

FERNANDO VENIALE

ANALISI TERMO-IGROMETRICA
DI PROCESSI DI DISIDRATAZIONE
IN OPALI, IDRO-CRISOTILO, SEPIOLITI E PALYGORSKITI

RIASSUNTO. — Il metodo si basa sulla utilizzazione di un microigrometro (cella di Keidel) a filamento di P_2O_5 e costituisce un mezzo semplice, sensibile e diretto per registrare il contenuto di acqua di un gas fatto fluire su materiali sviluppati acqua quando sottoposti a riscaldamento progressivo e graduale. La programmazione della velocità di aumento della temperatura permette l'osservazione e la definizione degli intervalli nei quali l'acqua viene sviluppata e di misurarne la reale quantità. Un ulteriore vantaggio è dato dal fatto che occorrono solo pochi milligrammi del materiale da analizzare.

Le curve TADA (= Thermo-Amperometric Dehydration Analysis) e THA (= Thermo-Hygroscopic Analysis) dei minerali esaminati sono state confrontate con le corrispondenti curve DTA, TG e DTG; sono state fatte le seguenti osservazioni:

- 1) In corrispondenza del picco endotermico a $160^\circ C$ (curva DTA) che si osserva in alcuni opali, e assegnato da qualche Autore alla trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \beta$ cristobalite, si ha uno sviluppo di acqua.
- 2) L'idro-crisotilo presenta uno sviluppo di acqua alla stessa temperatura ($810^\circ C$) dell'effetto di perdita peso registrato nella curva DTG; corrispondentemente nella curva DTA si ha un marcato picco esotermico. Anche sulla base di spettri IR si conclude che tale perdita di acqua è dovuta alla eliminazione di gruppi OH tetraedrici (presenti nella struttura originaria, oppure residui in una metafase di pre-deidrossilazione?) al momento della riorganizzazione del reticolo nella struttura della forsterite (e enstatite).
- 3) L'acqua igroscopica adsorbita fisicamente in certe palygorskite viene eliminata in due momenti separati a temperature differenti, mentre sepioliti danno un effetto unico; questa constatazione viene discussa sulla base della possibile influenza dei cationi scambiabili, della diversa cristallografia dei due tipi di minerali e anche alla luce di nuove configurazioni strutturali recentemente proposte per la palygorskite.

ABSTRACT. — The method utilizes an electrolytic hygrometer (Keidel's cell), and the active material is phosphoric acid. It provides a simple and sensitive means of monitoring the water content of a flowing gas evolved from the sample material under rising temperature. The temperature-programmed heating permits observation of the range(s) over which water is evolved, and measure of the actual quantity of water evolved. A few mg of the material to be examined are needed.

TADA (= Thermo-Amperometric Dehydration Analysis) and THA (= Thermo-Hygrometric Analysis) curves of the investigated samples are compared with the corresponding DTA, TG and DTG diagrams. Some interesting informations have been obtained:

- 1) The endothermic peak at about 160°C observed in the DTA curves of opals, and ascribed by some Authors to $\alpha \rightleftharpoons \beta$ cristobalite inversion, corresponds to a water-loss.
- 2) The hydro-chrysotile shows a water-loss corresponding to the weight-loss at 810°C in the DTG curve; there is a sharp exothermic effect at the same temperature in the DTA diagram. Also on the basis of IR spectra, such loss of water is attributed to loss of tetrahedral OH groups: the question is about their presence in the original structure of the mineral, or if they are residual in a pre-dehydroxylation meta-phase.
- 3) The « room temperature » (hygroscopic loosely adsorbed) water in some palygorskites is evolved in two stages, whereas sepiolites yielded only a single effect. These results are discussed in term of the possible influence by exchangeable cations, of the different crystalchemistry of the two kinds of minerals, and taking in account a new structural scheme recently suggested for palygorskite.

Introduzione.

Uno studio più approfondito e rigoroso di reazioni chimiche che dipendono dalla temperatura e che implicano sviluppo di acqua (adsorbita, zeolitica, chimicamente legata, ossidrili strutturali, ecc.) richiede metodi e apparecchiature che forniscano maggiori dettagli per poter identificare con precisione e in modo univoco effetti endotermici osservabili in curve DTA, e determinazioni di perdita peso ottenibili con i dati delle curve TG e DTG. Non di rado, infatti, l'interpretazione di certi effetti presenti in curve DTA, TG e DTG può presentarsi incerto e ambiguo a causa dello sviluppo contemporaneo o quasi di sostanze diverse dall'acqua, che può dare origine a picchi sovrapposti.

