

L. FAVRETTO (*), G. L. MORELLI (*) e M. CESARI (**)

CARATTERIZZAZIONE DEGLI STRATI MISTI
PRESENTI NEGLI ARGILLOSCISTI
DEL POZZO LAGONEGRO 1 (POTENZA)

Riassunto. — Per mezzo della tecnica della diffrazione dei raggi X sono stati esaminati due campioni di strati misti micaceo-montmorillonitici provenienti dagli argilloscisti neri del pozzo Lagonegro 1 (Potenza), con lo scopo di caratterizzare dettagliatamente la loro struttura statistica.

Usufruento delle funzioni d'interferenza calcolate per mezzo di una nuova formula sviluppata recentemente da G. Allegra, è stata determinata sia la composizione che il grado di disordine statistico esistente nella successione degli strati.

Abstract. — By means of the X-ray diffraction technique, two samples of mica-montmorillonite mixed-layers occurring in the black shales from Lagonegro 1 well (near Potenza, Italy) have been examined, with the aim of characterizing in detail their statistical configuration.

Using the interference functions calculated by means of a new formula recently developed by G. Allegra, both the composition as well the degree of statistical disorder existing in the stacking of layers have been determined.

Premessa.

In questa nota sono riportati i risultati delle ricerche eseguite, mediante la tecnica della diffrazione dei raggi X, sui minerali argillosi a strati misti presenti negli argilloscisti neri del pozzo Lagonegro 1 (Potenza).

Scopo specifico del lavoro è quello di illustrare un esempio di caratterizzazione di strati misti a due componenti attraverso la definizione della loro struttura statistica. I minerali esaminati sono particolarmente interessanti perchè appartengono ad un tipo alquanto diffuso nelle rocce argillose.

(*) AGIP, Dir. Mineraria, Servizio Geochimico, S. Donato Milanese.

(**) SNAM, Div. LRSR, S. Donato Milanese.

Per l'interpretazione dei diffrattogrammi delle riflessioni basali di questi minerali sono state impiegate recentemente (Cesari, Morelli e Favretto, 1961; 1963) le funzioni di interferenza calcolate secondo la formula sviluppata da G. Allegra (1961 a, b; 1963), formula che tiene conto non solo della proporzione dei due strati nel pacchetto ma anche del grado di disordine monodimensionale in esso esistente. Un breve cenno sui parametri utilizzati per caratterizzare gli strati misti e sul calcolo delle funzioni d'interferenza è riportato in appendice.

Parte sperimentale.

1. Lo studio è stato condotto su due campioni di argilloscisti neri tipici, francamente argillosi. I campioni, che provengono dalle carote dei m 1322.0-1323.4 e dei m 866.5-867.5, sono stati denominati rispettivamente Lagonegro I e Lagonegro II.

Le analisi sono state eseguite sulle frazioni di diametro sferico equivalente $< 2 \mu$. Dette frazioni sono state ottenute per sedimentazione e decantazione di sospensioni acquose del campione originario, ridotto a polvere grossolana e disperso in acqua per agitazione prolungata.

2. Sulle frazioni $< 2 \mu$, essiccate all'aria, è stata determinata la capacità di scambio cationico (c. s. c.) con il metodo di Mackenzie (1951). Sulla soluzione proveniente dallo scambio sono stati dosati, mediante spettrofotometria di fiamma, i cationi scambiati Na^+ e K^+ .

I risultati ottenuti sono raccolti nella tabella 1, dove si vede che le argille esaminate sono pressochè omoioniche, a carattere sodico.

TABELLA 1

Campione	(in meq/100 g)		
	c. s. c.	Na^+	K^+
Lagonegro I	31.9	27.0	1.8
Lagonegro II	29.5	27.3	1.6

3. L'esame ai raggi X è stato effettuato mediante un diffrattometro Philips-Norelco munito di contatore Geiger, impiegando la radia-

