

A T T I
DELLA
SOCIETÀ TOSCANA
DI
SCIENZE NATURALI
RESIDENTE IN PISA

MEMORIE - SERIE A

VOL. LXXXV - ANNO 1978

INDICE

CRIBARI E., FONTANA V., SCARTONI V., MORELLI I., MARSILI A. - Composti eterociclici azotati. Nota 8. Sintesi e proprietà di alcuni derivati isoindolonici idrogenati <i>Nitrogen heterocycles. Part 8. Synthesis and properties of some hydrogenated isoindolones</i>	Pag. 1
LANDINI W., MENESINI E., SALVATORINI G. - Studi sulle Ittiofaune messiniane. I. Revisione delle collezioni « Capellini » e « De Bosniaski ». Studio di una nuova ittiofauna del « Tripoli » del Gabbro. (Nota preliminare) <i>Studies on the Messinian Ichthyofaunas. I.</i>	» 11
GIACOMELLI G. P., SABA A., LARDICCI L. - Coupling of optically active organoboranes: alkanes containing two chiral centres <i>Boro alchili otticamente attivi: sintesi di alcani con due centri chirali</i>	» 39
SIMONETTA A., DELLE CAVE L. - Notes on new and strange Burgess Shale fossils (Middle Cambrian of British Columbia) <i>Su due nuove specie di fossili del Cambriano Medio della Burgess Shale (Columbia Britannica)</i>	» 49
FEDERICI P. R. - Una possibile copertura terziaria dell'unità Toscana delle Panie (A proposito di una morena di « macigno » nelle Alpi Apuane) <i>A possible tertiary covering of the Tuscan tectonic Unit of Panie (with reference to a « macigno » moraine in the Alpi Apuane)</i>	» 51
SARTORI F. - Studi sedimentologici e mineralogici delle alluvioni recenti della pianura pisana. I sedimenti del sondaggio della Bigattiera, presso S. Piero a Grado (Pisa) <i>Sedimentological and mineralogical studies of the Pisan Plain Recent sediments: The sediments from La Bigattiera well, S. Piero a Grado (Pisa)</i>	» 61
RISTORI G. G., CECCONI S., DANIELE E. - Indagini sulle caratteristiche delle smectiti presenti in alcuni suoli italiani <i>Studies on characteristics of smectites of some italian soils</i>	» 95
ZAMMIT-MAEMPEL G. - <i>Laganum depressum</i> AGASSIZ (Echinoidea, Laganidae), a new record from the Maltese Tertiary <i>Prima segnalazione di Laganum depressum AGASSIZ nel Terziario dell'isola di Malta</i>	» 103
DUCHI V. - Estrazione di mercurio da soluzioni acquose naturali e suo dosaggio mediante AAS <i>Mercury extraction from natural aqueous solutions and its determination through AAS</i>	» 117
DUCHI V. - Determinazione di mercurio in fasi gassose naturali: dosaggio in fumarole dell'isola di Vulcano <i>Mercury determination in natural gaseous phases: Hg-content in the fumaroles of Vulcano Island</i>	» 127
BENCINI R., CRISCUOLO A., FRANZINI M., LEONI L. - Cavità orientate nei pillows della formazione dei diabasi dell'Appennino centro-settentrionale <i>Orientated cavities in the pillow-lavas from Diabase formation of the Ligurian Ophiolitic series</i>	» 135

