

LUCIANO POPPI

SU ALCUNE SAPONITI APPENNINICHE (*)

COMPORTAMENTO DEL RETICOLO ALLA DISIDRATAZIONE

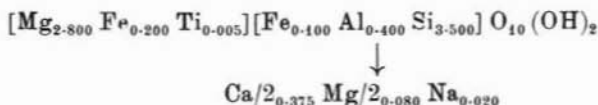
SUMMARY. — Researches are carried out on 3 Appenninic saponites derived from serpentines; the associated minerals are tale and serpentine. X-ray examination conducted during heating reveals that the minerals dehydrate at very low temperature and that hydration occurs at room humidity. X-ray examination conducted after heating to temperature higher than 400° reveals that the 3 samples behave differently:

- sample 1) re-hydrates giving the reflexions of natural mineral;
- sample 2) dehydrates but swells after placing the mineral in water till the destruction of the structure occurs;
- sample 3) dehydrates giving the stable pattern of tale.

Na- treatment heightens the heat resistance of the mineral; two layers of water are absorbed from Na-saponite after heating to temperatures greater than 500°C.

DTA curves, base exchange capacities and the percentage of single exchangeable ions of the 3 samples are determined.

Chemical analysis is carried out on a pure saponite and the definitive formula is:



Notizie preliminari.

Scopo del lavoro è quello di studiare le caratteristiche di tre saponiti, originate da alterazione di rocce serpentinosi, provenienti dall'Appennino Emiliano e precisamente:

(*) Lavoro eseguito presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Modena con il contributo finanziario del C.N.R., contratto di ricerca n. 69.00348-115.2894.

- n. 1 - Frassinoro (MO), dall'ofiolite denominata Sasso Grosso;
 n. 2 - Fanano (MO), dal disfacimento di un ammasso serpentinoso in località Ca' Burghini;
 n. 3 - Monte Prinzerà (Fornovo di Taro, PR.), studiata per la prima volta da A. Alietti (1956);
 prestando particolare cura al loro comportamento al riscaldamento.

Alietti A. (1956), per la saponite del M. Prinzerà, fornisce gli spettri a raggi X del materiale naturale e glicerato ed il comportamento al riscaldamento fino a 650°. L'A. riporta le curve D.T.A. Il minerale risulta associato a serpentino per cui non è possibile avere dati cristallografici.

Sarà opportuno ricordare i principali lavori su saponiti naturali e sintetiche.

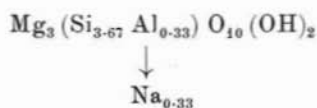
Schmidt E. R. (1953) studia una saponite in una serpentina amiantifera presso Krugersdorp (Transvaal) e nota che a 450° il minerale si contrae a 9,5 Å, ma ancora è in grado di reidratarsi: solo a 780° diventa stabile il reticolo tipo talco.

Midgley H. e Gross K. A. (1956), si occupano di una saponite rinvenuta in vene in uno gneiss (Lizard, Cornovaglia) e trovano che a 550° la reidratazione è molto lenta, mentre a 650° il reticolo si contrae definitivamente a 9,7 Å. Il reticolo tipo talco si distrugge nell'intervallo di temperatura 750°-900°.

Ames L. L. e Sand L. B. (1958) da studi su sistemi di sintesi idrotermale di smectiti, stabiliscono che la stabilità dei minerali dipende da:

- a) tipo di sostituzione reticolare;
- b) natura degli ioni scambiabili.

a) La temperatura di stabilità è massima quando nel reticolo si verificano le maggiori sostituzioni in posizione tetraedrica e ottaedrica: ciò provoca un eccesso di cariche negative e quindi un massimo di capacità di scambio. Gli AA. forniscono l'esempio di un minerale a composizione



con un massimo di stabilità idrotermale a 750°. Diminuendo il numero di ioni Al in posizione tetraedrica, si ottiene la progressiva diminuzione della temperatura di stabilità idrotermale: al limite, per un composto di solo Si, la temperatura di stabilità scende a 255°.

b) la massima temperatura di stabilità idrotermale è stata osservata quando in posizione di scambio si trovano ioni alcalini (Na^+).

Tutto ciò viene confermato da J. T. Iiyama e R. Roy (1963) i quali hanno sintetizzato una saponite fortemente alluminifera stabile al disopra degli 850°.