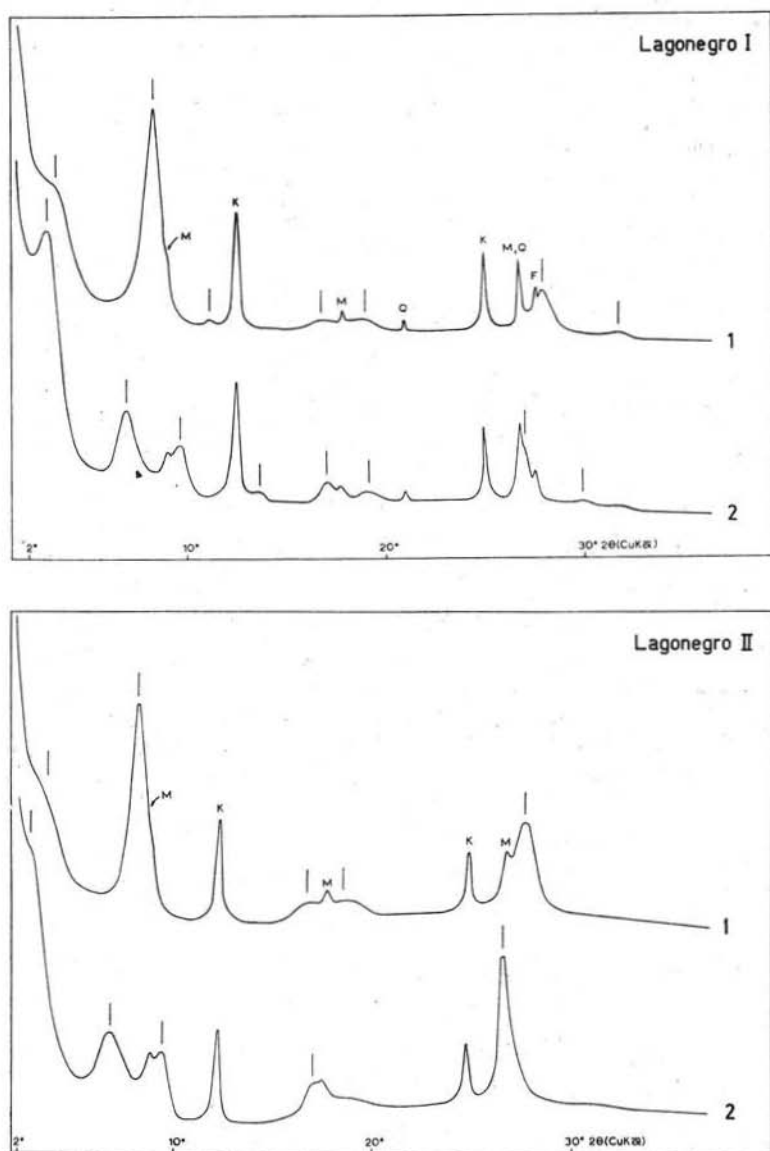


Fig. 1. — Tracce dei diffrattogrammi di aggregati orientati (frazioni $< 2 \mu$). Accanto allo strato misto (le cui riflessioni basali sono contrassegnate da un trattino verticale) sono presenti: caolinite (K), mica (M), quarzo (Q) e feldspati (F). Condizioni del campione: 1 - allo stato naturale ed essiccato all'aria; 2 - trattato con glicole etilenico.

zione $\text{CuK}\alpha$. I diffrattogrammi sono stati eseguiti su aggregati policristallini orientati, preparati da sospensioni acquose di frazioni $< 2 \mu$.

Sono stati ottenuti diffrattogrammi da aggregati (a) allo stato naturale ed asciugati all'aria (in ambiente condizionato a circa 20°C e a 65% di umidità), (b) trattati a caldo con glicole etilenico e con glicerolo, (c) riscaldati a varie temperature (da 250 a 750°C) per periodi di tempo diversi (1-24 ore). Analoghi diffrattogrammi sono stati ottenuti anche da aggregati orientati scambiati con Mg^{++} .

Campione Lagonegro I. I diffrattogrammi del minerale allo stato naturale sono caratterizzati da una serie di riflessioni basali in sequenza irrazionale, prossime a quelle della mica (vedi fig. 1 e tabella 2).

Il trattamento con glicole etilenico provoca uno spostamento delle riflessioni a basso angolo di diffrazione verso l'origine; in particolare

TABELLA 2.

Distanze reticolari ed intensità relative delle riflessioni basali

Strato misto Lagonegro I				Strato misto Lagonegro II			
Campione allo stato naturale		Campione trattato con glicole etilenico		Campione allo stato naturale		Campione trattato con glicole etilenico	
d (Å)	I _{oss}	d (Å)	I _{oss}	d (Å)	I _{oss}	d (Å)	I _{oss}
25	5	30	10	24	2	29	3
10.8	10 *	12.9	6	10.7	10 *	12.7	10
7.88	< 1	9.30	3 *	5.30	1	9.30	7 *
5.36	1	6.45	< 1	4.74	1	5.21	2 *
4.65	1	5.24	2 *	3.23	3	3.34	6 *
3.23	3 *	4.61	1				
2.82	< 1	3.3	1				
		3.00	< 1 *				

* Riflessioni sovrapposte a quelle di altri minerali; per queste riflessioni la valutazione dell'intensità e, in qualche caso, anche quella della posizione angolare risultano meno precise.

si osserva lo sdoppiamento del picco che nel campione non trattato appare a 10.8 Å, in altri due, rispettivamente a 12.9 e 9.30 Å, ben distinti dal massimo della mica a 10.0 Å; il comportamento con glicerolo è analogo.

Il riscaldamento anche moderato (250°C per 2 ore) fa decadere la struttura a 10 Å: i relativi picchi di diffrazione, in sequenza razionale, si sovrappongono a quelli della mica, elevando notevolmente le intensità di questi ultimi in rapporto a quelle dei massimi degli altri minerali presenti (caolinite in particolare). Il reticolo conserva la capacità di espandere con glicerolo anche se preriscaldato a 550°C per 1 ora; a 650°C, per lo stesso periodo di tempo, l'espansione non si osserva quasi più.