Un nuovo metodo che permette di misurare quantitativamente l'acqua sviluppata da minerali e altre sostanze quando sottoposte a disidratazione termica è stato sviluppato indipendentemente da STILL e CLULEY (1965; vedasi anche STILL e CHIRNSIDE, 1968) e ENBERG (1966). Un metodo parzialmente analogo venne descritto precedentemente da KULBICKI e GRIM (1959), però presentava una sensibilità molto più bassa e non permetteva determinazioni quantitative.

Il procedimento è stato definito in maniera differente: *Thermo-Hygrometric Analysis* (THA) da STILL e CHIRNSIDE (l.c.), e *Thermo-*

Amperometric Dehydration Analysis (TADA) da ENBERG (l.c.). Alcune interessanti applicazioni del metodo THA nello studio di minerali argillosi e di ossidi-idrossidi sono state recentemente descritte da CREER et al. (1971).

Descrizione del metodo.

Ambedue le apparecchiature (THA e TADA) utilizzano un igrometro elettrolitico (descritto da KEIDEL, 1959), che è uno strumento semplice e sensibile per misurare la concentrazione di acqua in una corrente di gas. La connessione con un registratore a integrazione rende possibile la determinazione di piccole quantità di acqua (dell'ordine delle ppm) sviluppata da qualsiasi materiale nel corso di reazioni chimiche causate da riscaldamento. Il ciclo di riscaldamento può essere programmato in modo conveniente e l'andamento di sviluppo(i) dell'acqua, raccolta e trasportata dalla corrente di gas fatto fluire sul campione durante il riscaldamento, viene registrato graficamente come per altri procedimenti di analisi termica.

Un vantaggio non indifferente è costituito dal fatto che solo pochi mg del materiale da esaminare sono necessari per eseguirne l'analisi termo-igrometrica. La precisione è del $\pm 3\%$ rispetto all'ampiezza della scala di registrazione. La sensibilità può essere variata a secondo delle necessità e della convenienza.

Una descrizione delle caratteristiche di costruzione dei due strumenti e dei relativi accessori si può trovare nella bibliografia sopra citata.

Alcune applicazioni.

I risultati che vengono qui presentati riguardano un certo numero di osservazioni fatte utilizzando l'analisi termo-igrometrica per lo studio di diversi minerali (opali, serpentini, sepioliti e palygorskiti), mettendoli a confronto anche con i dati forniti da analisi DTA, TG e DTG.

Opali.

Uno studio precedente sulle relazioni fra caratteristiche strutturali, morfologia, tessitura e natura dell'acqua in materiali silicei opalini (GIUSEPPETTI e VENIALE, 1969) ha permesso di accertare che nei ma-

