

ANDREA ALIETTI*, MARIA FRANCA BRIGATTI*, LUCIANO POPPI**

IL COMPORTAMENTO TERMODIFFERENZIALE E TERMOPONDERALE DEI MINERALI DEL GRUPPO DELL'HEULANDITE***

RIASSUNTO. — È stato studiato il comportamento DTA, TG, DTG dei minerali della famiglia dell'heulandite, naturali e variamente scambiati. I risultati ottenuti sui minerali naturali confermano la validità della suddivisione della famiglia in tre gruppi. I minerali del gruppo 1 (heulanditi «sensu strictu») sono caratterizzati da due perdite distinte di H_2O a 130° C e 330° C circa; le heulanditi del gruppo 3 (clinoptiloliti) presentano un minimo abbastanza marcato sui 130° C che continua con uno stacco quasi inavvertibile in un secondo minimo poco profondo ed esteso fin verso i 400° C; le heulanditi del gruppo 2 presentano caratteristiche intermedie tra quelle dei due precedenti gruppi: un minimo molto allargato sui 160° C seguito da un secondo minimo poco pronunciato sui 330° C.

I minerali sottoposti a scambio ionico, assumono il comportamento delle heulanditi se trattati con Ca, delle clinoptiloliti se trattati con K o Rb.

Si conclude che la cristallizzazione dei termini naturali in uno dei tre gruppi non avviene solo per effetto della natura degli ioni scambiabili, ma anche in funzione del rapporto Si/Al.

ABSTRACT. — The thermal behaviour (DTA, TG, DTG) of natural and cation exchanged minerals of the heulandite group has been investigated.

The results obtained on natural minerals support the existence of three sub-groups. The first (heulandites s.s.) with two distinct H_2O losses (130° C and 330° C); the third (clinoptilolites) with a marked effect at 130° C broadening in to a second effect, poorly marked, at about 400° C; the second (heulandites type 2) with an intermediate behaviour: a broad effect at 160° C associated with a small one at 330° C.

The Ca-exchanged minerals show the thermal behaviour of the heulandites s.s., the K- or Rb-exchanged ones that of the clinoptilolites.

The natural growth of the heulandite frameworks is a function of both the kind of exchangeable cations and of the Si/Al ratio.

In un precedente lavoro (ALIETTI et Al., 1974) è stato studiato il comportamento al riscaldamento dei minerali della famiglia dell'heulandite quando questi vengono trattati con Ca, K, Na, Rb. La conclusione è stata che i cationi con un basso potenziale ionico (Rb, K) non alterano le caratteristiche strutturali del reticolo che rimane invariato anche dopo riscaldamento, mentre i cationi ad alto potenziale ionico (Ca) provocano una contrazione reticolare che si manifesta tra i 250° C e

* Istituto di Mineralogia e Petrologia dell'Università di Modena.

** Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Bologna.

*** Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R. - Roma.

TABELLA 1

Elenco dei campioni

(i campioni n. 2, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19, 20, 21 sono stati utilizzati esclusivamente per l'esecuzione della Fig. 5)