Il campione saturato con Mg^{++} si comporta al trattamento con glicole etilenico o con glicerolo nello stesso modo di quello non scambiato. In particolare è capace di espandere ancora, con glicerolo, anche se preriscaldato alla temperatura di 550°C per 1 ora.

Campione Lagonegro II. I diffrattogrammi presentano una certa somiglianza con quelli del campione precedente, dai quali tuttavia differiscono (a) perchè a basso angolo di diffrazione appaiono soltanto dei flessi quasi completamente assorbiti dalla diffusione centrale, (b) perchè i riflessi attribuibili allo strato misto sono in numero minore (vedi fig. 1 e tabella 2).

Determinazione della struttura statistica degli strati misti.

1. L'esame dei dati precedenti permette di trarre alcune conclusioni immediate sulla natura degli strati costituenti il minerale, conclusioni che si possono riassumere nei seguenti punti:

a) il trattamento con glicole etilenico o con glicerolo, che sposta la maggior parte delle riflessioni basali verso angoli di diffrazione più bassi, indica la presenza di un componente espandibile; per la proprietà di espandere con glicerolo anche dopo scambio ionico con Mg^{++} , tale componente si deve ritenere di tipo montmorillonitico (Walker, 1961);

b) il riscaldamento, che provoca facilmente la disidratazione dello strato misto, dà origine ad una struttura avente periodicità basale di

circa 10 Å: tale comportamento, mentre conferma la natura montmorillonitica degli strati espandibili, indica d'altra parte che l'altro componente è essenzialmente di tipo micaceo.

Si tratta in sostanza di un'interlaminazione di due componenti, mica-montmorillonite; gli spettri di diffrazione dovrebbero pertanto corrispondere a quelli di interlaminazioni di strati micacei di 10 Å con strati montmorillonitici aventi: 12.5 Å, nei campioni allo stato naturale, sodici; 17.0 Å, nei campioni espansi con glicole etilenico; 17,5 Å, in quelli espansi con glicerolo.

2. In base a quanto detto in appendice, la struttura statistica di uno strato misto a due componenti viene determinata, oltre che dalle due traslazioni fondamentali c_1 e c_2 (a cui vengono associati i due strati), anche dai coefficienti p e D . Avendo a disposizione un numero notevole di funzioni $\Phi(s)$, calcolate per diverse coppie c_1 - c_2 e per tutta una serie di valori p e D , è possibile interpretare direttamente, sia pure in prima approssimazione, gli spettri di diffrazione, comparando le posizioni (lungo l'asse reciproco $\bar{s}$, perpendicolare agli strati) delle riflessioni sperimentali con quelle dei massimi teorici delle funzioni di interferenza. Operando, ad esempio, per via grafica, è possibile individuare con facilità un intervallo più o meno ristretto di valori di p e di D , stabilendo così il primo passo per un ulteriore affinamento.

Nei campioni di Lagonegro il confronto suddetto è stato eseguito considerando tanto i dati diffrattometrici relativi allo strato misto allo stato naturale che quelli relativi allo strato misto espanso con glicole etilenico; ciò allo scopo di verificare se si ottiene la stessa interpretazione della configurazione statistica.

Le coppie di spacings prese in considerazione sono:

$$\begin{array}{ll} \text{strato misto} & \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 12.5 \text{ Å } ([\text{Na}^+] \text{ montmorillonite}) \\ \text{allo stato naturale} & c_2 = 10.0 \text{ Å (mica)} \end{array} \right. \\ \\ \text{strato misto trattato} & \left\{ \begin{array}{l} c_1 = 17.0 \text{ Å } ([\text{glicole etilenico}] \text{montmorillonite}) \\ \text{con glicole etilenico} & c_2 = 10.0 \text{ Å (mica)} \end{array} \right. \end{array}$$

Per ciascuna coppia è stata calcolata, tramite la (5) dell'appendice, una serie di funzioni d'interferenza in modo da coprire uniformemente tutto il campo di p e di D . Più precisamente sono stati considerati i valori di p da 0.1 a 0.9, ad intervalli di 0.1. Per ognuno di essi sono

state calcolate le $\Phi(s)$ corrispondenti ai gradi di disordine $D = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Le posizioni nello spazio reciproco dei massimi ed i valori in tali punti delle funzioni suddette sono riportati in un precedente lavoro (Cesari, Morelli e Favretto, 1963).

Strato misto Lagonegro I. Nella fig. 2 è illustrata l'interpretazione dello strato misto allo stato naturale. E' facile stabilire che i massimi teorici della $\Phi(s)$ che più si avvicinano ai picchi sperimentali sono quelli corrispondenti alle funzioni contraddistinte da $p = 0.3$. Riguardo il grado di disordine, anche se non c'è sostanziale differenza tra le funzioni ($p = 0.3$) aventi $D = 0.0$ e $D = 0.2$, bisogna tuttavia rilevare che a bassi valori di s l'accordo migliore con i dati sperimentali si stabilisce considerando la funzione contraddistinta da $D = 0.0$.

