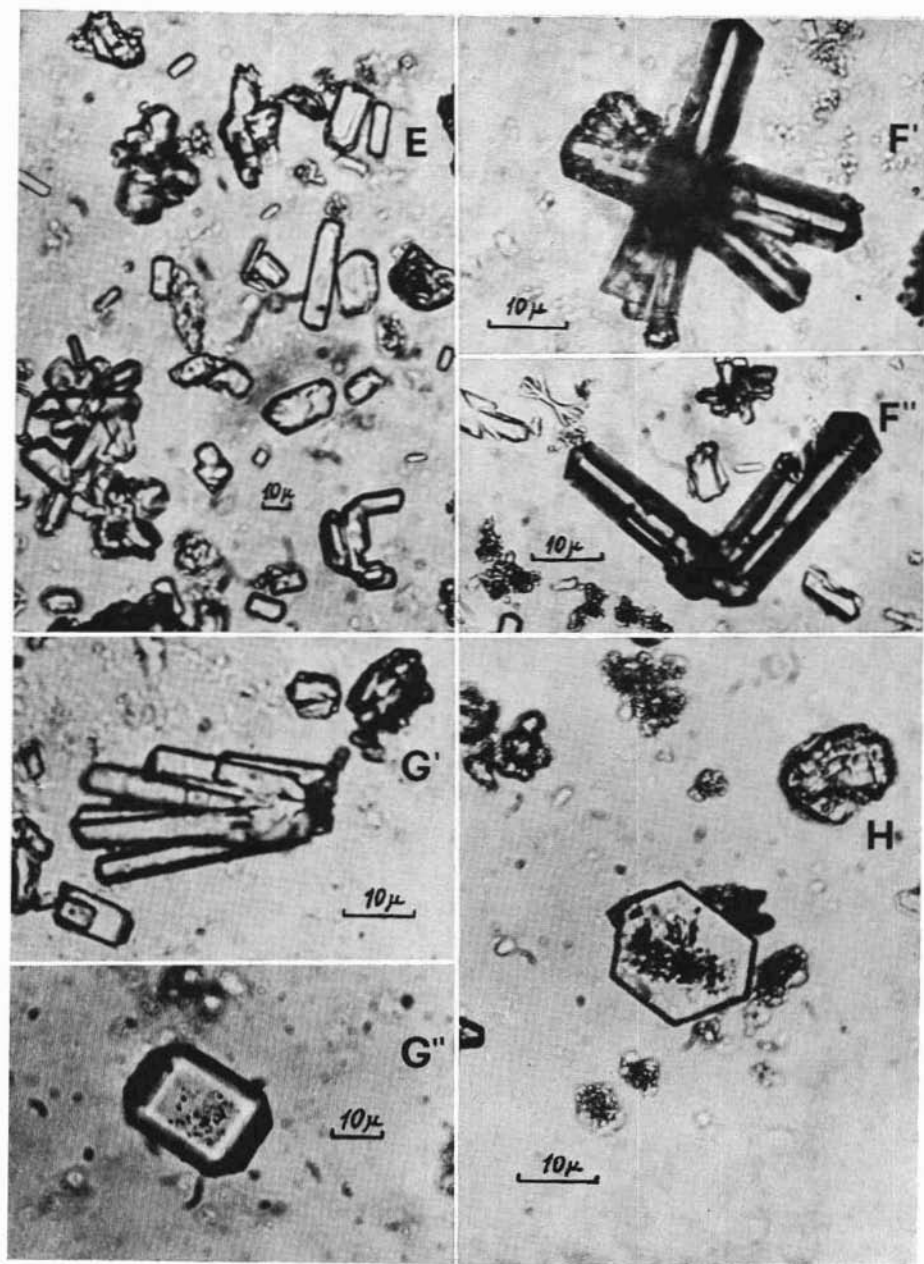
- A) Cristallini cubici di analcime.
- B) Cristallini icositetraedrici di analcime.
- C) Ingrandimento di un cristallino icositetraedrico di analcime.
- D' e D'') Lamelle esagonali di nefelina idrata.