1. Valle di Fassa (Italia)	n.1 di Alietti (1972)
2. Valle di Fassa (Italia)	n.2 di Alietti (1972)
3. Valle di Fassa (Italia)	n.3 di Alietti (1972)
4. Valle di Fassa (Italia)	n.4 di Alietti (1972)
5. Valle dei Zuccanti (Vicenza, Italia)	n.5 di Alietti (1972)
6. Valle di Fassa (Italia)	n.6 di Alietti (1972)
7. Valle dei Zuccanti (Vicenza, Italia)	n.7 di Alietti (1972)
8. Valle di Fassa (Italia)	n.8 di Alietti (1972)
9. Eastern Rhodopes (Bulgaria)	n.9 di Alietti (1972)
10. Kozakov Hill (Cecoslovacchia)	n.10 di Alietti (1972)
11. Agoura (California)	n.11 di Alietti (1972)
12. Albero Bassi (Vicenza, Italia)	n.12 di Alietti (1972)
13. Summit (N.J.)	n.13 di Alietti (1972)
14. Pierre Shale	n.14 di Alietti (1972)
15. Giebelbach (Svizzera)	n.15 di Alietti (1972)
16. Col Aut, Buffaure (Trento, Italia)	n.16 di Alietti (1972)
17. Masonade, Buffaure (Trento, Italia)	n.17 di Alietti (1972)
18. Isole Faroe	n.18 di Alietti (1972)
19. Shizuma (Giappone)	n.19 di Alietti (1972)
20. Hector (California)	n.20 di Alietti (1972)
21. Patagonia	n.21 di Alietti (1972)
23. Teigarhorn, Berufjord (Islanda)	n.23 di Alietti et al. (1974)
24. Hungry Valley (Nevada, USA)	n.24 di Alietti et al. (1974)
25. India (H.212, Museo di Mineralogia di Modena)	
26. Mezzavalle (Predazzo, Italia)	Alietti (1955)
27. Agoura (California)	Alberti (1975)
28. Alpe di Siusi (Bolzano, Italia)	Alberti (1975)

i 350° C. Un elevato rapporto Si/Al favorisce una maggiore resistenza del reticolo alla contrazione.

Come risulta dalle curve DTA note dalla letteratura (KOIZUMI e KIRIYAMA, 1953; MUMPTON, 1960; É. PÉCSI-DONÁTH, 1966; VAN REEUWIJK, 1974) la disidratazione per i due termini estremi accettati tradizionalmente dalla letteratura, heulandite e clinoptilolite, si manifesta in due modi distinti: l'heulandite con due perdite distinte a 150° C e 350° C e la clinoptilolite con un unico picco allargato fra i 100° C e i 250° C.

La suddivisione dei termini della famiglia proposta da BOLES (1972) e accolta da ALIETTI et Al. (1974) è la seguente:

Heulandite del gruppo 1

Heulandite del gruppo 2

Heulandite del gruppo 3

Le heulanditi del gruppo 1 sono le heulanditi «sensu strictu»: per riscaldamento la fase naturale A si trasforma nella B (heat collapsed phase) (ALIETTI, 1972; ALBERTI, 1973), fase che persiste a lungo anche dopo successivo raffreddamento. Questa trasformazione non avviene improvvisamente ma tramite una parziale disidratazione che è possibile identificare come una terza fase indicata con I (intermediate) (ALIETTI, 1972).

Le heulanditi del secondo gruppo presentano anch'esse entrambe le fasi B e/o I, per riscaldamento, sempre affiancate alla fase A. Le fasi B e/o I sono poco stabili a temperatura ambiente.

I minerali del gruppo 3 manterrebbero inalterata la fase A ad alta temperatura anche se è stata notata una modesta contrazione del reticolo per riscaldamento.

Dato che lo studio della disidratazione dei minerali della famiglia è noto solo attraverso i pochi esempi sopra ricordati, si è ritenuto utile studiare più completamente il comportamento DTA, TG, DTG su:

- 1) un notevole numero di campioni naturali (tab. 1) di cui sia nota la composizione (tab. 3);
- 2) su di un termine di ciascun gruppo della famiglia dell'heulandite variamente trattato (tab. 3).

Metodi di studio

Le curve DTA sono state eseguite con un impianto BDL ed una velocità di riscaldamento di 10° C al minuto fra la temperatura ambiente e 700° C. Le curve TG e DTG sono state eseguite con un impianto Du Pont; la velocità di riscaldamento è stata di 50° C al minuto, per meglio evidenziare l'effetto DTG, nell'intervallo temperatura ambiente - 900° C, in atmosfera inerte (azoto). I campioni sono stati esaminati dopo permanenza in ambiente ad umidità controllata (35 %) per 24 ore. Le modalità del trattamento per gli scambi sono quelle già descritte nel precedente lavoro e così pure le analisi chimiche (ALIETTI et Al., 1974).