In conclusione lo strato misto ha una composizione attorno a $p = 0.3$ (30% di strati di $12.5 \text{ \AA}$, 70% di strati di $10.0 \text{ \AA}$) ed un grado di disordine statistico compreso tra 0.0 e 0.2, verosimilmente molto prossimo all'ordine perfetto.

Circa alle stesse conclusioni si giunge nell'interpretazione dei diffrattogrammi dello strato misto espanso con glicole etilenico (vedi fig. 2). Un buon accordo si osserva infatti con le funzioni aventi $p = 0.3$. Tuttavia il debole massimo a $s = 0.155 (\text{\AA}^{-1})$, che trova una corrispondenza soltanto nella funzione teorica con $p = 0.4$, indica con la sua presenza che probabilmente la composizione è leggermente spostata verso quest'ultimo valore. Il grado di disordine è compreso tra 0.0 e 0.2.

Strato misto Lagonegro II. La caratterizzazione dello strato misto è illustrata nella fig. 3. Le funzioni d'interferenza che si adattano meglio ai massimi sperimentali sono quelle aventi $p = 0.3, D = 0.6$. Si tratta cioè di una statistica della stessa composizione di quella precedente, mostrante però un discreto grado di disordine nella successione degli strati.

3. Le funzioni $\Phi(s)$ che presentano il miglior accordo con le distanze reticolari osservate, vanno quindi moltiplicate per i fattori continui $|F(s)|^2 L_p$. Questi fattori provocano un apprezzabile spostamento verso l'origine dei massimi di diffrazione a bassi angoli.

Il fattore di struttura da noi utilizzato è quello (sperimentale) della montmorillonite riportato da Bradley (1945), fattore che non differisce

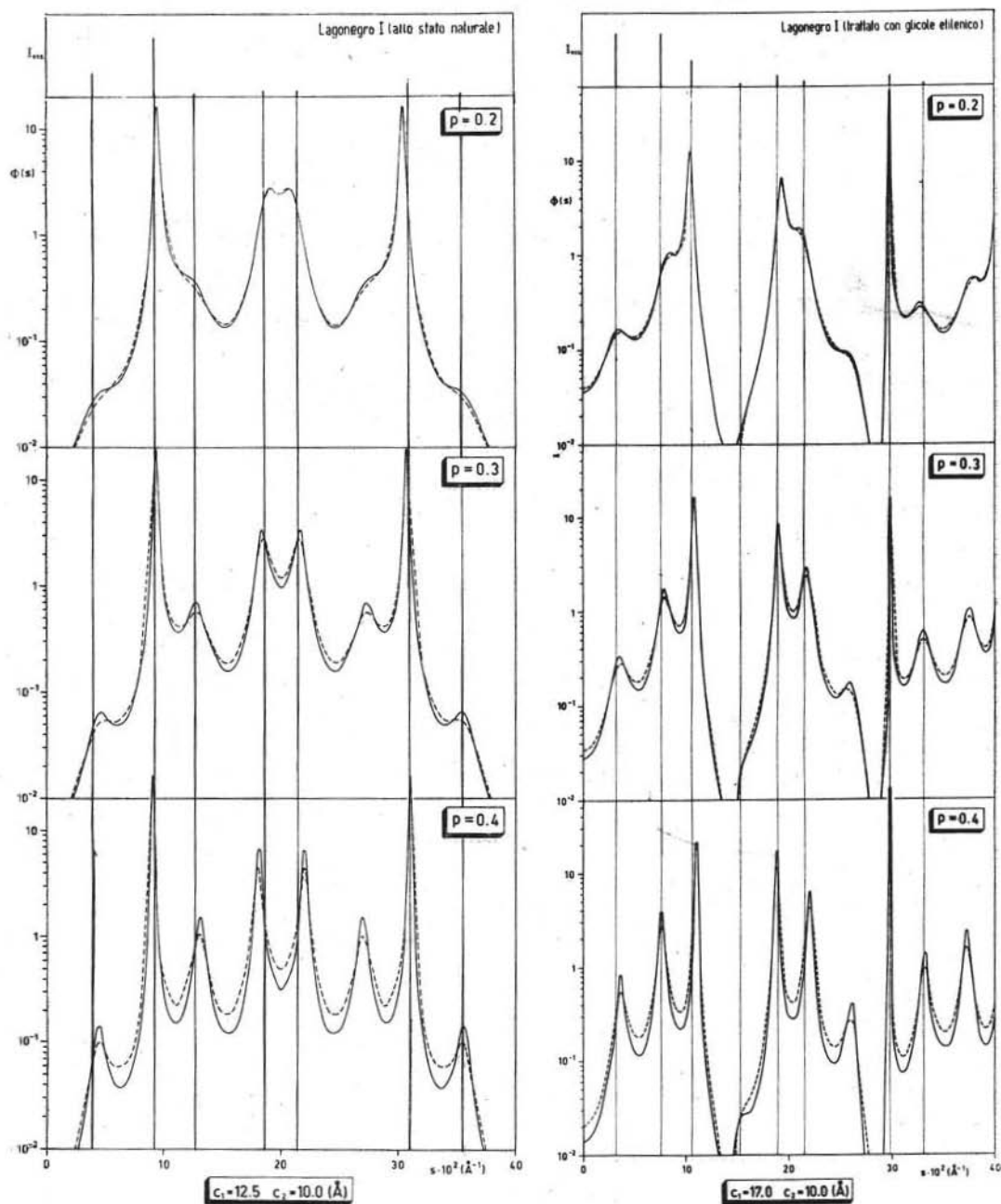


Fig. 2. — Strato misto Lagonegro I: confronto fra le posizioni dei massimi di diffrazione sperimentali e di quelli teorici previsti dalle funzioni d'interferenza $\Phi(s)$. Linea continua: $D = 0.0$; linea tratteggiata: $D = 0.2$.