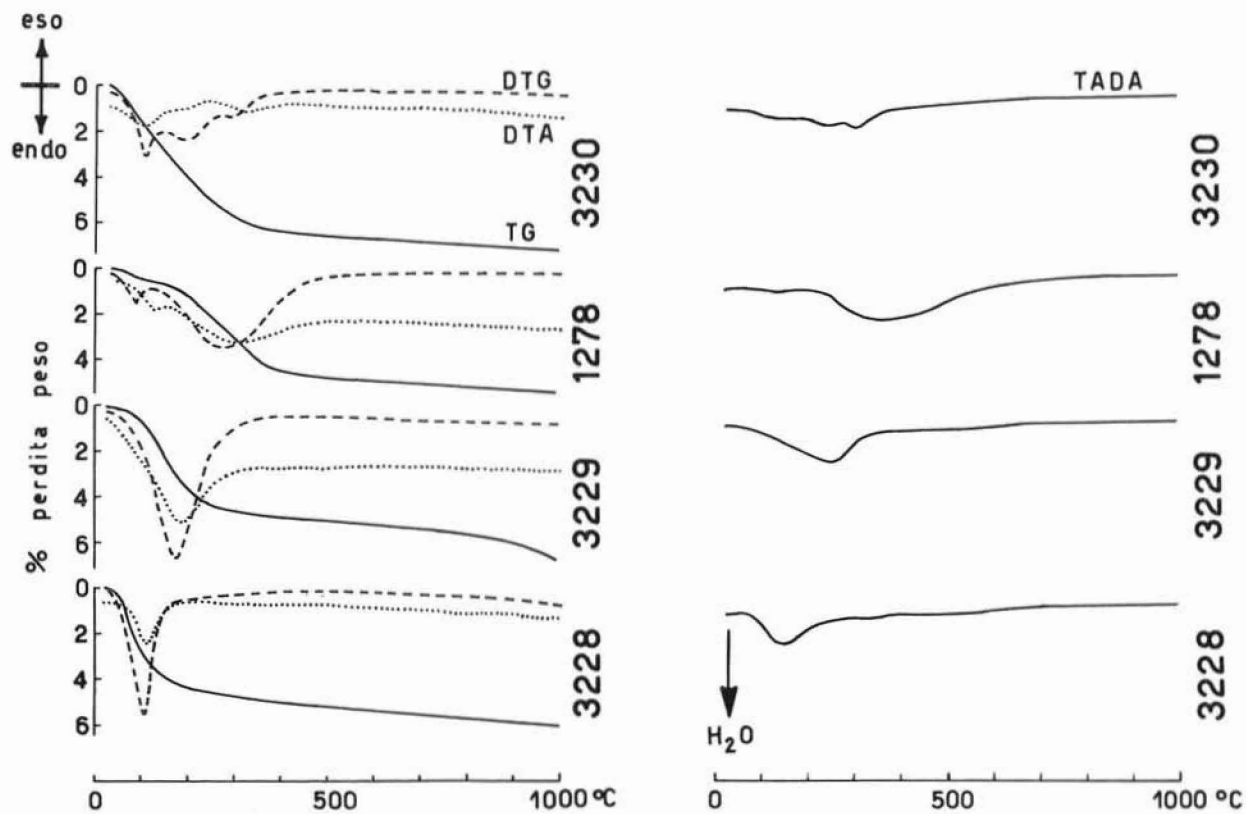


Fig. 1. — Curve DTA, TG, DTG e TADA di opali. Le curve DTA, TG e DTG sono state registrate simultaneamente sullo stesso campione (g 1) utilizzando il Derivatografo-MOM (velocità di riscaldamento 10°C/min'); le curve TADA sono state registrate utilizzando l'apparecchiatura di ENBERG (1966): peso del campione mg 15, velocità di riscaldamento 5°C/min'.

teriali esaminati non è presente acqua di costituzione, nè sotto forma di acqua chimicamente legata nè come gruppi silanol Si-OH. La natura dell'acqua e l'andamento del suo sviluppo per riscaldamento sono risultati controllati dalle dimensioni, dalla morfologia e dalla distribuzione dei pori, che dipendono dalla tessitura (granulare, spugnosa, porosa, fibrosa, glabra, ecc.) e dalle caratteristiche di ordine/disordine strutturale (materiali amorfi, a composizione cristobalitica e/o tridimitica).

Gli effetti endotermici, singoli o multipli, presenti nelle curve DTA (intervallo fra temperatura ambiente e 300-350°C) trovano corrispondenza in perdite di peso (curve DTG) dovute a sviluppo di acqua (curva TADA): vedasi fig. 1.

Dallo schema riportato nella fig. 2 risulta che i materiali cristobalitici disordinati (camp. 3228 e 3229) presentano un effetto unico nelle curve DTA, DTG e TADA. I camp. 3230 e 1278, rispettivamente a composizione cristobalitica e tridimitica ordinata, presentano invece effetti endotermici multipli nello stesso intervallo di temperatura; la differenza è costituita dall'effetto a $\sim 160^\circ\text{C}$, presente nel materiale cristobalitico e non in quello tridimitico, che, sulla base di curve DTA, è stato attribuito da alcuni Autori alla trasformazione $\alpha \rightleftharpoons \beta$ cristoba-