BATTAGLIA S., FRANZINI M., LEONI L. - Preferred orientation effects in the calcite and dolomite quantitative x-Ray diffraction analysis <i>Effetti di orientazione nella analisi quantitativa della calcite e della dolomite in diffrattometria di polveri a raggi-X</i>	» 147
DE POMPEIS C. - Resti di un villaggio della cultura di Ripoli a Città Sant'Angelo (Abruzzo) <i>Remains of a neolithic village belonging to the Ripoli culture found near Città S. Angelo (Abruzzo)</i>	» 161
PENNACCHIONI M. - Ritrovamenti preistorici di superficie nel Comune di Scanno (Abruzzo) <i>Surface Prehistoric Findings in the Scanno Territory (Abruzzo, Italy)</i>	» 171
RADMILLI A. M., MALLEGNI F., FORNACIARI G. - Recenti scavi nella Grotta dei Piccioni di Bolognano (Pescaro) e riesame dei resti scheletrici umani provenienti dai circoli <i>Recent excavation in the « Grotta dei Piccioni » near Bolognano (Pescara, Abruzzo) and reexamination of the human skeletal remains coming from the circle</i>	» 175
BENCINI R., CRISCUOLO A., LEONI L. - La serie sedimentaria sovrastante la formazione dei diabasi a Pàstina (Pisa) <i>The sedimentary series overlying the diabase formation at Pastina (Pisa, Italy)</i>	» 199
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - I geodi del marmo di Carrara <i>Geodes of Carrara marble</i>	» 221
BRACCI G., DALENA D., ORLANDI P. - Associazione blenda-wurtzite nei geodi del marmo di Carrara <i>A Sphalerite- Wurtzite paragenesis in Carrara marble geodes</i>	» 243
GRIFONI CREMONESI R., MALLEGNI F. - Testimonianze di un culto ad incinerazione nel livello a ceramica impressa della grotta riparo Continenza di Trasacco (L'Aquila) e studio dei resti umani cremati <i>Evidences of a cultural pattern with incineration rites in the « impresso » pottery level found in the « Continenza » cave near Trasacco (L'Aquila) and anthropological analysis of the buried remains</i>	» 253
VANNUCCI S. - Applicazione della microscopia elettronica alle indagini mineralogiche: identificazione della nordstrandite <i>Application of the electron microscopy to the mineralogical investigations: identification of the nordstrandite</i>	» 281
DALLAN NARDI L. & NARDI R. - Il quadro paleotettonico dell'Appennino settentrionale: un'ipotesi alternativa <i>Paleotectonic picture of the Northern Apennines: an alternative hypothesis</i>	» 289
BALDI F., BARGAGLI R. - Analisi sedimentologica e distribuzione di metalli in tracce nei sedimenti marini recenti davanti al parco della Maremma (Tirreno sett.) <i>Sedimentological analysis and trace metals distribution in the recent near shore sediments of Maremma Park (Tuscany)</i>	» 299
Guido Tavani (1913-1978). Necrologio	» 315
Notiziario della Società	» 329
Elenco dei Soci per l'anno 1978	» 331
Statuto	» 343
Regolamento	» 349

G. G. RISTORI, S. CECCONI, E. DANIELE (*)

INDAGINI SULLE CARATTERISTICHE DELLE SMECTITI PRESENTI IN ALCUNI SUOLI ITALIANI

Riassunto — Sono state studiate le caratteristiche chimiche e strutturali di alcune smectiti di differenti origini (neogenesi o trasformazione da altri fillosilicati), estratti da suoli italiani giacenti su substrati pedogenetici di varia natura.

Dalla determinazione delle formule strutturali è risultato che tutte le smectiti presenti nel suolo mostrano una certa analogia di caratteristiche chimiche e strutturali, a meno che la composizione chimica del substrato non sia tale da esercitare una influenza decisiva (es. formazione di saponite a partire da un ambiente molto ricco di Mg). L'unica caratteristica che sembrerebbe tipica delle smectiti di neogenesi potrebbe essere la localizzazione della carica reticolare, che risulta, in questi campioni, concentrata nello strato tetraedrico.

Summary — *Studies on characteristics of smectites of some italian soils.* The chemical and structural characteristic of some smectites of different genesis (neogenesis or evolution from other phyllosilicates) were investigated. The samples were extracted from some italian soils formed on different parents materials.

Structural formulas showed similar chemical and structural characteristics for all the samples, in absence of decisive influence from a particular composition of the parent material (ex. saponite formation in a Mg-rich environment).

The only characteristic typical of neogenetic smectites could be the location of layer charge, that appears to be concentrated in the tetrahedral layer.