Russel e Farmer (1964) hanno interpretato, attraverso spettri di assorbimento all'infrarosso, la posizione dell'acqua e il meccanismo di idratazione e disidratazione delle montmorilloniti comprese quelle triot-taedriche. Gli AA. distinguono un'acqua situata al di fuori della sfera di coordinazione dei cationi scambiabili, facilmente allontanabile dal reticolo, da un'acqua più saldamente legata, probabilmente con un legame H^+ , al catione scambiabile. Dai dati ottenuti gli AA. notano che Li-, K-, e Na-saponiti si reidratano completamente a tutte le temperature al disotto della temperatura di deossidrilazione di 800°-900°. La disidratazione di NH_4 -, Ca-, Mg-saponiti diventa irreversibile dopo riscaldamento sui 600°-700°, e lo spettro che si ottiene è identico a quello del materiale disidratato reversibilmente a 200°-300°.

Circa il comportamento delle saponiti alla disidratazione è interessante notare l'andamento delle curve D.T.A. del minerale. A volte le curve sono caratterizzate, ad alta temperatura, da un minimo a 600° seguito da altri meno pronunciati e da un ultimo picco più evidente sugli 800° (Midgley, 1956; Weiss, Koch and Hofman, 1955). Alcuni Autori (Cole and Hosking, 1957) ritengono che il minimo a 600° sia da attribuire alla presenza di foglietti brucitici nell'edificio cristallino della saponite. Secondo Mackenzie (1956) la curva tipica di una saponite è quella che, oltre al minimo iniziale sui 150°, seguito a volte da un altro meno marcato sui 200°, presenta un unico picco a circa 800° dovuto alla deossidrilazione e alla probabile contemporanea cristallizzazione dell'enstatite. Fra gli esempi di minerali che forniscono questo tipo di andamento, si possono ricordare, oltre le già citate saponiti di Krugersdorp (Schmidt, 1953) e di Alt Ribhein (Mackenzie, 1956), quella dell'Isola di Rhum (Baal, 1964).

Metodi di studio.

Le tre saponiti studiate non si trovano allo stato puro. La saponite N. 1 risulta associata a talco; la saponite N. 2 a talco e serpentino; la saponite N. 3 a serpentino. I minerali non sono isolabili. Su tutti i campioni sono state eseguite ricerche roentgenografiche, termidifferenziali e di scambio ionico; è stato inoltre studiato il comportamento alla disidratazione. E' stata definita la composizione chimica della saponite del campione N. 1 in quanto, ai raggi X, è stato possibile eseguire una stima semi-quantitativa del talco associato.

Ricerche roentgenografiche a temperatura ambiente.

Questo tipo di ricerche, su polvere e aggregato orientato, è stata eseguita sia con camere Philips da 114,6 mm di $\varnothing$ e radiazioni CoK_α , che per via diffrattometrica con diffrattometro Philips e radiazioni CuK_α .

Saponite N. 1) - Si riscontrano tutte le interferenze caratteristiche del minerale e lo spettro rispecchia abbastanza fedelmente quello ottenuto da P. F. Kerr (1937), da E. R. Schmidt e H. Heystek (1953) e da Altri. Il minerale è caratterizzato da un riflesso (001) a 15 Å che espande a 18 Å dopo trattamento con glicerina. Accanto alle interferenze tipiche della saponite compaiono, molto deboli, quelle del talco. Si è posta particolare cura nel ricercare la posizione del riflesso (060) della saponite, onde risalire ai valori di b_0 e a_0 (tab. I). L'interferenza è molto nitida e ben misurabile e dato che i riflessi a 9,4 Å e 3,12 Å del talco, anche negli spettri di aggregato orientato, sono molto deboli, è da presumere che l'effetto di una eventuale sovrapposizione del riflesso (060) del talco sia trascurabile.

Dalle misure quantitative di intensità dei riflessi (002) del talco, per via diffrattometrica si è pure stimata la percentuale di questo minerale associato alla saponite che risulta del $15 \pm 2\%$.

Nel campione N. 2 serpentino e talco sono presenti in scarsa quantità e quindi i riflessi della saponite, sia su materiale naturale che glicerato, sono ben visibili.

Nel campione N. 3 la saponite risulta associata a una notevole percentuale di serpentino, come ha messo in evidenza anche A. Alietti (1956).