Risultati

1) Minerali naturali

Le curve DTA dei campioni esaminati presentano tutte un minimo molto allargato fra 110° C e 180° C con apice sui 130° C - 140° C che è seguito da un secondo minimo sui 320° C molto intenso per i termini più calcici del gruppo 1 (nn. 25, 26, 23,

1, 5, 4, 17, 16); è praticamente assente nei termini del gruppo 2 (nn. 6, 3) nei quali si allarga ancor di più il minimo iniziale; non è più presente nei termini del gruppo 3 (clinoptiloliti, nn. 24, 28, 27): in questi ultimi è sempre più marcato lo slargamento del minimo iniziale (Figg. 1 *a*, *b*).

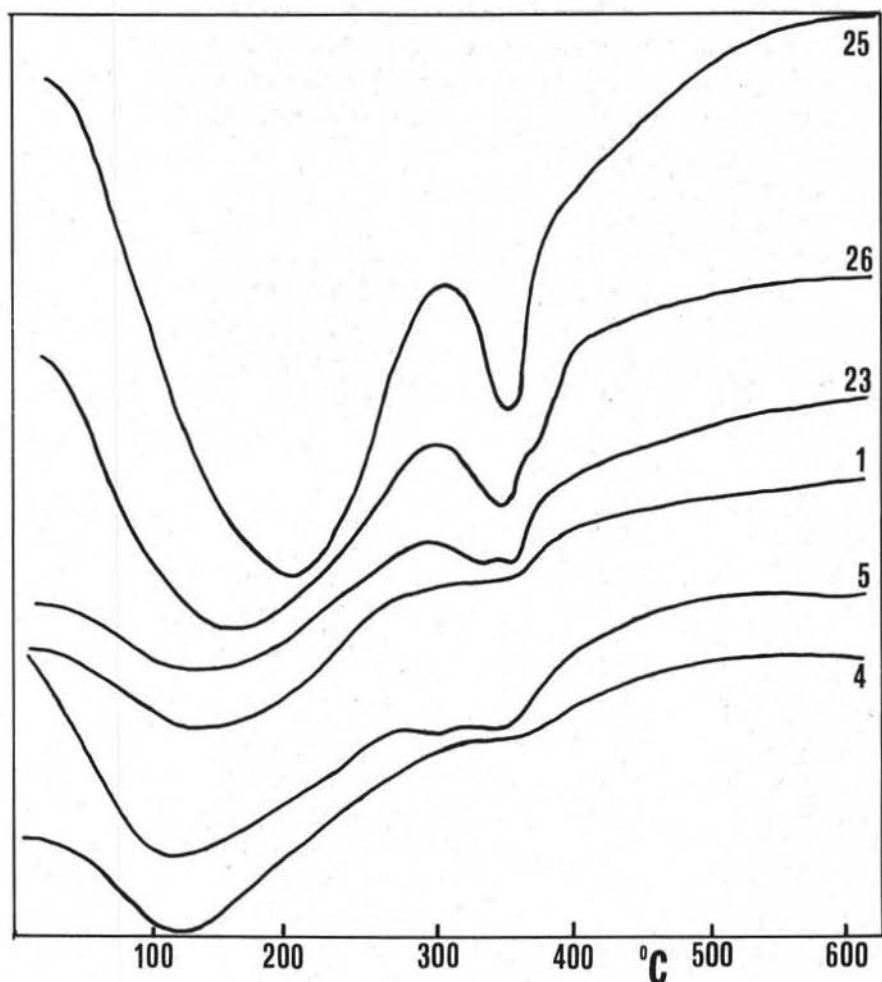


Fig. 1a) — Curve DTA dei campioni naturali.