I minerali argillosi appartenenti al gruppo delle smectiti sono abbastanza diffusi in alcuni tipi di suoli italiani; poiché tuttavia essi necessitano, per la loro genesi, di condizioni chimico-fisiche abbastanza specifiche, quali un ambiente ricco di basi (principal-

(*) Istituto di Chimica Agraria e Forestale dell'Università di Firenze - Centro di Studio C.N.R. per i Colloidi del Suolo. Lavoro eseguito con il contributo del C.N.R.

mente Ca e Mg) e di silice, a lento drenaggio, e quindi a pH subalcalino, non sempre la loro diffusione si accompagna ad una presenza cospicua o addirittura preponderante. Talvolta infatti essi appaiono chiaramente ereditati dal substrato e destinati a trasformarsi in minerali argillosi di altro tipo; oppure rappresentano una fase transitoria di un processo evolutivo, iniziatosi a partire da altri fillosilicati (es. miche), caratterizzato da prodotti finali di natura del tutto diversa; è il caso, quest'ultimo, di certi suoli giacenti su substrati calcareo-marnosi dell'Appennino settentrionale (A. MALQUORI & G. G. RISTORI, 1970), nei quali il componente micaceo si altera dapprima in smectite che, in seguito ad una progressiva perdita di basi ed acidificazione dell'ambiente, tende a trasformarsi in clorite alluminosa, secondo la classica sequenza di JACKSON (1963). Ad ogni modo, la presenza di smectiti di trasformazione in quantità notevole, potrebbe essere possibile in certi ambienti mediterranei, come ad es. quelli tipici dei vertisuoli, nel caso di un substrato ricco di fillosilicati.

Le stesse considerazioni sull'influenza dell'ambiente pedogenetico possono farsi per quanto riguarda le smectiti di neogenesi, formatesi cioè nel suolo, senza l'intervento di strutture fillosilicatiche preesistenti e quindi per sintesi diretta a partire da ossidi liberi o da altre unità strutturali. Le smectiti sono sicuramente di neogenesi in suoli giacenti su substrati vulcanici, spesso poveri o addirittura privi di fillosilicati.

Le osservazioni fatte in precedenza circa l'importanza di alcuni fattori ambientali indispensabili per la genesi e l'evoluzione delle smectiti nel suolo, possono suggerire l'ipotesi che le caratteristiche strutturali e chimico-fisiche (come ad esempio il tasso di occupazione ottaedrica, l'entità e la distribuzione della carica reticolare e delle sostituzioni isomorfe, ecc.) di questi minerali, siano a loro volta legate al tipo di genesi e quindi in definitiva all'ambiente pedogenetico.

Per verificare questa ipotesi, in considerazione del fatto che le principali caratteristiche delle smectiti sono state in generale studiate a partire da minerali « campione », originatisi in seguito a processi assai diversi da quelli che avvengono normalmente nel suolo, abbiamo ritenuto utile una indagine sulle proprietà di alcune smectiti, presumibilmente di differente origine, estratte da terreni nei quali costituiscono il minerale argilloso predominante.

MATERIALI E METODI

Dai campioni di suolo le cui principali caratteristiche sono riportate in tab. 1, è stata estratta, con la procedura consueta, dopo aver eliminato la sostanza organica con NaClO, la frazione $< 2 \mu$; la componente cristallina di tale frazione è risultata, all'esame

TABELLA 1

Caratteristiche principali dei campioni di suolo				
Campioni	Substrato pedogenetico	pH	% CaCO ₃	% Argilla
1) Rioveggio	Arg. Scagliose	7.8	4.0	20.3
2) Teolo	Andesite	6.5	ass.	4.9
3) Gambassi	Diabase	7.7	tr.	31.4
4) Canicattì	Marne plioceniche	7.7	2.6	57.7
5) Vizzini	Basalto	7.6	tr.	17.3
6) Sardara	Marne Mioceniche	7.9	tr.	53.1
7) Impruneta	Serpentino	7.7	tr.	18.6

roentgenografico, in misura notevole costituita da smectite, accompagnata da quantità minori di altri fillosilicati, oltre che da quarzo e feldspati. La frazione argillosa, dopo eliminazione degli ossidi liberi ed amorfi (C. A. ALEXIADES & M. L. JACKSON, 1965), è stata purificata impiegando il metodo di sedimentazione differenziata suggerito da R. J. GIBBS (1967). La smectite estratta risulta ancora contaminata da piccole quantità di altri minerali, che tuttavia non « inquinano » in maniera apprezzabile i dati delle analisi strumentali (RX, DTA). Una aliquota di questa frazione, Ba saturata, è stata anche sottoposta ad un trattamento di dissoluzione selettiva, i cui dettagli sono illustrati in un lavoro in corso di pubblicazione. E' stato possibile in tal modo disciogliere in maniera congruente la smectite, mentre nel residuo si concentrano gli altri minerali. La C.S.C. della smectite, e quindi in definitiva la carica reticolare, è stata calcolata per differenza fra la C.S.C. dell'argilla, prima del trattamento, e quella del residuo. Dalla percentuale degli elementi disciolti, determinata mediante assorbimento atomico e corretta, per quanto riguarda il Ba presente nel campione, dalla quantità relativa alla C.S.C. del residuo, si è potuta dedurre la formula strutturale delle smectiti, riferita al campione calcinato ed al contenu-

