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

SEPARAZIONE DI SMECTITI DALLA FRAZIONE ARGILLOSA DEL SUOLO MEDIANTE METODI DI SEDIMENTAZIONE DIFFERENZIATA E DISSOLUZIONE SELETTIVA (***)

Riassunto — Vengono poste a confronto due tecniche di separazione dei minerali appartenenti al gruppo delle smectiti dalla frazione argillosa del suolo. Mediante un metodo di sedimentazione differenziata è stato possibile purificare la smectite in maniera sufficiente a consentire analisi strumentali, praticamente prive di interferenze da parte di altri minerali. Un metodo di dissoluzione selettiva, mediante 4 trattamenti alternati acidi ed alcalini, si è rilevato invece più idoneo, quando si voglia ottenere la composizione chimica della smectite per ricavare poi la formula strutturale. La validità di questo metodo risulta notevolmente accresciuta se il procedimento di dissoluzione selettiva viene applicato, per una sola volta, al materiale previamente purificato per sedimentazione differenziata.

Summary — Separation of smectite components of soil clay fraction by differential settling and selective dissolution. Two methods to separate the smectite components, from the soil clay fractions, were compared. By a differential settling method it was possible to purify the smectite enaugh to obtain samples for instrumental analysis free from interferences by other minerals. A selective dissolution method by 4 alternate acid-alkaline treatments resulted more suitable to obtain the chemical composition and to calculate the structural formula. The reliability of this method was improved using this alternate acid-alcaline dissolution only one times on the material previously separated by differential settling.

Key words — Separation of smectite, differential settling, selective dissolution.

Il gruppo di minerali argillosi che viene definito delle smectiti, comprende come è noto, numerosi tipi di minerali che pur avendo alcune proprietà fondamentali in comune (elevata superficie specifica; carica reticolare generalmente inferiore a quella degli altri fillosilicati 2:1; capacità di rigonfiamento, dovuta alla possibilità

^(*) Centro di Studio per i Colloidi del Suolo del C.N.R. - Firenze.

^(**) Istituto di Chimica Agraria e Forestale dell'Università di Firenze.

^(***) Progetto Finalizzato « Conservazione del Suolo » - Sottoprogetto « Dinamica dei Versanti » - Pubblicazione 111.

di assorbire negli interstrati, oltre ai cationi idrati, notevoli quantità di H_2O e di sostanze organiche di varia natura) differiscono tuttavia fra di loro per quanto riguarda la genesi, la composizione ed alcune importanti caratteristiche strutturali; l'influenza di queste diversità sul comportamento delle smectiti in un determinato ambiente fisico-chimico (ad es. il suolo) è notevole.

Poiché questi minerali sono assai diffusi in molti tipi di suolo, specialmente in ambienti a clima mediterraneo, la conoscenza più esatta possibile delle loro caratteristiche chimiche e strutturali è quindi di grande importanza per lo studio della genesi e delle proprietà chimico-fisiche ed agronomiche del suolo stesso, ma richiede la separazione preliminare dagli altri componenti la frazione minerale. Scopo di questa indagine è la elaborazione ed il confronto di alcune procedure che consentono l'estrazione del componente smectitico della frazione argillosa, impiegando metodi, sia di sedimentazione differenziata che di dissoluzione selettiva.

MATERIALI E METODI

Si sono presi in considerazione 7 suoli, particolarmente ricchi di minerali smectitici, giacenti su differenti substrati (tab. 1). Da essi, dopo aver distrutto la sostanza organica con NaClO, è stata estratta la frazione < 2 µ, dalla quale successivamente, con il metodo suggerito da Alexiades e Jackson (1965), sono stati eliminati gli ossidi di Fe liberi e la silice e l'allumina amorfe. La frazione argillosa così preparata, che in seguito ai trattamenti subiti risulta Na satura, è stata lavata, asciugata a 60°C, polverizzata in mortaio di agata e sottoposta all'analisi diffrattometrica ai Raggi X, impiegando, per il riconoscimento dei vari minerali, le tecniche diagnostiche classiche.

Su di una parte aliquota si è quindi proceduto alla separazione del componente smectitico per sedimentazione differenziata, applicando, con lievi modifiche suggerite da alcuni test preliminari, il metodo di GIBBS (1967). In pratica si è operato nel modo seguente: l'argilla è stata posta in 4 tubi da centrifuga da 100 cc. (100 mg. in ciascun tubo) contenenti 80 cc. di una miscela H₂O-etanolo al 15%. La dispersione della parte minerale si è ottenuta mediante trattamento con ultrasuoni per 10'. Successivamente la sospensione

TABELLA 1

Concentrazione relativa approssimata dei minerali nella fraz. < 2 µdei campioni di suolo prima e dopo i vari trattamenti.