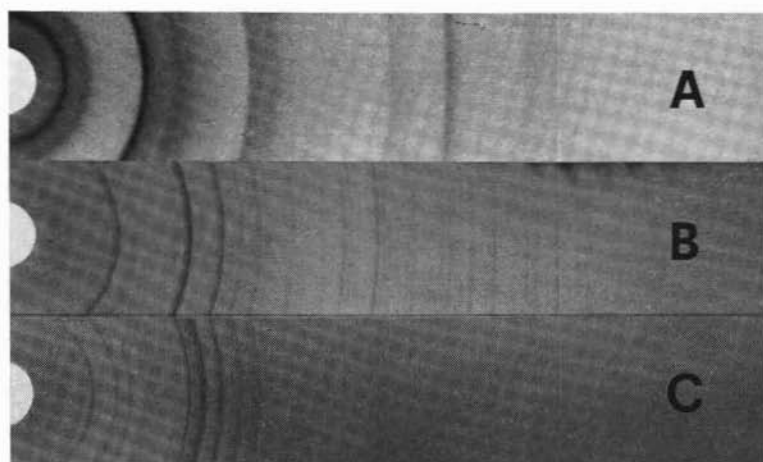


SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA IV.

Microfotografie ottiche. Solo pol.

- E) Cristallini prismatici di phillipsite.
- F' ed F'') Geminati a croce di phillipsite.
- G') Concrescimenti di phillipsite.
- G'') Ingrandimento di un cristallo di leucite di bassa temperatura.
- H) Lamella esagonale di kaliophillite.





Rad. $\text{CuK}\alpha$. Diam. camera mm. 114,6.

- A) Tufo terroso halloysitico.
- B) Tufo terroso halloysitico dopo tratt. idrot. a 230°C in ambiente sodico.
- C) Tufo terroso halloysitico dopo tratt. idrot. a 230°C in ambiente potassico.

BIBLIOGRAFIA

- (1) FORNASERI M. - *Ricerche petrografiche sul Vulcano Laziale. La zona Osa-Saponara. Valle di Castiglione.* Period. Mineral. XVI, 3 12 (1947), Roma.
- (2) SCHERILLO A. - *Petrografia chimica dei tufi flegrei. II. Tufo giallo, mapamonte e pozzolana.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. XXII, 345 (1955), Napoli.
- (3) SERSALE R. - *Ricerche sperimentali sulla costituzione, sulla genesi e sul comportamento chimico dei tufi vulcanici.* Rend. Soc. Miner. It. XVII, 499 (1961), Milano.
- (4) SERSALE R. - *Ricerche sulla zeolitizzazione dei vetri vulcanici per trattamento idrotermale.* Note da I a X. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. XXVI-XXVIII (1959-1961), Napoli.
- (5) SCHERILLO A. - *Le piroclastiti.* In «Fornasari M., Ventriglia U., Scherillo A. - La regione vulcanica dei colli Albani. Ed. C.N.R. (1963), Roma».
- (6) FRANCO E. - Lavoro in preparazione.
- (7) SCHERILLO A. - *Piroclastiti ed evoluzione vulcanica. Parte I.* Boll. Soc. Nat. LXXI, 181 (1962), Napoli.
- (8) SCHERILLO A. - *Piroclastiti ed evoluzione vulcanica. Parte II. Piperni, tufi pipernoidi, tufi campani.* Boll. Soc. Nat. LXXII, 347 (1963), Napoli.
- (9) SERSALE R. - *Sulla natura zeolitica dei tufi rossi a scorie nere delle regioni Sabazia e Cimina.* Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. XXVII (1960), Napoli.
- (10) SCHERILLO A. - *Un nuovo esempio di analcimizzazione della leucite.* Boll. Soc. Nat. LIII, 195 (1942), Napoli.
- (11) SINNO E. - *Studio sulla cosiddetta leucite caolinizzata.* Boll. Soc. Nat. LXII, 41 (1953), Napoli.
- (12) FORNASERI M., PENTA A. - *Elementi alcalini minori negli analcimi e loro comportamento nel processo di analcimizzazione della leucite.* Period. Miner. 29, 85 (1960), Roma.
- (13) FRANCO E. - *Sulla presenza di halloysite nella leucite analcimizzata di Roccamonfina.* Boll. Soc. Nat. LXXI, 6 (1962), Napoli.
- (14) CUNDARI A., GRAZIANI G. - *Prodotti di alterazione della leucite nelle vulcaniti vicane.* Period. Miner. XXXIII, 35 (1964), Roma.
- (15) SCHERILLO A. - Comunicazione personale.
- (16) BRAMLETTE M. N., POSNJAK E. - *Zeolite alteration of pyroclastics.* Am. Min. 18, 167 (1933).
- (17) KERR P. F., CAMERON E. N. - *Fuller's earth of bentonite origin from Tehachapi.* Am. Min. 21, 230 (1936).
- (18) AMES L. L. Jr., SAND L. B., GOLDICH S. S. - *A contribution on the Hector, California bentonite deposits.* Econ. Geol. 53, 22 (1958).
- (19) FOSTER W. D., FEICHT F. L. - *Mineralogy of concretions from Pittsburgh Coal seam, with special reference to analcite.* Am. Min. 31, 357 (1946).
- (20) KELLER W. D. - *Analcite in the Popo-Agie Member of the Chugwater Formation.* J. Sed. Petrol. 22, 2608 (1952).
- (21) TERUGGI M. E. - *A new and important occurrence of sedimentary analcite.* J. Sed. Petrol. 34, 761 (1964).