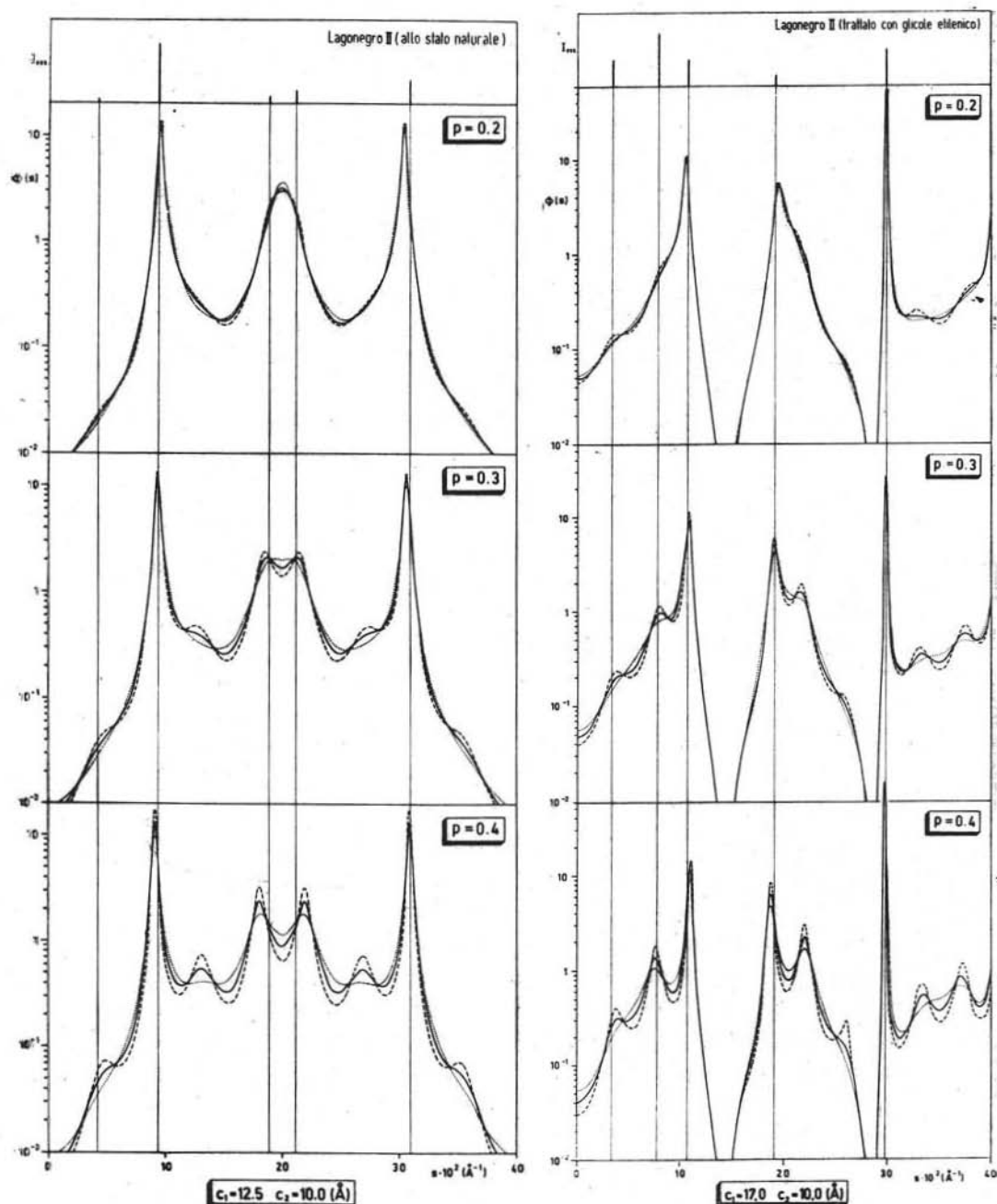


Fig. 3. — Strato misto Lagonegro II: confronto fra le posizioni dei massimi di diffrazione sperimentali e di quelli teorici previsti dalle funzioni d'interferenza $\Phi(s)$. Linea trattteggiata: $D = 0.4$; linea continua: $D = 0.6$; linea punteggiata: $D = 0.8$.

sensibilmente da quello teorico di MacEwan, Ruiz Amil e Brown (1961), calcolato per strutture micacee diottaedriche. Il fattore di Lorentz-polarizzazione è quello comunemente adottato nel caso di aggregati policristallini orientati [$L_p = (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$].