Campioni		Sm	М	K	Q	F	S
1 Rioveggio	a)	+++	++	tr.	+	-	_
(Argille scagliose)	b)	++++	(+)	-	(+)	-	! —
(,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	c)	+	++	+	+++	tr.	-
	d)	tr.	+++	+	+++	tr.	-
2 Teolo	a)	++++	tr.	_	(+)	(+)	_
(Andesite)	b)	+++++	(+)	+	tr.	tr.	-
(/////	c)	++	(+)	tr.	(+)	+	_
	d)	tr	++	+	+	++(+)	-
3 Gambassi	a)	++++	(+)	_	_	+	_
(Diabase)	b)	+++++	-	(+)	-	tr.	_
(5-33)	c)	++	_	tr.	_	++	_
	d)	++	-	tr.	-	++	-
4 Canicattì	a·)	+++	(+)	+(+)	(+)	_	_
(Marne plioceniche)	b)	++++	(+)	++	_	_	-
• 1000000000000000000000000000000000000	c)	(+)	+	+++	+	-	-
	d)	-	+(+)	+++	+	-	-
5 Vizzini	a)	++++	tr.	(+)	+	-	-
(Basalto)	b)	+++++	tr.	tr.	(+)	-	-
	c)	+	+	++	+(+)	-	-
	d)	tr.	4	+++	++	-	-
6 Sardara	a)	++++	tr.	tr.	+	+	_
(Marne plioceniche)	b)	+++++	tr.	_	tr.	-	-
	c)	++	-	-	+++	++	-
	d)	-	-	-	+++	++	-
7 Impruneta	a)	++++	(+)	_	(+)	(+)	+
(Serpentino)	b)	++++	(+)	_	tr.	tr.	(+)
	c)	++	(+)	_	+	+(+)	++
	d)	+	++	-	+	+(+)	(+)

Sm= Smectite; M= Mica; K= Caolinite; Q= Quarzo; F= Feldspati; S= Serpentino

è stata centrifugata per 30' a 1500 giri e la sospensione supernatante decantata, riunendo quella proveniente dai 4 tubi. La dispersione e la centrifugazione sono state ripetute ancora una volta e la sospensione ottenuta aggiunta a quella derivata dal precedente trattamento. Alla sospensione di ciascun campione si sono aggiunti 20 cc. di Ba Cl₂ 1N, in modo da ottenere la flocculazione attraverso

a) Argilla tal quale; b) argilla estratta per sedimentazione differenziata;

c) Residuo dopo l'estrazione differenziata; d) Residuo dopo l'estrazione per dissoluzione selettiva.

la Ba saturazione, centrifugando successivamente e lavando 1 volta con H₂O e poi con etanolo all'85% fino a scomparsa di Cl⁻.

L'argilla così ottenuta è stata fatta asciugare a 60°C e quindi sottoposta alle analisi diffrattometriche ed all'analisi chimica totale. Quest'ultima è stata eseguita con il metodo di Buckley e Cranston (1971), consistente in una disgregazione del campione con HF e acqua regia in recipienti di teflon ermeticamente chiusi, con successiva complessazione dei fluosilicati con H₃BO₃. Il dosaggio dei vari elementi in soluzione è stato eseguito mediante assorbimento atomico.

Le determinazioni roentgenografiche sono state effettuate anche sulle argille prima del trattamento e sui residui derivati, tanto dalla sedimentazione differenziata che dai trattamenti di dissoluzione selettiva.

Per quanto riguarda questi ultimi si è operato nel modo seguente: 300 mg di argilla sono stati trattati in tubi da centrifuga di plastica con 30 cc. di H Cl 8N per 10' su bagno maria bollente; il liquido è stato quindi centrifugato, decantato e raccolto; al campione, rimasto nel fondo del tubo, vengono quindi addizionati 30 cc. di Na OH 0.5 N per recuperare la silice eventualmente precipitata in seguito alla dissoluzione del minerale; si agita per portare nuovamente il minerale in sospensione e si scalda ancora per 10' sempre su bagno maria; si centrifuga e si decanta il liquido nello stesso recipiente in cui si trova la soluzione proveniente dall'attacco acido. Tale trattamento, oltre che sulle argille tal quali, è stato effettuato anche su quelle purificate col procedimento di sedimentazione differenziata.