La posizione del riflesso (060), che per i campioni N. 2 e N. 3 è ben nitida, è stata accuratamente misurata per risalire ai valori di b_0 e a_0 (tab. I). Tuttavia, dato che talco e serpentino, presenti in quantità

TABELLA I. — *Parametri delle saponiti studiate.*

	SAPONITE N. 1 (Frassinoro)	SAPONITE N. 2 (Fanano)	SAPONITE N. 3 (M. Prinzerà)
$b_0(*)$	9,225	9,216	9,198
$a_0(**)$	5,326	5,321	5,311

(*) dedotto dalla posizione del riflesso (060).

(**) $a_0 = b_0/\sqrt{3}$ (Brown, 1961, pp. 29).

molto maggiore che nel campione N. 1, danno una interferenza più o meno nella stessa posizione, non si può escludere del tutto un eventuale errore nella determinazione dei due parametri.

Comportamento al riscaldamento.

Una prima serie di esperienze è stata eseguita per via diffrattometrica con l'impianto C.G.E. dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna utilizzando l'accessorio M.R.C. con le tecniche descritte da Bocchi e Morandi (1969). Sono stati esaminati i campioni N. 1 e N. 2 nei quali ai raggi X i riflessi della saponite sono particolarmente evidenti. E' stato possibile, così, seguire il comportamento del riflesso (001) alla disidratazione sotto vuoto ed a varie temperature, e studiare il processo della reidratazione ottenuta pressoché istantaneamente immettendo aria ad umidità ambientale sul campione raffreddato (Tab. II, Fig. 1, 2).

Il comportamento dei due minerali è diverso.

Per la saponite N. 1, la disidratazione inizia già a temperatura ambiente sotto vuoto. Lo spostamento del riflesso (001) continua progressivamente fino a 300°, alla quale temperatura raggiunge la posi-

TABELLA II. — *Comportamento del riflesso (001).*

SAPONITE N. 1 (Frassinoro)

Temperatura	dÅ (001) durante il riscaldamento	dÅ (001) dopo reidra- tazione (*)	Tempe- ratura	dÅ (001) durante il riscaldamento	dÅ (001) dopo reidra- tazione (*)
20°		15	220°	10.2	15
20°(in vuoto)		12.6	250°	10.0	15
80°	11.8	15	300°	9.9	15
140°	11.5	15	400°	9.7	9.7

SAPONITE N. 2 (Fanano)

Temperatura	dÅ (001) durante il riscaldamento	dÅ (001) dopo reidra- tazione (*)	Tempe- ratura	dÅ (001) durante il riscaldamento	dÅ (001) dopo reidra- tazione (*)
20°		14.8	300°	9.9	14.8
20°(in vuoto)		14.8	400°	9.8	14.8
35°	14.0	14.8	500°	9.8	14.8
50°	12.0	14.8	600°	9.7	14.8
80°	11.5	14.8	650°	9.6	14.8
100°	10.4	14.8	750°	9.6	14.8
200°	9.9	14.8	800°	9.5	14.8

(*) La reidratazione veniva effettuata in condizione di umidità ambientale.

zione tipica delle saponiti anidre, ma è ancora in grado di ritornare a 15 Å per reidratazione praticamente istantanea. Per ulteriori aumenti di temperatura, il minerale non è più in grado di reidratarsi in condizione di umidità ambientale.

Per la saponite N. 2, la disidratazione inizia sui 30° e fino ad 800° il minerale mantiene la capacità di reidratarsi in condizione di umidità ambientale.

Una seconda serie di esperienze consisteva nel riscaldare i tre campioni a varie temperature per 17 ore, partendo da 400°: la reidratazione successiva veniva provocata per immersione del materiale in acqua.

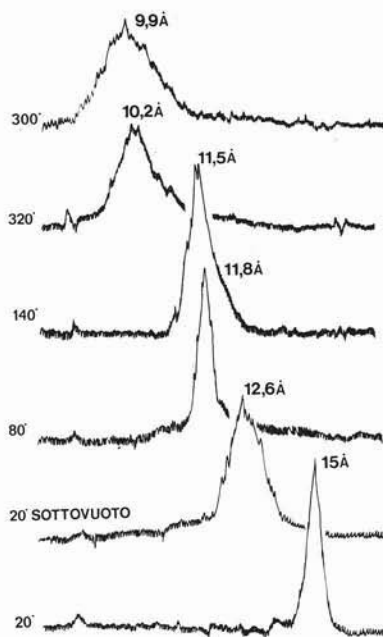


Fig. 1. — Saponite n. 1 - Comportamento del riflesso (001) durante la disidratazione. (Impianto C.G.E. con accessorio riscaldante M.R.C.).