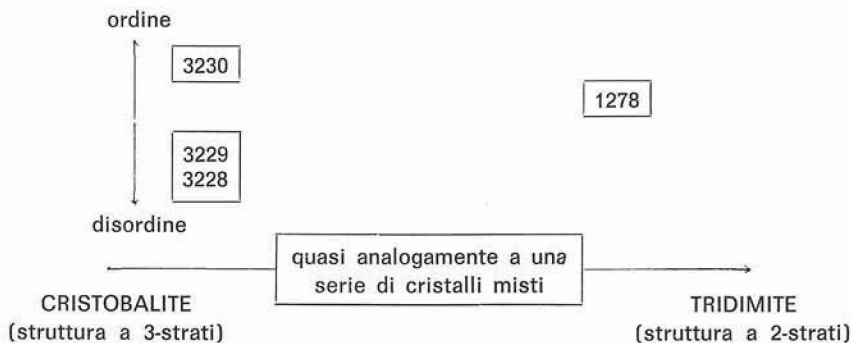


Fig. 2. — Schema di classificazione degli opali esaminati (da GIUSEPPETTI e VENIALE, 1969) sulla base della composizione (fasi della silice presenti) e del relativo grado di ordine/disordine strutturale; le determinazioni sono state fatte sulla base dei dati roentgenografici e IR. Una classificazione analoga per i materiali silicei opalini è stata recentemente proposta anche da JONES e SEGNI (1971).

lite (vedasi discussione in GARAVELLI, 1964 e FLÖRKE, 1967). I risultati dell'analisi TADA dimostrano che a tale effetto endotermico e di perdita peso corrisponde uno sviluppo di acqua.

Idro-crisotilo.

Questa varietà di minerale del gruppo del serpentino era stata definita in un primo tempo come idro-antigorite (ERDELYI et al., 1959) per analogia con l'orto-antigorite descritta da BRINDLEY e KNORRING (1954); successivamente venne determinato che l'orto-antigorite risulta costituita da una superstruttura con cella elementare costituita da 6 unità strutturali 1:1 (ZUSSMAN e BRINDLEY, 1957).

Uno studio di dettaglio mediante microscopia e diffrazione elettronica (ERDELYI e VENIALE, 1970) ha mostrato che le singole fibre sono a morfologia e struttura tubulare, sicchè il minerale è stato più propriamente definito come idro-crisotilo. Il prefisso « idro » sta a indicare un eccesso di gruppi OH strutturali rispetto alla formula cristallografica teorica (ERDELYI, in FÖLDVARI-VOGL, 1962).

Una caratteristica peculiare della curva DTG dell' idro-crisotilo è la presenza di un effetto di perdita peso relativamente pronunciato a 810°C, corrispondente al marcato picco esotermico registrato alla stessa temperatura nella curva DTA; la curva TADA indica che in corrispondenza si ha uno sviluppo di acqua (vedasi fig. 3).

Spettri infrarossi registrati dopo riscaldamento a temperature differenti (fig. 4) mostrano che le bande di assorbimento a 3695 e 3655 cm^{-1} , presenti nel campione originale a temperatura ambiente, scompaiono quando il minerale è stato riscaldato a 450°C/30 min'; nello stesso spettro IR del minerale riscaldato a 450°C appare però una banda a 3680 cm^{-1} , che è stabile fino a 700°C. Un riscaldamento a temperature superiori provoca la trasformazione del crisotilo in forsterite (e enstatite).

Questi risultati sono stati interpretati come indicativi della presenza di gruppi OH tetraedrici. La questione aperta è se questi ossidrili tetraedrici esistano già nella struttura originaria del minerale (come alcuni dati sembrano indicare: vedasi ERDELYI e VENIALE, 1970), oppure se essi rappresentino una condizione intermedia metastabile di predeidrossilazione, così come è stato supposto per il meta-caolino (STUBICAN, 1959; FRIPIAT e TOUSSAINTS, 1960), dove l'alluminio ottaedrico ha modificato la sua coordinazione in tetraedrica (PAMPUCH, 1966).