Nella fig. 4 sono riportate le funzioni calcolate $I_{\text{calc}}(s)$, relative a configurazioni statistiche definite da $p = 0.3$ e da $D = 0.0$ e $D = 0.6$. Alla sommità dei grafici sono segnate le posizioni dei massimi di $\Phi(s)$ in confronto con quelle dei massimi di $I_{\text{calc}}(s)$: si può immediatamente constatare che spostamenti sensibili appaiono solamente in corrispondenza del primo e del secondo massimo.

Mentre la configurazione statistica può ritenersi provata per quel che riguarda i parametri c_1 , c_2 , p e D in termini di posizioni dei massimi di $I_{\text{calc}}(s)$, il confronto fra le intensità osservate e calcolate di tali massimi permette di stabilire, sia pure entro approssimazioni abbastanza ampie, la natura degli strati dell'interlaminazione: fissata infatti la più appropriata funzione $\Phi(s)$, l'accordo fra $I_{\text{calc}}(s)$ e $I_{\text{oss}}(s)$ dipende esclusivamente dalla scelta di $F(s)$.

Le intensità relative dei massimi $I_{\text{calc}}(s)$ sono state valutate approssimando ciascun massimo ad un triangolo e determinandone l'area.

Per le $I_{\text{oss}}(s)$ si è operato, ove è stato possibile, nella stessa maniera, mentre per i massimi sovrapposti ad altri la valutazione è stata fatta dopo una separazione grafica dei picchi; ovviamente la precisione di queste ultime misure è relativamente scarsa.

Nella tabella 3 sono riportati i valori osservati e calcolati delle posizioni dei massimi e delle intensità relative.

Per quanto riguarda le posizioni dei massimi, l'accordo tra dati teorici e dati sperimentali è eccellente. Le piccole deviazioni sono dovute probabilmente alla presenza di esigue percentuali di strati con distanze reticolari leggermente diverse da quelle della coppia presa in considerazione. Queste deviazioni appaiono essere più evidenti nel caso degli strati misti allo stato naturale: verosimilmente esse sono dovute al fatto che il materiale esaminato non è rigorosamente omioionico.

La concordanza tra le intensità è in genere soddisfacente, particolarmente se si tiene conto di tutte le approssimazioni coinvolte: ciò significa che la struttura degli strati si avvicina notevolmente a quella corrispondente al fattore di struttura adottato.

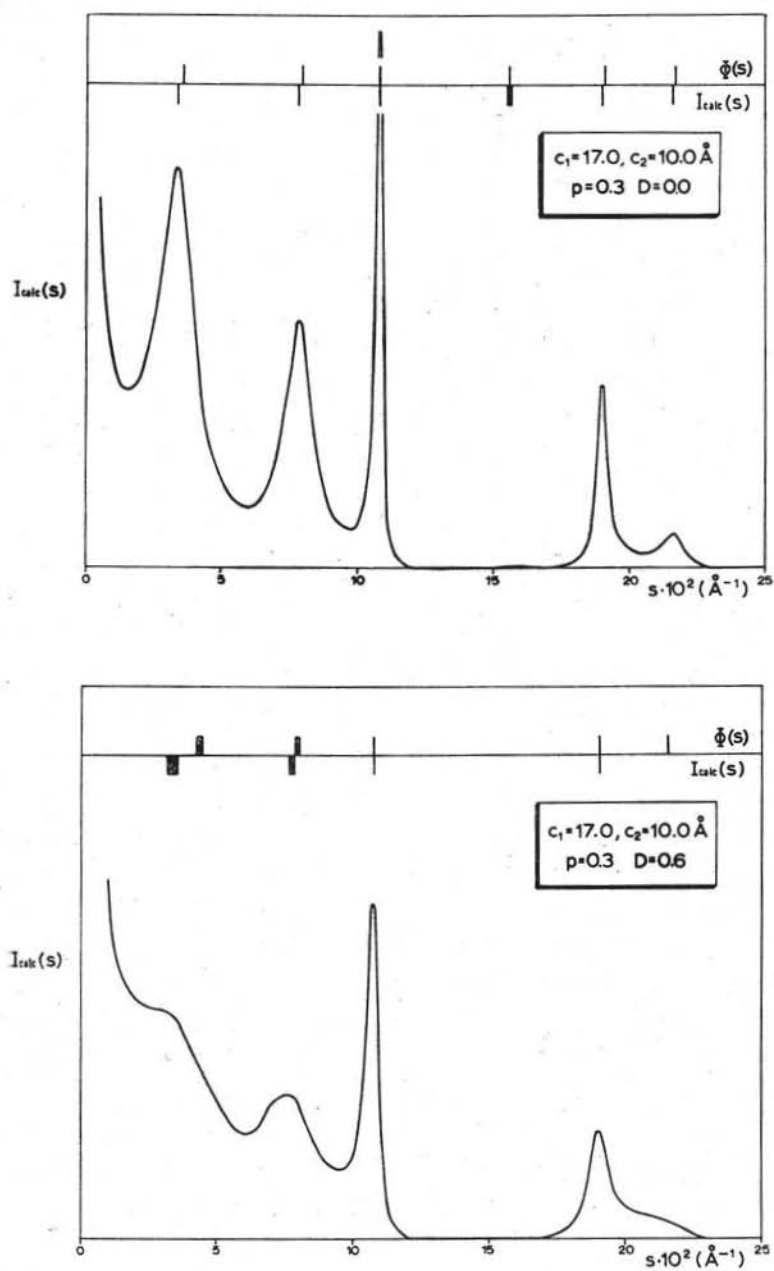


Fig. 4. — Confronto fra le posizioni dei massimi di $\Phi(s)$ e di $I_{calc}(s)$.