- (22) McCALBIE S. B. - *Hydrothermal products formed from montmorillonite clay systems*. Clays and Clay Minerals. IX Nat. Conf. 276 (1962).
- (23) BARRER R. M., MARSCHALL D. J. - *Chemistry of Soil Minerals. Part II. Reactions of phosphate with kaolin and faujasite*. J. Chem. Soc. 6621 (1965).
- (24) DE KIMPE C., HERBILLON A., FRIPIAT J. J. - *Synthesis of analcite and clay minerals in relation to the reactivity of the starting materials*. Proc. of the Inter. Clay Conf. 1, 109 (1966), Israel.
- (25) ROSS C. S., KERR P. F. - *Halloysite and hallophane*. Prof. Paper U. S. Geol. Survey, n° 185-G, 135 (1934).
- (26) BRINDLEY G. W., GOODYEAR J. - *X-Ray studies of halloysite and metahalloysite. Part II. The transition of halloysite to metahalloysite in relation to relative humidity*. Min. Mag. XXVIII, 407 (1948).
- (27) MEHMEL M. - *Ueber die struktur von Halloysit und metahalloysit*. Zeit. Crist. 90, 35 (1935).
- (28) SUDO T., TAKAHASHI H. - *Shapes of halloysite particles in Japanese clays*. Clays and Clay Minerals. IV Nat. Conf. 67 (1955).
- (29) ALIETTI A. - *Argilla halloysitica nelle farine fossili di Cerro del Tasca (Monte Amiata)*. Acc. Naz. Sc. Lett e Arti, I, 1 (1959), Modena.
- (30) OLIVIERI R. - *Le argille halloysitiche dei depositi lacustri nella Valle Giumentina*. Acc. Naz. Sc. Lett. e Arti, III, 43 (1961), Modena.
- (31) SERSALE R. - *Genesi e costituzione del tufo giallo napoletano*. Rend. Acc. Sc. Fis. e Mat. XXV, 181 (1958), Napoli.
- (32) COOMBS D. S., ELLIS A. J., FYFE W. S., TAYLOR A. M. - *The zeolite facies, with comments on the interpretation of hydrothermal syntheses*. Geochim. Cosmochim. Acta, 17, 53 (1959).
- (33) KOIZUMI M. - *The differential thermal analysis curves and the dehydration curves of zeolites*. Miner. Journ. I, 36 (1953).
- (34) SERSALE R. - *Ricerche di Mineralogia applicata. Sulla « pseudomorfosi » della leucite in analcime*. Period. Miner. XXXI, 2, 337 (1962), Roma.
- (35) BRECK D. W., EVERSOLE W. G., MILTON R. M. - *New synthetic crystalline zeolites*. Jour. Am. Chem. Soc. 78, 2338 (1956).
- (36) BARRER R. M., BAYNHAM J. W., BULTITUDE F. W., MEIER W. M. - *Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low temperature crystal growth of aluminosilicates and of some gallium and germanium analogues*. J. Chem. Soc. 195 (1959).
- (37) HOSS H., ROY R. - *Zeolite studies III: on natural phillipsite, gismondine, harmotome, chabazite and gmelinite*. Beitrag. Mineral. Petrog., Bd 7, 389 (1960).
- (38) SAHA P. - *The system NaAlSiO₄ (nepheline) - NaAlSi₂O₈ (albite) - H₂O*. Am. Min. 46, 859 (1961).
- (39) TAYLOR A. M., ROY R. - *Zeolite studies IV: Na-P zeolites and the ion exchanged derivatives of tetragonal NaP^t*. Am. Min. 49, 656 (1964).
- (40) BARRER R. M., BULTITUDE F. W., KERR I. S. - *Some properties of, and a structural scheme for, the harmotome zeolites*. J. Chem. Soc. 1251 (1959).
- (41) REGIS A. J., SAND L. B., CALMON C., GILWOOD M. E. - *Phase studies in the portion of the soda-alumina-silica-water system producing zeolites*. Jour. Phys. Chem. 64, 1567 (1960).