Le riprese diffrattometriche sono state eseguite con l'impianto Philips dell'Istituto di Mineralogia di Modena in condizione di umidità ambientale.

Anche in questo caso i campioni non si comportano nello stesso modo (Tab. III, Fig. 3).

La saponite N. 1, nell'intervallo di temperatura 400°-750°, mostra una progressiva contrazione del reticolo da 9,7 Å a 9,4 Å. Questa disidratazione, stabile in condizione di umidità ambientale, diventa reversibile se il minerale viene messo a contatto con acqua: il riflesso (001), infatti, ritorna a 15 Å e si sposta regolarmente a 18 Å per glicerazione; a 800° si ha la distruzione del minerale.

La saponite N. 2 si rivela la più resistente al riscaldamento: si nota la grande avidità nell'assumere acqua che già aveva mostrato nell'esperienza precedente. Il minerale, infatti, riportato a tempera-

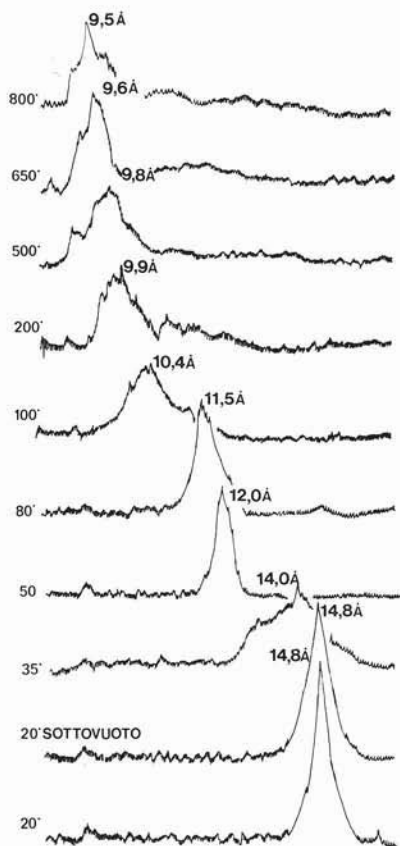


Fig. 2. — Saponite n. 2 - Comportamento del riflesso (001) durante la disidratazione. (Impianto C.G.E. con accessorio riscaldante M.R.C.).

tura ambiente dopo riscaldamento fino a 750°, sembra non contrarsi perchè presenta l'interferenza (001) a 14,8 Å e solo dopo riscaldamento a 800° si sposta a 12,6 Å pur essendo ancora in grado di reagire alla reidratazione e glicerazione.

La saponite N. 3, dopo riscaldamento fino a 700°, non presenta il riflesso (001) per evidente disordine reticolare. Il minerale però riordina il suo reticolo per reidratazione e glicerazione dando nitidi riflessi anche dopo riscaldamento a 500°.

Per controllare fino a che punto la diversità di comportamento fosse imputabile alla natura degli ioni scambiabili, questa stessa serie di esperienze è stata ripetuta sui tre materiali saturati con Na⁺ (Tab. III, Fig. 3).

TABELLA III. — *Comportamento del riflesso (001).*

	SAPONITE N. 1 (Frassinoro)			SAPONITE N. 2 (Fanano)			SAPONITE N. 3 (M. Prinzerà)		
	dA (001) disidratato	dA (001) reidratato	dA (001) glicerato	dA (001) disidratato	dA (001) reidratato	dA (001) glicerato	dA (001) disidratato	dA (001) reidratato	dA (001) glicerato
400°	9,7	15,0	18,0	14,8	14,8	18,0	—	14,7	17,8
500°	9,6	15,0	18,0	14,8	14,8	18,0	—	14,7	17,8
600°	9,55	15,0	18,0	14,8	14,8	18,0	—	—	—
700°	9,50	15,0	18,0	14,8	14,8	18,0	9,4	9,4	9,4
750°	9,45	15,0	18,0	14,8	14,8	18,0	—	—	—
800°	—	—	—	12,6	14,8	18,0	—	—	—
850°	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	Na-SAPONITE N. 1			Na-SAPONITE N. 2			Na-SAPONITE N. 3		
	dA (001) disidratato	dA (001) reidratato	dA (001) glicerato	dA (001) disidratato	dA (001) reidratato	dA (001) glicerato	dA (001) disidratato	dA (001) reidratato	dA (001) glicerato
500°	12,1	12,1	18,0	12,1	12,1	17,5	—	12,3	18,0
600°	12,1	14,2	18,0	12,1	14,2	17,5	—	14,6	18,0
700°	12,1	14,2	18,0	12,1	14,2	17,5	—	14,6	18,0
800°	14,2	14,2	18,0	12,4	14,2	17,5	—	—	—
850°	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Il materiale veniva esaminato in condizione di umidità ambientale.