Il trattamento di dissoluzione selettiva viene poi ripetuto per altre tre volte, limitatamente alle argille tal quali, riunendo insieme i vari decantati, portando a volume e dosando infine per assorbimento atomico i vari elementi disciolti globalmente dalla serie di trattamenti.

RISULTATI E DISCUSSIONE

La tabella n. 1 riporta la concentrazione relativa approssimata dei minerali individuabili mediante diffrattometria a raggi X nella frazione argillosa dei vari campioni, nella argilla estratta secondo il metodo di Gibbs, e nei residui risultati dall'applicazione di questo metodo e in quelli ottenuti dalla ripetizione per 4 volte del procedimento di dissoluzione selettiva.

L'esame di questi dati consente di fare alcune osservazioni preliminari: 1) il metodo di estrazione suggerito da Gibbs, sembra abbastanza valido, se applicato a questi campioni di suolo, in quanto non sono individuabili nei diffrattogrammi in quantità apprezzabile minerali di altro tipo, oltre la smectite che costituisce, come si è detto, il componente predominante del materiale di partenza; fa eccezione il campione n. 4 nel quale la smectite risulta contaminata da una certa quantità di caolinite; 2) I residui, ottenuti con le 2 differenti procedure, presentano una composizione abbastanza simile, mostrando, come del resto è ovvio, notevole incremento nella concentrazione dei costituenti minori e rivelando, in qualche caso, la presenza di minerali non individuati nei campioni prima del trattamento.

C'è tuttavia da osservare che il trattamento di dissoluzione selettiva ha separato la smectite in maniera assai più pronunciata (dando luogo come conseguenza, ad una quantità di residuo minore) e che nel campione n. 7 ha disciolto anche il minerale a 7 Aº che è stato successivamente individuato, proprio per la sua solubilità in ambiente acido, come appartenente al gruppo del serpentino; in questo gruppo di campioni appare inoltre, più evidente di quanto dovrebbe essere, il picco a 10 Aº tipico dei minerali micacei, pur tenendo conto della minor quantità di residuo e della conseguente maggiore concentrazione di questi costituenti minori.

Queste ultime osservazioni, sebbene di carattere soltanto semiquantitativo, suggeriscono tuttavia che i due metodi impiegati per estrarre la smectite non sono del tutto equivalenti, prescindendo ovviamente dal fatto che il metodo di dissoluzione selettiva può essere impiegato quando si desidera soltanto ottenere la composizione chimica delle smectiti ed eventualmente ricavarne la formula strutturale. Ciò è confermato dalla tab. 2 in cui è riportata la composizione chimica del materiale estratto; essa mette in evidenza piccole, ma non trascurabili differenze fra i due metodi impiegati: il materiale smectitico separato per sedimentazione differenziata contiene infatti maggiori quantità di potassio; ciò potrebbe indicare, o che la separazione fra mica e smectite non è risultata completa, oppure, dato che fra l'altro il picco a 10 Aº della mica non è generalmente evidente nei diffrattogrammi, che la smectite contiene una certa quantità di materiale interstratificato, la cui componente

TABELLA 2

Composizione chimica del materiale separato per sedimentazione differenziata e per dissozione selettiva (% materiale calcinato).

Campioni		1		2		3		4		5		5		7
	S. D.	D. S.												
Si 0 ₂	56.01	54.73	51.16	51.06	52.71	51.76	54.22	54.42	53.27	51.37	52.75	56.43	55.03	53.18
A1 ₂ 0 ₃	20.28	20:08	18.72	19.47	20.25	21.08	21.50	19.06	20.21	21.35	17.15	17.77	7.47	5.58
Ba O	7.07	8.23	5.87	6.48	5.21	8.21	7.15	9.56	8.33	8.86	8.58	7.59	6.29	7.08
Mg 0	3.43	3.44	4.44	3.47	4.83	4.78	3.84	2.73	1.97	2.19	4.18	3.87	18.90	22.90
Fe ₂ 0 ₃	8.97	10.14	18.51	18.67	12.75	13.58	12.23	12.66	15.11	15.60	15.14	12.93	10.85	10.26
к ₂ 0	4.24	3.38	.1.30	0.85	1.25	0.59	2.06	1.57	1.11	0.57	2.20	1.41	1.46	1.00

S.D. = Sedimentazione differenziata; D.S. = Dissoluzione selettiva.

micacea è in grado di resistere meglio al processo di dissoluzione selettiva.