TABELLA 3.

Distanze reciproche ed intensità relative delle riflessioni basali (osservate e calcolate)

Strato misto Lagonegro I								Strato misto Lagonegro II							
Allo stato naturale		$c_1 = 12.5 \text{ \AA}$ $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$ $p = 0.3 \text{ D} = 0.0$		Trattato con glicole etilenico		$c_1 = 17.0 \text{ \AA}$ $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$ $p = 0.3 \text{ D} = 0.0$		Allo stato naturale		$c_1 = 12.5 \text{ \AA}$ $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$ $p = 0.3 \text{ D} = 0.6$		Trattato con glicole etilenico		$c_1 = 17.0 \text{ \AA}$ $c_2 = 10.0 \text{ \AA}$ $p = 0.3 \text{ D} = 0.6$	
$S_{oss} \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{oss}	$Scale \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{cale}	$S_{oss} \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{oss}	$Scale \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{cale}	$S_{oss} \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{oss}	$Scale \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{cale}	$S_{oss} \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{oss}	$Scale \cdot 10^{12}$ ($\text{\AA}^{-1}$)	I_{cale}
4.0	5	4.20	25	3.35	10	3.35	100	4.2	2	4.0	1	3.4	3	3.1	60
9.25	10 *	9.30	100	7.75	6	7.85	60	9.35	10 *	9.30	100	7.85	10	7.70	60
12.70	< 1	12.5	< 1	10.75	3 *	10.75	40	18.85	1	18.80	7	10.75	7 *	10.75	100
18.65	1	18.45	20	15.50	< 1	15.5	< 1	21.10	1	21.0	4	19.20	2 *	19.00	55
21.50	1	21.50	10	19.10	2 *	18.95	20	30.95	3	30.70	25	29.95	6 *	29.80	70
—	—	27.7	2	21.70	1	21.60	5								
30.95	3 *	30.70	45	—	—	26.2	< 1								
35.45	< 1	35.5	< 1	30	1	29.75	25								
				33.35	< 1 *	33.00	5								

* Vedi nota della tabella 2.

Conclusioni.

Gli esempi illustrati mostrano che la caratterizzazione dei minerali argillosi a strati misti micaceo-montmorillonitici per mezzo delle funzioni d'interferenza si risolve in una operazione relativamente semplice: avendo a disposizione tutta una serie di dette funzioni, i risultati che si ottengono possono considerarsi notevolmente soddisfacenti.

Conviene effettuare il confronto soprattutto sui minerali espansi con glicole etilenico, ove, per la sensibile diversità delle distanze reticolari coinvolte, si ottengono, in accordo con la teoria, effetti di diffrazione ben netti e abbastanza distinti da quelli di eventuali altri minerali presenti (mica in particolare).

Usufruendo di questi diffrattogrammi è possibile ottenere, sia pure entro certi limiti di approssimazione, informazioni sulla composizione e sul grado di disordine dello strato misto, conoscendo soltanto la posizione di alcune riflessioni basali, soprattutto delle due-tre che, generalmente libere, appaiono al di sopra dei 7 Å. In questi minerali infatti, la composizione p si valuta conoscendo la posizione del massimo a 8-10 Å e il grado di disordine particolarmente attraverso l'intensità della riflessione a basso angolo di diffrazione.

Gli autori ringraziano la Direzione dell' Agip, Dir. Mineraria, per aver permesso la pubblicazione dei dati riportati.

APPENDICE

1. La configurazione statistica di un pacchetto di strati, paralleli fra di loro ed alternantisi con due tipi di traslazioni (perpendicolari ai piani) c_1 e c_2 , in proporzioni p e $(1-p)$ rispettivamente, può essere definita, con certe limitazioni (Allegra, 1963), dalla probabilità q_1 (o q_2) che ad una traslazione c_1 (o c_2) ne segue un'altra c_1 (o c_2) lungo una direzione arbitraria, ma definita, perpendicolare agli strati.