to standard di 10 O^{-2} e 2 OH^{-} nella semicella. Sui campioni di argilla purificata, sono stati effettuati, oltre ai test diagnostici di routine ai raggi X, i test supplementari suggeriti da M. ROBERT & I. BARSHAD (1972) per stabilire l'eventuale presenza di smectiti di trasformazione da miche diottaedriche: tali metodi consistono nella misura dello spostamento della riflessione basale in seguito al trattamento con glicerina, eseguito, oltre che sul campione Mg saturo, sul campione Na saturo, ed inoltre sul campione K saturo, prima e dopo riscaldamento a 110° . Il test di GREEN KELLEY (1953), per controllare la natura beidellitica o montmorillonitica delle smectiti, ha completato l'indagine roentgenografica. Le analisi termodifferenziali sono state eseguite con le tecniche consuete, sul campione Mg saturato.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Come si è già accennato, le smectiti oggetto di questa indagine provengono da suoli giacenti su substrati differenti fra loro per caratteristiche e composizione mineralogica (ad es. presenza o assenza di fillosilicati); ciò accresce la probabilità che i processi genetici, attraverso i quali esse si sono formate nel corso della pedogenesi, non siano gli stessi per tutti i campioni. Infatti nel campione n. 1, prelevato su un regosuolo formatosi su un substrato incoerente calcareo-argilloso, la smectite appare molto probabilmente ereditata da questo substrato che contiene anche, come del resto il suolo, altri fillosilicati, quali mica e clorite. Il substrato del campione n. 2, una lava di tipo andesitico, contiene una certa quantità di biotite, mentre il substrato dei campioni n. 3 e 5, rispettivamente un diabase ed una lava basaltica, appare quasi del tutto privo di fillosilicati. I campioni n. 4 e 6, provengono da vertisuoli mediterranei che giacciono su substrati ben dotati di fillosilicati prevalentemente illitici, mentre il substrato del campione n. 7 è costituito da rocce serpentinosi. I dati delle analisi roentgenografiche di routine, e i dati delle analisi relative ai test suggeriti da GREEN KELLEY, consentono una preliminare classificazione delle smectiti di questi suoli: si tratta di minerali diottaedrici, (ad eccezione di quelle contenute nel campione n. 7 che, in base alla posizione della riflessione 060, risulta triottaedrico), con una notevole percentuale di sostituzioni isomorfe tetraedriche Al-Si, e quin-

di di tipo beidellitico. I test suggeriti da ROBERT & BARSHAD, che dovrebbero indicare se siamo in presenza o meno di minerali di trasformazione a partire da miche diottaedriche, hanno dato in tutti i casi esito negativo, in quanto i campioni Na e K saturati, in seguito a solvatazione con glicerina hanno mostrato il comportamento tipico delle smectiti classiche.