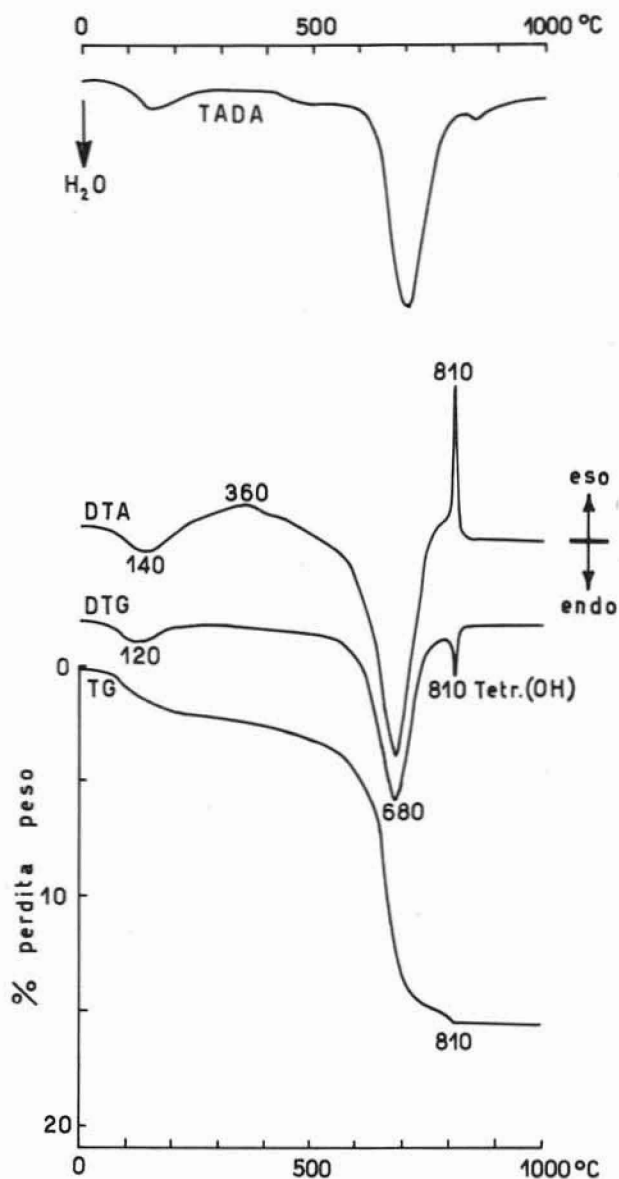


Fig. 3. — Curva DTA, TG e DTG (registrate con Derivatografo-MOM: peso del campione g 1, velocità di riscaldamento 10°C/min') e curva TADA (registrata con l'apparecchiatura di ENBERG, 1966: peso del campione mg 15, velocità di riscaldamento 5°C/min') dell'idro-cristole.

Una situazione analoga è verosimile possa verificarsi per certi minerali del gruppo del serpentino, che rappresentano i termini triottaedrici dei fillosilicati a struttura 1:1, nei quali il magnesio ha il ruolo strutturale che l'alluminio ha nei minerali del gruppo del caolino (termini diottaedrici dei fillosilicati a struttura 1:1). A questo proposito è da

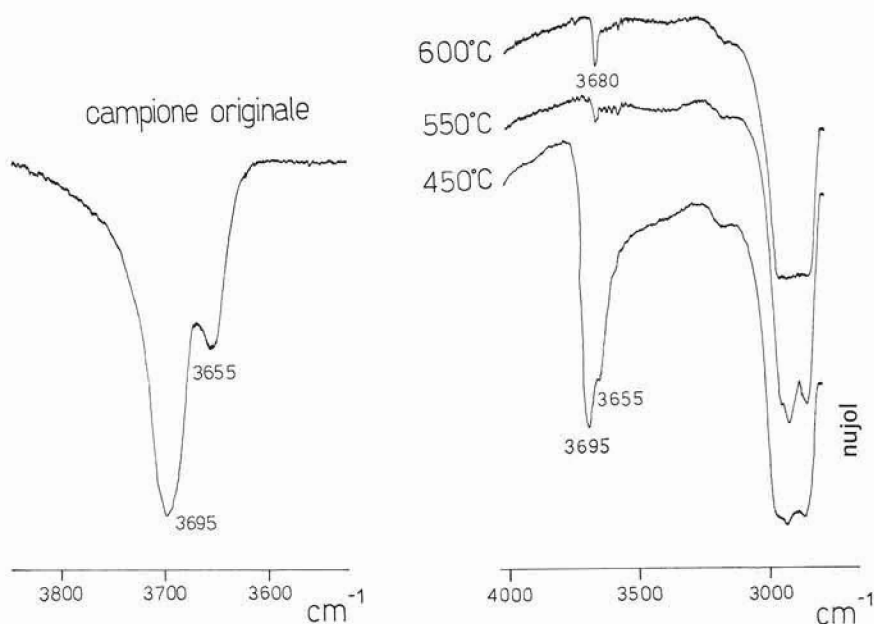


Fig. 4. — Spettri IR dell'idro-crisotilo registrati sul campione originale a temperatura ambiente e dopo riscaldamento a temperature differenti.