La reidratazione veniva effettuata per immersione del materiale in acqua.

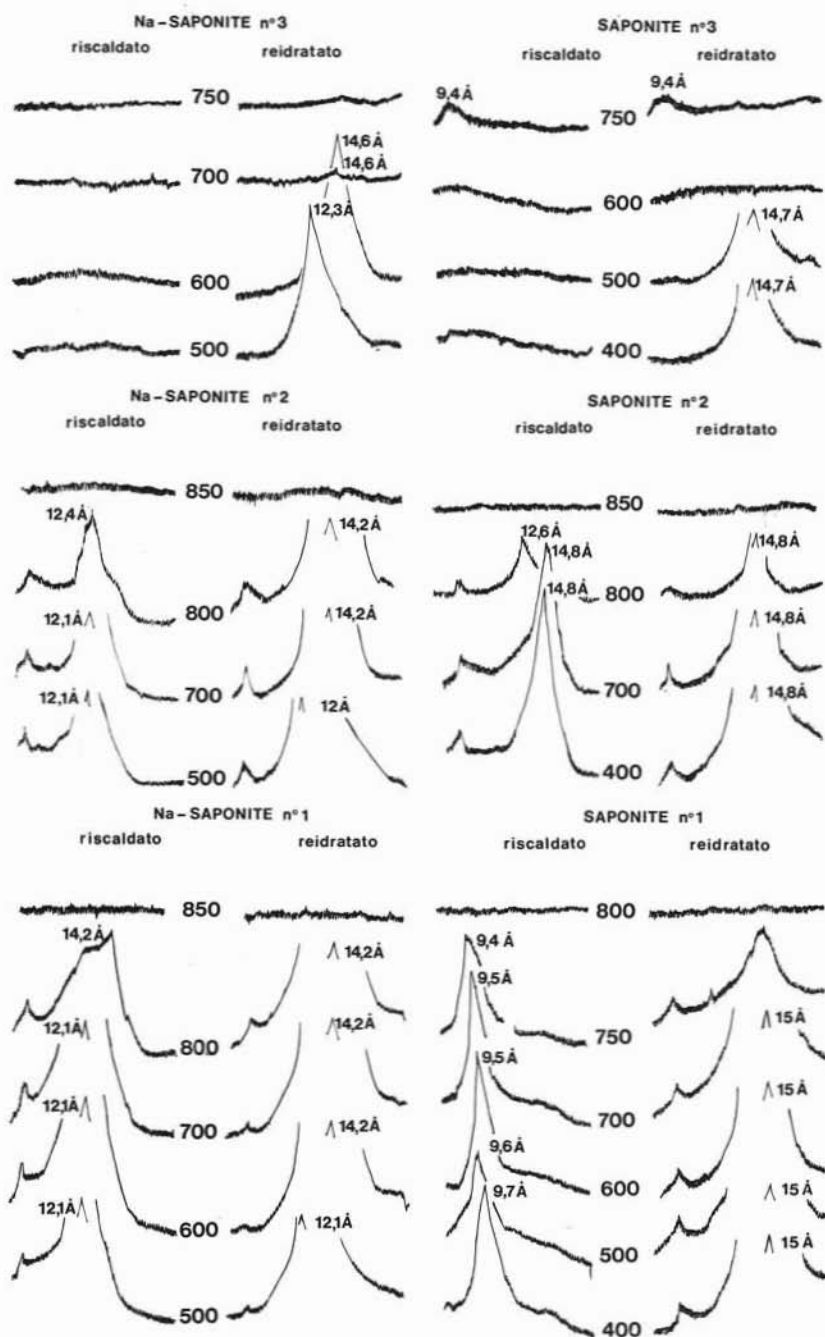


Fig. 3. — Saponiti Na-trattate e naturali. - Comportamento del riflesso (001) al riscaldamento e alla successiva reidratazione ottenuta per immersione in acqua. (Diffrattometro Philips, radiazione Cu K α).