I dati dell'analisi termodifferenziale mostrano, con l'eccezione del campione n. 7, un forte effetto endotermico, compreso fra 550° e 600°, da attribuirsi alla deidrossilazione del minerale. Questo fenomeno si verifica, in molte smectiti campione, a temperatura assai più elevata (650°-700°C); l'abbassamento della temperatura di deidrossilazione starebbe principalmente ad indicare, secondo SCHULTZ, (1969), che il contenuto in OH della semicella non è quello ideale, ma superiore od inferiore, e precisamente superiore in quelle che egli definisce « beidelliti non ideali », ed inferiore nelle « montmorilloniti non ideali »; nel nostro caso si tratterebbe quindi di minerali di tipo beidellitico in cui il numero di OH nella semicella dovrebbe risultare superiore a quello standard di 2. Sempre secondo SCHULTZ, gli OH in soprannumero dovrebbero essere localizzati agli apici dei tetraedri Al O₄ o Si O₄ con l'H polarizzato verso il posto vacante dello strato ottaedrico. Della presenza di questi ossidrili si dovrebbe tener conto nel calcolo della formula strutturale, in quanto il riferimento a 22 cariche negative (10 O e 2 OH) non rispecchia esattamente la composizione del minerale; tuttavia, data la difficoltà di una valutazione precisa della parte di perdita in peso col riscaldamento, da attribuire all'allontanamento di questo particolare tipo di OH, si è preferito non tener conto di questo fattore, secondo il metodo d'altra parte adottato dalla grande maggioranza degli autori. Nella tab. 2 sono riportate le formule strutturali dei minerali, calcolate a partire dalla composizione del materiale disciolto mediante solubilizzazione selettiva, in base ai criteri enunciati in precedenza. Le indicazioni fornite dalle analisi strumentali appaiono largamente confermate: la percentuale di sostituzioni isomorfe tetraedriche è compresa fra 0.30 e 0.60 Al per ogni 4 posizioni ed il tasso di occupazione ottaedrica oscilla intorno a 2, con l'eccezione del campione n. 7, nel quale si avvicina a 3; discretamente abbondanti il Mg, che è il catione predominante nello strato ottaedrico del campione n. 7, e soprattutto il Fe ottaedrico che nel campione n. 2 eguaglia la quantità di Al; la carica reticolare oscilla fra 0.50 (camp. n. 4) e 0.32 (camp. n. 7).

TABELLA 2 - Formule strutturali * e distribuzione della carica reticolare nelle smectiti.

Campioni	Tetraedr	Ottaedr.	Interstrato	Carica Tetr.	Carica Ott.
1)	Si 3.66; Al 0.34	Al 1.24; Mg 0.34; Fe ⁺³ 0.50	Ba 0.22	-0.34	-0.10
2)	Si 3.40; Al 0.60	Al 0.93; Mg 0.34; Fe ⁺³ 0.93	Ba 0.17	-0.60	+0.26
3)	Si 3.42; Al 0.58	Al 1.07; Mg 0.47; Fe ⁺³ 0.67	Ba 0.21	-0.58	+0.16
4)	Si 3.64; Al 0.36	Al 1.14; Mg 0.27; Fe ⁺³ 0.63	Ba 0.25	-0.36	-0.15
5)	Si 3.49; Al 0.51	Al 1.20; Mg 0.22; Fe ⁺³ 0.67	Ba 0.23	-0.51	+0.05
6)	Si 3.70; Al 0.30	Al 1.08; Mg 0.37; Fe ⁺³ 0.64	Ba 0.20	-0.30	-0.10
7)	Si 3.61; Al 0.39	Al 0.09; Mg 1.98; Fe ⁺³ 0.61	Ba 0.16	-0.39	+0.06

* Sulla base di 10 O e 2 OH nella semicella.

Le smectiti contenute in 6 di questi campioni di suolo sono pertanto delle beidelliti ferrifere di composizione abbastanza omogenea; il camp. n. 7 contiene invece una smectite triottaedrica di tipo saponitico. Questa sostanziale analogia di composizione non fornisce informazioni utili per quanto riguarda il tipo di genesi (neogenesi o trasformazione da altri fillosilicati) di questi minerali. Secondo i risultati dei test suggeriti da ROBERT & BARSHAD, dovrebbe trattarsi, nel caso di questi suoli, di smectiti esclusivamente di neogenesi; ma, mentre ciò è molto probabile per alcuni campioni (3, 5, 7) il cui substrato risulta praticamente privo di fillosilicati 2:1, è, al contrario, meno probabile per gli altri campioni (soprattutto i n. 1 e 4), il cui substrato contiene notevoli quantità di materiale micaceo; i test suggeriti da ROBERT & BARSHAD sono quindi probabilmente validi per quei minerali diottaedrici che, a parte la perdita del K interstrato, non hanno subito altre sostanziali modifiche strutturali (ad es. parziale migrazione dell'Al tetraedrico) che abbiano contribuito a ridurre in maniera significativa la carica reticolare.