Inoltre, per quanto riguarda il campione n. 7, è invece evidente che il metodo di dissoluzione selettiva porta ad una maggiore contaminazione della smectite disciolta a causa della pronta ed estesa solubilizzazione del componente ferro-magnesiaco a 7 A° appartenente al gruppo del serpentino.

Nessuno dei due metodi considerati singolarmente, appare quindi del tutto soddisfacente per una estrazione della smectite pura, sebbene una maggiore validità, ove non siano presenti altri fillosilicati ferromagnesiaci, debba essere riconosciuta al procedimento di dissoluzione selettiva che rende però impossibili le analisi strumentali sul minerale separato (D.T.A., I.R., R.X., ecc.).

D'altra parte queste analisi possono essere eseguite sul materiale ottenuto per sedimentazione differenziata con risultati attendibili, dato che i minerali accessori sono presenti in definitiva in concentrazione abbastanza ridotta, rispetto al campione non trattato, e quindi tale da non ostacolare generalmente la valutazione delle proprietà del minerale predominante.

Per determinare la composizione chimica delle smectiti, e quindi la loro formula strutturale, nella maniera più esatta possibile, si è d'altra parte pensato di combinare i due metodi, sottoponendo al procedimento di dissoluzione selettiva, impiegando un solo trattamento acido-alcalino (NaCl- Na OH), i campioni di smectite previamente purificata col metodo di sedimentazione differenziata.

La tab. 3 ,nella quale sono riportate, espresse in %, le concentrazioni dei vari elementi disciolti, mette in evidenza i vantaggi di tale metodo di procedere.

TABELLA 3

Composizione chimica del materiale separato per sedimentazione differenziata e successivamente estratto mediante un solo trattamento di dissoluzione selettiva (% materiale calcinato).

Campioni	1	2	3	4	5	6	7
Si O ₂	55,92	51.26	51.90	54.64	51.59	56.89	54.53
A12 ⁰ 3	20.77	19.58	21.23	19.58	21.53	18.00	7.22
Ba O	8.44	6.57	8.42	9.64	9.07	7.89	7.50
Mg O	3.76	3.55	4.83	2.98	2.15	3.87	19.86
Fe ₂ 0 ₃	10.48	19.79	13.46	12.85	15.5 <u>0</u>	13.08	10.57
к20	0.63	0.25	0.16	0.31	0.22	0.27	0.32

La quantità di K disciolto risulta drasticamente ridotta ad indicare un attacco praticamente trascurabile del materiale micaceo, dato che il potassio che per primo va in soluzione è molto probabilmente quello che si trova sulle zone periferiche delle particelle minerali, e che può essere rimosso in seguito a fenomeni di scambio cationico, senza che la struttura fillosilicatica venga attaccata in maniera apprezzabile; per tale motivo può essere considerato come non appartenente al materiale smectitico solubilizzato, e quindi trascurato nel calcolo della formula strutturale di questo ultimo.

Il Mg portato in soluzione, nel campione n. 7 si avvicina a valori più attendibili, in conseguenza di una ridotta solubilizzazione del componente serpentinoso, già di per se in concentrazione assai minore, essendo il campione previamente purificato mediante la sedimentazione differenziata.

Gli scarti percentuali nella solubilizzazione degli altri componenti, rispetto ai procedimenti adottati in precedenza, appaiono molto contenuti, confermando la solubilizzazione congruente del materiale smectitico.

La dissoluzione selettiva, effettuata una sola volta, ma sul materiale non previamente purificato, ha dato luogo a scarti assai più rilevanti, probabilmente a causa del più elevato contenuto di minerali accessori.

BIBLIOGRAFIA

ALEXIADES C. A., JACKSON M. L. (1965) - Quantitative clay mineralogical analysis of soils and sediments. Clays and Clay Minerals, 14, 35-52.

Buckley D. E., Cranston R. E. (1971) - Atomic absorption analysis of 18 elements from a single decomposition of aluminosilicate. *Chem. Geol.*, 7, 273-284.

GIBBS R. J. (1967) - Quantitative X-ray diffraction analysis using clay mineral standards exstracted from the samples to be analysed. Clay Minerals, 7, 79-90.

(ms. pres. il 3 marzo 1982; ult. bozze il 30 settembre 1982)