Effettivamente il comportamento del riflesso (001) porta a constatare una notevole omogeneità. Tutti e tre i minerali diventano più resistenti al riscaldamento.

Nelle reidratazioni, dopo riscaldamento a 500°, i minerali mantengono il riflesso sui 12 Å, tipico delle Na-montmorilloniti che assumono un solo strato di acqua, mentre dopo riscaldamento a 600° e oltre, il riflesso (001) passa a 14,2 Å-14,5 Å: ciò significa che dopo riscaldamento a temperatura elevata, il Na⁺ dell'interstrato è in grado di richiamare e coordinare due strati di acqua anzichè uno.

TABELLA IV. — *Formule ioniche di saponiti.*

	Saponite N. 1 Frassinoro	Krugerdsorp Transvaal (Schmidt) 1953	Lizard Cornvaal (Midley- Gross) 1956	Alt-Ribhein (Mackenzie) 1956	Saponite sintetica Iiyama-Roy
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Mg	2,80	2,98	2,91	2,91	2,70
Fe ²⁺	0,20	—	0,05	—	—
Mn	—	—	—	0,005	—
Al	—	—	0,05	0,02	0,30
Fe ³⁺	—	0,01	—	0,04	—
Ti	0,005	0,01	—	—	—
Si	3,50	3,62	3,38	3,50	3,15
Al	0,40	0,36	0,52	0,50	0,85
Fe ²⁺	0,10	0,02	0,10	—	—
O	10	10	10	10	10
OH	2	2	2	2	2
Ca	0,19	—	0,05	—	—
Mg	0,04	0,18	0,24	—	—
Na	0,02	—	—	—	0,55
Deficit di carica	0,470	0,350	0,550	0,490	0,550
Limite mas- simo di sta- bilità	750°	780°	650°	—	800°

Ricerche chimiche.

L'analisi chimica è stata eseguita unicamente sulla saponite N. 1: la più pura delle tre. Dato che non è stato possibile eliminare la percentuale di talco associato, si è provveduto a detrarlo dai dati analitici al fine di risalire alla formula chimica del minerale puro. In Tab. IV i dati ottenuti vengono confrontati con quelli relativi ad altre saponiti note dalla letteratura. In Tab. V vengono riportati i dati relativi al potere di scambio e alle percentuali degli ioni scambiabili delle tre saponiti esaminate.

TABELLA V. — *Basi di scambio delle saponiti studiate.*

Ioni scambiabili	SAPONITE N. 1 (Frassinoro)	SAPONITE N. 2 (Fanano)	SAPONITE N. 3 (M. Prinzer)
	m. equiv./100 gr.	m. equiv./100 gr.	m. equiv./100 gr.
Ca	75	27	16
Mg	16	10	29
Na	4	36	—
	95	73	45
Deter. diretta	90	70	40

Dall'esame della Tab. IV si nota la buona concordanza fra la formula ionica della saponite di Frassinoro con altre portate a confronto. Si nota una variabilità del deficit di cariche e, dei cinque valori riportati, quello relativo alla saponite di Krugersdorp (Schmidt, 1953), con 0,35, si avvicina di più al valore ottimale (0,33) stabilito da Ross e Hendricks (1945). Si hanno pochi dati a disposizione, tuttavia si può notare che più ci si scosta da questo valore, più diminuisce la resistenza del minerale al riscaldamento. Si deve però tener presente che la natura degli ioni in posizione di scambio ha un ruolo importante, come già si è visto anche nella presentazione dei precedenti dati sperimentali. Ciò spiegherebbe il comportamento della Na-saponite sintetica (col. 5) la quale, pur allontanandosi di molto dall'optimum del deficit di cariche, ha una elevata stabilità al riscaldamento.