tenere presente che FREUND e HAMICH (1971) hanno recentemente dimostrato che nei processi di disidratazione per riscaldamento dei fillosilicati magnesiani tipo serpentini si forma una fase anidra instabile e non ancora ricristallizzata dove il Mg^{2+} è presente in una coordinazione insolita nella quale, in media, due dei sei legami ottaedrici non sono attivi. In questo stadio la struttura non è ancora completamente distrutta e possono persistere gruppi OH residui a coordinazione $[IV]$, che vengono eliminati a temperature più elevate, quando si ha la formazione della fase completamente disidratata (forsterite e/o enstatite).

Sepioliti e palygorskiti.

Una percentuale piuttosto elevata ($\sim 10\%$) dell'acqua presente nelle sepioliti esaminate viene eliminata nell'intervallo temperatura ambiente- 100°C ; l'acqua sviluppata al di sotto di 130°C nelle palygorskiti prese in esame ammonta all'8-9%. Si è notato però che nelle palygorskiti

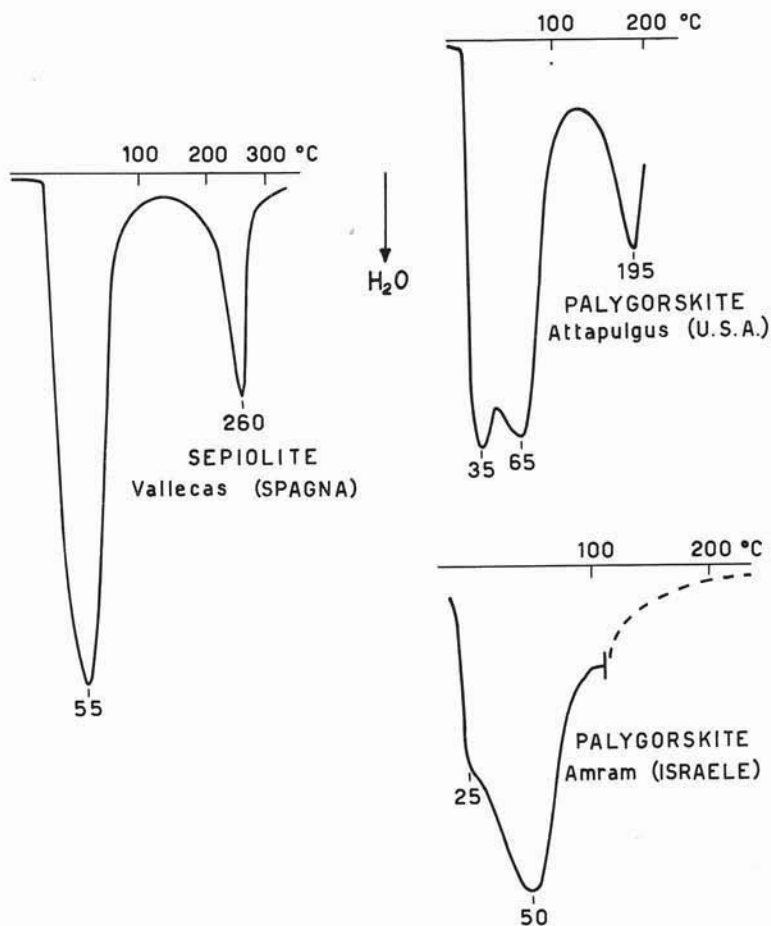


Fig. 5. — Curve THA di palygorskiti e sepiolite registrate con l'apparecchiatura di STILL e CLULEY (1965). Peso del campione: palygorskite Attapulgis = mg 4,6; palygorskite Amram = mg 5,2; sepiolite Vallecas = mg 3,5. Velocità di riscaldamento: $4\text{-}5^{\circ}\text{C}/\text{min}'$.

lo sviluppo di acqua persiste per un tempo più lungo rispetto alle sepioliti, quando ciò veniva ottenuto per essiccamento a temperatura ambiente facendo fluire un gas inerte fino a raggiungere l'estrazione totale dell'acqua adsorbita.