La smectite contenuta nel campione n. 2 potrebbe essere il prodotto della alterazione della biotite contenuta nel substrato, della cui struttura e composizione originaria sembrerebbe conservare traccia nell'alto numero di sostituzioni tetraedriche e nell'elevato contenuto di Fe; l'ambiente moderatamente acido e la permeabilità del suolo potrebbero aver favorito un rapido dilavamento dei cationi ottaedrici e l'ossidazione del Fe con conseguente abbassa-

mento della carica reticolare; si sarebbero create pertanto, sia pure temporaneamente, le condizioni idonee alla formazione di una smectite diottaedrica di composizione intermedia fra beidellite e nontronite.

La sola caratteristica strutturale che potrebbe essere in qualche modo legata alla genesi di queste smectiti è rappresentata dalla localizzazione della carica negativa reticolare (tab. 2); nei campioni n. 2, 3, 5, e 7 essa è interamente concentrata nello strato tetraedrico ed è bilanciata, oltre che dai cationi interstrato, dalla carica dello strato ottaedrico, che risulta positiva. Il fatto che tutti i campioni più probabilmente di neogenesi presentino questa caratteristica potrebbe suggerire l'ipotesi che, nel corso dei processi che portano alla formazione del suolo, (a partire da substrati vulcanici di natura prevalentemente vetrosa o micro-cristallina) la genesi di queste smectiti si realizzi mediante l'aggregazione di unità strutturali tetraedriche cariche negativamente (essendo il Si in parte sostituito dall'Al) con polimeri ossidrilici a coordinazione ottaedrica carichi positivamente, in un ambiente ricco di cationi alcalini ed alcalino terrosi. Tale meccanismo risulterebbe in parte simile a quello con il quale, in ambienti più acidi, e quindi poveri di cationi, si formano i minerali allofanici.

La localizzazione del deficit di carica reticolare soltanto nello strato tetraedrico, frequentissima nelle biotiti, e quindi anche nelle smectiti da esse derivate (camp. n. 2) è, d'altra parte, rara nelle miche diottaedriche, e quindi dovrebbe esserlo nelle smectiti eventualmente derivate della loro alterazione.

In conclusione si può comunque affermare che il tipo di genesi (neoformazione o trasformazione a partire da altri fillosilicati) non influenza in maniera decisiva le principali caratteristiche fisico-chimiche delle smectiti presenti nei nostri suoli; esse convergono, per quanto riguarda la struttura e la composizione, verso un unico tipo di minerale, di natura prevalentemente beidellitica, in assenza di forti condizionamenti imputabili ad una particolare composizione chimica del substrato (ad es. quello del campione n. 7, molto ricco di Mg). Tali minerali sono in generale caratterizzati da un potere assorbente per l'acqua e per molti composti organici più limitato rispetto alle montmorilloniti classiche, da una capacità di scambio più elevata, e da una certa tendenza a fissare prontamente il K assorbito, secondo quanto sarà illustrato in una nota di prossima pubblicazione.

OPERE CITATE

- ALEXIADES C. A., JACKSON M. L. (1965) - Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. *Clays and Clay Minerals*, **14**, 35-52.
- GIBBS R. J. (1967) - Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards extracted from the samples to be analysed. *Clay Minerals*, **7**, 79-90.
- GREENE-KELLEY R. (1953) - Identification of montmorillonoids. *Soil. Sci.*, **4**, 233-237.
- JACKSON M. L. (1963) - Interlayering of expansive layer silicates in soils by chemical weathering. *Clays and Clay Minerals*, **11**, 29-46.
- MALQUORI A., RISTORI G. G. (1970) - Indagini preliminari sulle caratteristiche della frazione argillosa dei terreni forestali della provincia di Firenze. *Atti Acc. It. Sci. For.*, **19**, 243-263.
- ROBERT M., BARSHAD I. (1972) - Sur les propriétés et la détermination des minéraux argileux 2/1 expansible (vermiculite - smectites). *C.R. Acad. Sc. Paris*, **275**, Série D, 1463-1465.
- SCHULTZ L. G. (1969) - Lithium and Potassium absorption, dehydroxylation temperature, and structural water content of aluminous smectites. *Clays and Clay Minerals*, **17**, 115-149.

(ms. pres. il 13 giugno 1978; ult. bozze il 20 novembre 1978).