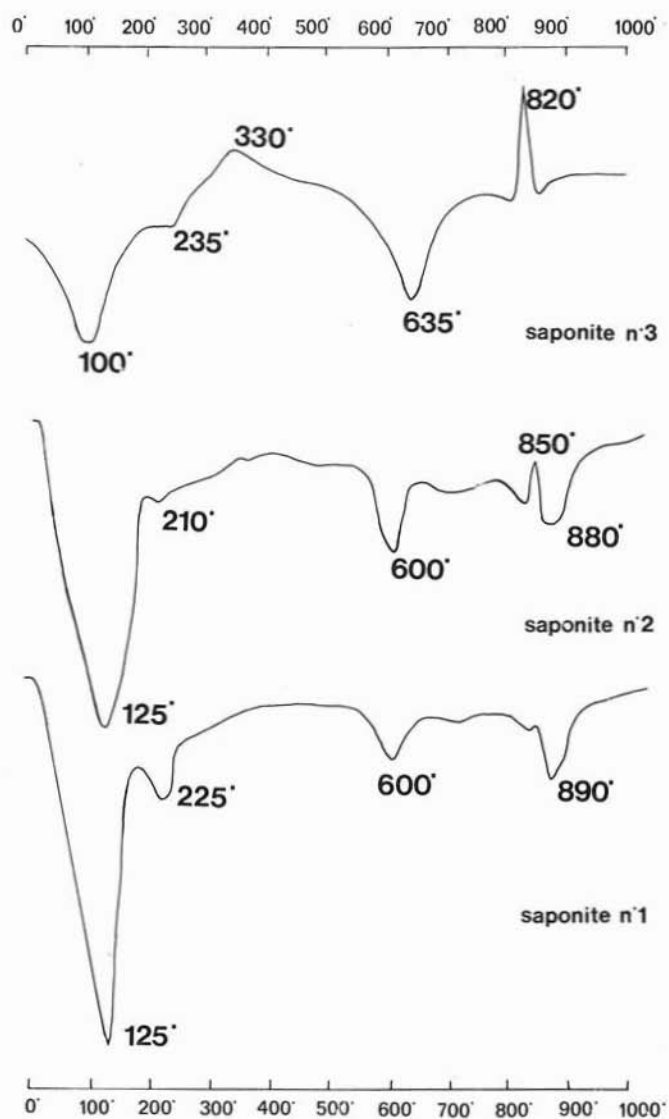


Fig. 4. — Curve D.T.A. delle saponiti studiate.

Per quanto riguarda i valori riportati in Tab. V, c'è da tener presente che per la saponite N. 1 i dati corrispondono al valore di scambio effettivo del minerale essendo stato possibile tener conto, nel calcolo, della percentuale del minerale inerte (talco); negli altri due casi, il basso valore ottenuto è dovuto alla presenza di minerali inerti associati; è tuttavia interessante notare il tipo e il rapporto degli ioni interessati allo scambio.

Analisi termodifferenziali.

Le curve D.T.A. (Fig. 4) sono state eseguite con impianto B.D.L. dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna su tutti e tre i campioni.

Nella curva relativa alla saponite N. 1 il talco associato non interferisce in quanto il minimo di deossidrilazione di questo minerale cade sempre oltre i 900°. La curva è molto movimentata: oltre i due minimi iniziali a 125° e 225°, presenta un minimo a 600° seguito da altri di modesta intensità sino al minimo finale, più profondo, a 890°. La curva è molto simile a quella della saponite di Lizard (Cornovaglia).

E' già stata discussa l'interpretazione del minimo a 600° attribuito a una interlaminazione della saponite con foglietti brucitici. Questi ultimi, infatti, sarebbero responsabili del minimo a 600°. Tuttavia, dalle presenti ricerche, non è mai sorto il sospetto che si fosse in presenza di un minerale a strati misti saponite-clorite. Si è più propensi a ritenere che il minimo a 600°, come quelli successivi, siano da collegare alla progressiva contrazione del reticolo del minerale. Infatti, proprio fra i 400 e 600°, si manifesta, lungo l'asse *c*, la prima importante contrazione del reticolo che passa da 9,7 Å a 9,5 Å.

La curva D.T.A. della saponite N. 2 non ha un minimo nitido sui 200°, essendo parzialmente sodica: presenta invece il minimo sui 600°; tale minimo è assente nella saponite N. 3, per quanto, in questo caso, la curva della saponite è mascherata da quella relativa al serpentino.

Conclusioni.