Per ottenere ulteriori informazioni a proposito di questa constatazione, ogni campione è stato riscaldato direttamente omettendo il pretrattamento di essiccamento a temperatura ambiente. Nella fig. 5 sono riprodotte le curve di analisi THA registrate nell'intervallo temperatura ambiente-200°C (300°C) per alcune delle palygorskite e per una delle sepioliti analizzate.

Nella palygorskite Attapulgis l'acqua adsorbita viene eliminata in due stadi a 35°C e 65°C; la curva THA della palygorskite Amram non presenta uno sdoppiamento così marcato, anche se l'andamento asimmetrico della stessa indica uno sviluppo rapido di acqua immediatamente subito dopo l'inizio del riscaldamento e un picco separabile ed evidente a 50°C. La sepiolite Vallecas elimina invece l'acqua adsorbita con un unico effetto ben marcato e delimitato a 55°C.

Questi risultati possono essere interpretati tenendo conto di diversi fattori.

a) La differenza di comportamento fra palygorskite e sepiolite nell'eliminazione dell'acqua adsorbita potrebbe essere dovuta alla presenza di ioni scambiabili differenti in condizione diversa di idratazione; d'altra parte bisogna tener presente che la capacità di scambio cationico è relativamente bassa per questo tipo di minerali.

b) Le sepiolite hanno comunemente le posizioni del foglietto ottaedrico occupate totalmente o quasi da Mg, mentre nelle palygorskite si hanno sostituzioni del Mg con Al (e talora anche con Fe), il cui rapporto relativo può anche raggiungere 1:1. Queste sostituzioni creano siti ottaedrici vacanti con zone a carattere triottaedrico e altre diottaedrico. Inoltre, questi elementi differenti, quando localizzati vicino o sulla superficie esterna dei singoli nastri strutturali (per es. ai bordi o sulle fratture), possono giocare un ruolo diverso nel fissare l'acqua adsorbita.

c) GARD e FOLLETT (1968) hanno proposto un nuovo schema strutturale per la palygorskite, che viene riportato nella fig. 6; in esso si ha una alternanza di nastri strutturali secondo lo schema classico, con 5 posizioni ottaedriche, e di catene di tipo pirossenico-anfibolico. Ne ri-

sulta quindi anche una differenza nelle dimensioni dei canali vuoti strutturali, che potrebbe essere la causa di un diverso comportamento dell'acqua adsorbita intrappolata dentro di essi.

Siccome due tipi strutturali di palygorskite, l'uno a simmetria rombica e l'altro a simmetria monoclina, sono stati individuati su basi diffrattometriche ai raggi X anche da CHRIST et al. (1969), la presenza o meno dello sdoppiamento dell'evoluzione dell'acqua adsorbita potrebbe costituire un altro criterio per la distinzione fra i due tipi di struttura; vedasi la differenza fra le curve THA delle palygorskite Attapulgis e Amram.

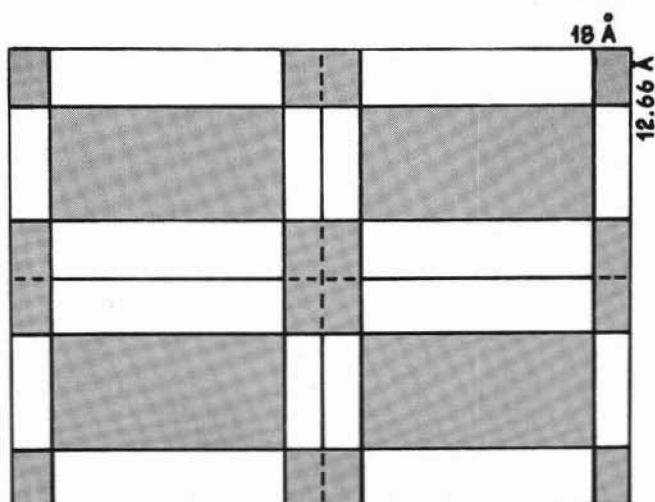


Fig. 6. — Nuovo schema strutturale della palygorskite, secondo GARD e FOLLETT (1968).

Per una messa a punto della bibliografia sui processi di disidratazione-deidrossilazione di sepioliti e palygorskite si rimanda ad alcuni recenti studi (NATHAN, 1969; IMAI et al. 1969; HAYASHI et al., 1969).