- (42) BARREER R. M., WHITE E. A. D., - *The hydrothermal chemistry of silicates. Part II. Synthetic crystalline sodium aluminosilicates.* J. Chem. Soc. 1561 (1952).
- (43) SAND L. B., ROY R., OSBORN E. F. - *Stability relations of some minerals in the $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system.* Econ. Geol. 52, 169 (1957).
- (44) EDGAR A. D. - *The mineralogical composition of some nepheline alteration products.* Am. Min. 50, 978 (1965).
- (45) MORBIDELLI L. - *Contributo alla conoscenza della Venanzite: la facies differenziata di Podere Pantano e la phillipsite che l'accompagna.* Period. Miner. 33, 1 (1964), Roma.
- (46) ALIETTI A., GALLI E. - *Studio mineralogico del gruppo Montegalda (Vicenza).* Miner. Petrogr. Acta. 11, 1 (1965), Bologna.
- (47) AIELLO R., DRIOLI E. - *Sintesi di minerali zeolitici per trattamento idrotermale di gelsi di silice ed allumina in ambiente alcalino.* Period. Miner. XXXVI, 701 (1967), Roma.
- (48) BARREER R. M., BAYNHAM J. W. - *The hydrothermal chemistry of the silicates. Part VII. Synthetic potassium aluminosilicates.* J. Chem. Soc. 2882 (1956).
- (49) BARREER R. M. - *Mineral synthesis by hydrothermal technique.* Chem. Brit. 2, 380 (1966).
- (50) DE KIMPE C. R. - *Amorphous alumino-silicates evolution with zeolites and clay minerals crystallization.* Lavoro presentato al Colloquio Internazionale « Genesis, alteration and synthesis of Clays », Bruxelles 1-2 giugno 1967.
- (51) DE FINO M., MENCHETTI S. - *Laumontite di marciaiana (Isola d'Elba).* Rend. Soc. Miner. Ital. XXII, 59 (1966).
- (52) DAUBRÉE A. - *Etudes synthétiques de géologie expérimentale.* Citato da Deer, Howie e Zussman in « Rock Forming Minerals », ed. Longmans, vol. IV, pag. 400.