Le tre saponiti studiate si mostrano particolarmente sensibili alla disidratazione. I processi di disidratazione possono avvenire anche per semplice permanenza nel vuoto *c*, in tutti i casi, dopo riscaldamento

a temperatura di poco superiore a quella ambiente. Sempre, per i minerali studiati, i fenomeni di reidratazione avvengono istantaneamente per semplice contatto con l'umidità ambientale anche dopo riscaldamento a temperature piuttosto elevate. Ciò era già stato messo in evidenza anche da Bocchi e Morandi (1969) per alcuni minerali a strati misti dove la saponite rappresentava uno dei costituenti, e ciò risulta pure da uno studio degli stessi autori, per una saponite di Rossena da loro esaminata e i cui risultati sono in corso di stampa (comunicazione personale).

A temperatura superiore ai 400°, i reticoli dei minerali si disidratano progressivamente tendendo a un reticolo contratto con una distanza basale che è dello stesso ordine di quella del talco. Tuttavia in due, su tre campioni esaminati, il reticolo contratto così formatosi, è in grado di riespandere regolarmente, fino alla temperatura di distruzione totale del reticolo (750°-850°).

E' possibile che si formi sempre una fase stabile non più espandibile: se questo accade, avviene in un intervallo di temperatura molto ristretto (poche decine di gradi).

Si è visto che gli ioni situati in posizione di scambio sono prevalentemente Ca o Na e che, quando il Na^+ è nel reticolo, o lo si introduce per sostituzione, aumenta la resistenza del minerale al riscaldamento.

E' particolarmente interessante segnalare che le Na-saponiti dopo riscaldamento a temperatura elevata (oltre i 500°), coordinano due strati di acqua anzichè uno solo. Ciò può essere dovuto al fatto che il disordine reticolare aumenta la capacità coordinativa del Na^+ .

Ringraziamenti.

Ringrazio sentitamente il prof. P. Gallitelli, direttore dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Bologna, per l'autorizzazione all'uso di apparecchiature installate nell'Istituto di Mineralogia da lui diretto.

Ringrazio inoltre il dr. N. Morandi e G. Bocchi per l'esecuzione di diffrattogrammi e curve D.T.A.

Esprimo la mia profonda gratitudine al prof. A. Alietti per il prezioso aiuto e costante interessamento durante l'esecuzione del presente lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- ALIETTI A. - *Su di un minerale di tipo montmorillonitico fra i prodotti di disfacimento di una serpentina*. Rend. Sc. Min. Ital., 1956, XII.
- AMES L. L. and SAND L. B. - *Factors effecting maximum hidrothermal stability in montmorillonites*. Amer. Min. 1958, 43, 641.
- BAAL D. F. - *Saponite and lizardite on the island of Rhum*. Clay Min. Bull., 1964, 5, 434.
- BOCOHI G. e MORANDI N. - *Sul comportamento alla disidratazione e alla reidratazione di alcuni minerali argillosi a strati misti*. Min. et Petrogr. Acta, 1969, 15, 55.
- BROWN G. - *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. 1961, 29.
- CAHON P. F. - *Saponite Near Milford, Utah*. Amer. Min. 1954, 39, 222-230.
- COLE W. F. and HOSKING J. S. - *The Differential Thermal Investigation of Clays*. (R. C. MacKenzie, editor). Min. Soc., London, 1957, X, 248.
- KERR P. F. - *Attapulgis Clay*. Amer. Min. 1937, 22, 534-570.
- IYAMA J. T. and ROY R. - *Unusually stable saponite in the sistem $\text{Na}_2\text{O-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Clay Min. Bull. 1963, 5, 29.
- MACKENZIE R. C. - *Saponite from Alt Ribhein, Fiskavaig Bay, Skie*. Min. Mag. 1956, 31, 672.
- MIDGLEY H. G. and GROSS K. A. - *Thermal reactions of smectites*. Clay Min. Bull. 1956, 3, 79-90.
- ROSS G. S. and HENDRICKS B. - *Mineral of the montmorillonite group*. U. S. Department of the Interior, Professional Paper 205 B 1945, 23-79.
- RUSSEL J. D. and FARMER U. S. - *Infra-red spectroscopic study of the dehydration of montmorillonite and saponite*. Clay Min. Bull. 1964, 5, 443.
- SCHMIDT E. R. and HEYSTEK H. - *A saponite from Krugersdorp district, Transvaal*. Min. Mag. 1953, 30, 201-210.
- WEIS A., KOCK G. and HOFMAN U. - *Ber. deut. Keram. Gesell.*, 1955, 32, 12.