Le ricerche intraprese, e di cui si è voluto dare qui un rapporto preliminare più che altro per richiamare l'attenzione sulle prestazioni che il metodo di analisi termo-igrometrica può fornire, sono in corso di ulteriore sviluppo per cercare di chiarire la problematica aperta con i dati presentati.

Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica - Università di Pavia.

Desidero esprimere il mio più vivo ringraziamento ai numerosi colleghi che con la loro fattiva collaborazione hanno reso possibile la realizzazione delle diverse analisi, in parte eseguite in occasione di stages che ho compiuto presso i vari centri e laboratori di ricerca: il dr. C. Enberg del Tagelaboratoriet di Stoccolma per le curve TADA, il dr. H. J. Cluley e il prof. H. P. Rooksby dell'Hirst Research Centre della General Electric Co. in Wembley-Londra per le curve THA, il dr. J. Majer del Baustoffezentralforschungsinstitut e il prof. J. Erdelyi del Geologisches Anstalt di Budapest per le curve DTA, TG e DTG mediante Derivatografo-MOM, il dr. A. Hidalgo dell' Instituto de Optica «L. Mallada» del CSIC di Madrid per gli spettri IR, il dr. F. Huertas Garcia della Estacion Experimental del Zaidin di Granada e il dr. Y. Nathan del Department of Geology - The Hebrew University di Gerusalemme per avermi fornito numerosi campioni di sepioliti e palygorskiti.

BIBLIOGRAFIA

- BRINDLEY G. W. e VON KNORRING O. (1954) - Amer. Miner. 39, 794.
 CHRIST C. L., HATHAWAY J. C., HOSTETLER P. B. e SHEPARD A. O. (1969) - Amer. Miner. 54, 198.
 CREER M. H., HARDY J. B. C., ROOKSBY H. P. e STILL J. E. (1971) - Clay Miner. 9, 19.
 ENBERG C. (1966) - Acta Univ. Stockholm. Contr. Geol. 15:1, 1.
 ERDELYI J., KOBLINCZ J. e VARGA N. S. (1959) - Acta Geol. Hungar. 6, 65.
 ERDELYI J. e VENIALE F. (1970) - Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol. 26:1, 403.
 FLÖRKE O. W. (1967) - Fortschr. Miner. 44, 181.
 FÖLDVÁRI-VOGL M. (1962) - Acta Geol. Hungar. 6, 341.
 FREUND F. e HAMICH H. (1971) - Structure of dehydrated magnesium layer silicates. (In stampa: presentato al Meeting «Structure and surface properties of clay minerals» - Louvain, Belgio).
 FRIPIAT J. J. e TOUSSAINTS F. (1960) - Nature, 186, 627.
 GARAVELLI C. L. (1964) - Atti Soc. Toscana Sci. Nat. 71-A, 133.
 GARD J. A. e FOLLETT E. A. C. (1968) - Clay Miner. 7, 367.
 GIUSEPPETTI G. e VENIALE F. (1969) - Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol. 25:2, 407.
 HAYASHI H., OTSUKA R. e IMAI N. (1969) - Amer. Miner. 54, 1613.
 IMAI N., OTSUKA R. e KASHIDE H. (1969) - Proc. Internatl. Clay Conf. Tokyo, I, 99.
 JONES J. B. e SEGNIET E. R. (1971) - Journ. Geol. Soc. Australia, 18, 57.
 KEIDEL H. A. (1959) - Analyt. Chem. 31, 2043.
 KULBICKI G. e GRIM R. E. (1959) - Mineralog. Mag. 32, 53.
 NATHAN Y. (1969) - Proc. Internatl. Clay Conf. Tokyo, I, 91.
 PAMPUCH R. (1966) - Polska Akad. Nauk, Prace Mineral. 6, 54. (Mineralog. Abstracts, 18, 87).
 STILL J. E. e CLULEY H. J. (1965) - Proc. Soc. Anal. Chem. Conf. Nottingham, 405.
 STILL J. E. e CHIRNSIDE R. C. (1968) - Nature, 219, 200.
 STUBICAN V. (1959) - Mineralog. Mag. 32, 38.
 ZUSSMAN J. e BRINDLEY G. W. (1957) - Amer. Miner. 42, 666.