Poichè sussiste la relazione:

$$p(1-q_1) = (1-p)(1-q_2), \quad (1)$$

i parametri indipendenti risultano solo due, cioè p e q_1 (o q_2). Scegliendo in qualunque caso $p \leq 0.5$, possiamo definire il grado di disordine della configurazione statistica attraverso il coefficiente:

$$D = \frac{q_1}{p} \quad (\text{per } 0 \leq q_1 \leq p) \quad (2)$$

e similmente il grado di segregazione:

$$S = 1 - \frac{(1 - q_1)}{(1 - p)} \quad (\text{per } 0 \leq q_1 \leq p) \quad (3)$$

I principali tipi di configurazione statistica vengono così definiti:

- a) $D = 0$, corrispondente al massimo ordine;
- b) $D = 1$ ($S = 0$), corrispondente al massimo disordine;
- c) $0 \leq D \leq 1$, corrispondente a configurazioni parzialmente ordinate;
- d) $0 \leq S \leq 1$, corrispondente a configurazioni parzialmente segregate.

I minerali argillosi a strati misti presentano in generale configurazioni riferibili ai primi tre tipi sopra definiti.

2. L'intensità diffratta lungo l'asse reciproco $\bar{s}$ perpendicolare ai piani basali, da un pacchetto di strati può calcolarsi con buona approssimazione per mezzo della:

$$I(s) \propto |F(s)|^2 \Phi(s) L_p \quad (4)$$

ove: $F(s)$ è il fattore di struttura continuo, supposto uguale o molto simile per i due tipi di strati; $\Phi(s)$ è la funzione di interferenza; L_p è il fattore di Lorentz-polarizzazione; $s = 2 \sin \theta / \lambda$.

La funzione d'interferenza $\Phi(s)$, nel caso di strati misti a due componenti, è funzione di c_1 , c_2 , p , q_1 (o q_2).

Una funzione di questo tipo, calcolata recentemente da G. Allegra (loc. cit.) e valida per il modello teorico di un pacchetto di N strati, con $N \rightarrow \infty$, è la seguente:

$$\Phi(s) = \frac{(q_1 + q_2)(1 - q_1)(1 - q_2)[1 - \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]}{[2 - (q_1 + q_2)] \{ [1 - (q_1 + q_2) + (q_1^2 + q_2^2 + q_1 q_2)] + [q_2 - q_1 - q_2(q_1 + q_2)] \cos \varphi_1 s + [q_1 - q_2 - q_1(q_1 + q_2)] \cos \varphi_2 s - [1 - (q_1 + q_2)] \cos(\varphi_1 + \varphi_2) s + q_1 q_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) s \}} \quad (5)$$

ove: $\varphi_1 = 2\pi c_1$, $\varphi_2 = 2\pi c_2$, $s = 2 \sin \theta / \lambda$.

E' facile verificare che nel caso di una configurazione disordinata ($D = 1$), la funzione precedente è riducibile a quella di Hendrix e Teller (1942), nella forma riportata da Brown e Greene-Kelly (1954): basta infatti operare, nella (5), le sostituzioni seguenti: $q_1 = p$, $q_2 = (1 - p)$, $(q_1 + q_2) = 1$, $q_1 q_2 = p(1 - p)$.

BIBLIOGRAFIA

- ALLEGRA G. (1961 a). Il calcolo dell'intensità di diffrazione dei raggi X da parte di strutture denotanti disordine monodimensionale. Nota I. Criteri matematici. *Il Nuovo Cimento*, 21 (serie X), 786-801.
- ALLEGRA G. (1961 b). Il calcolo dell'intensità di diffrazione dei raggi X da parte di strutture denotanti disordine monodimensionale. Nota II. Applicazioni della teoria ad alcuni modelli strutturali con disordine monodimensionale. *Il Nuovo Cimento*, 22 (serie X), 661-672.
- ALLEGRA G. (1963). The calculation of the X-ray diffracted intensity by monodimensionally disordered structures. In stampa in *Acta Cryst.*
- BRADLEY W. F. (1945). Diagnostic criteria for clay minerals. *Amer. Miner.*, 30, 704-713.
- BROWN G. e GREENE-KELLY R. (1954). X-ray diffraction by a randomly interstratified clay mineral. *Acta Cryst.*, 7, 101-103.
- CESARI M., MORELLI G. L. e FAVRETTO L. (1961). Identification d'un minéral à interstratification partiellement régulière d'illite-montmorillonite dans les argiles noires de la Sicile du Sud-Est. *Acta Univ. Carolinae*, Geol. Suppl. 1, 257-262.
- CESARI M., MORELLI G. L. e FAVRETTO L. (1963). On the determination of the type of stacking in mixed-layer clay minerals. Presentato al VI Congr. Int. di Cristallografia, Roma. In stampa in *Acta Cryst.*
- HENDRIX S. B. e TELLER E. (1942). X-ray interference in partially ordered layer lattices. *J. Chem. Phys.*, 10, 147-167.
- MACEWAN D. M. C., RUIZ AMIL A. e BROWN G. (1961). Interstratified clay minerals. Vedi: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals* (G. Brown editor). Mineralogical Society, London. 393-445.
- MACKENZIE R. C. (1951). A micromethod for determination of cation-exchange capacity of clay. *Colloid Sci.*, 6, 219-222.
- WALKER G. F. (1961). Vermiculite minerals. Vedi: *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals* (G. Brown editor). Mineralogical Society, London. 297-324.