Le curve TG (Figg. 2 *a*, *b*) ci permettono di definire la perdita totale di H_2O (tab. 2) che varia, per i minerali di tutti i gruppi fra il 14 % e il 17 %. Le curve DTG sono più significative delle corrispondenti curve DTA. Dall'esame delle figure 2 *a*, *b* è possibile constatare che i minerali del gruppo 1 danno due picchi distinti e molto intensi: sui 170° C quello iniziale, compreso tra i 330° C e 350° C il secondo. Nei termini del gruppo 2 il primo picco tende ad allargarsi sensibil-

mente mentre il secondo si riduce di intensità. Fra i minerali del gruppo 1, decisamente caratterizzati dai due picchi distinti ed intensi, e quelli del gruppo 2, vi è inserita la curva dell'heulandite n. 16 che, pur appartenendo al primo in base al suo comportamento al riscaldamento, ha un andamento intermedio fra

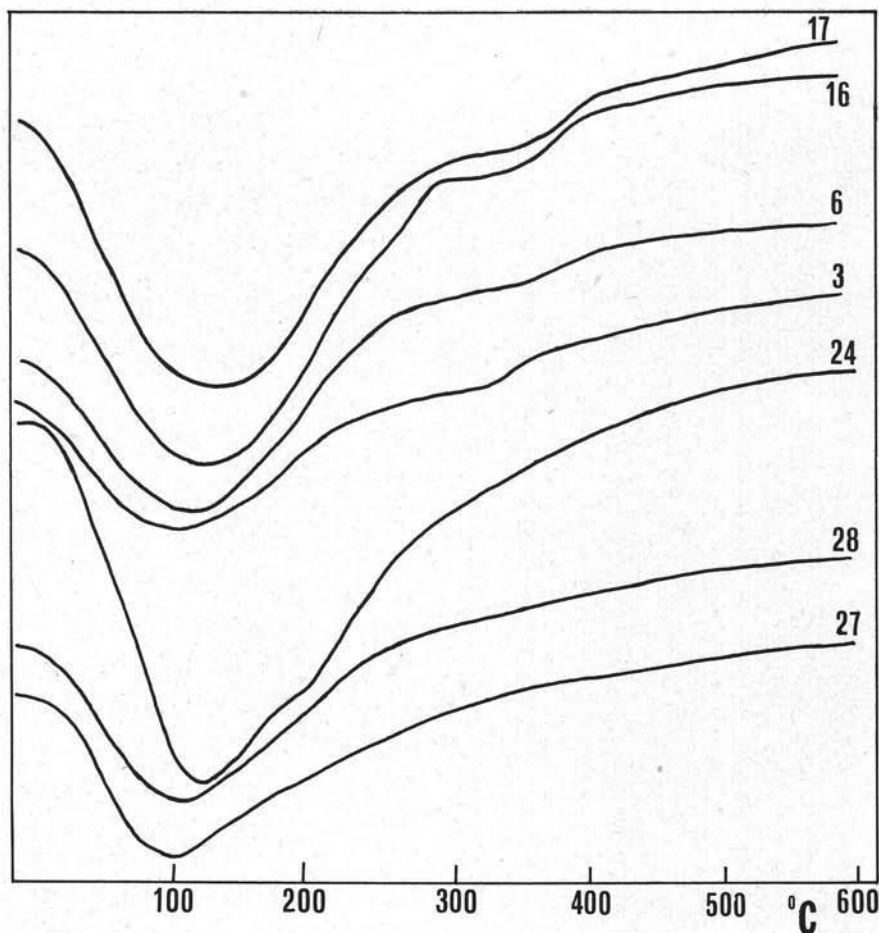


Fig. 1b) — Curve DTA dei campioni naturali.

quello dei due gruppi: ciò è giustificato dalla composizione chimica, anch'essa intermedia fra quella dei due gruppi. I minerali del gruppo 3 sono caratterizzati da un unico picco, compreso tra i 125° C e 180° C costituito dalla quasi completa sovrapposizione di due picchi: questo effetto è particolarmente evidente nel campione n. 24.

L'esame delle curve DTG rappresentano quindi un mezzo utile per la classificazione delle heulanditi nei tre gruppi nei quali la famiglia è stata suddivisa.

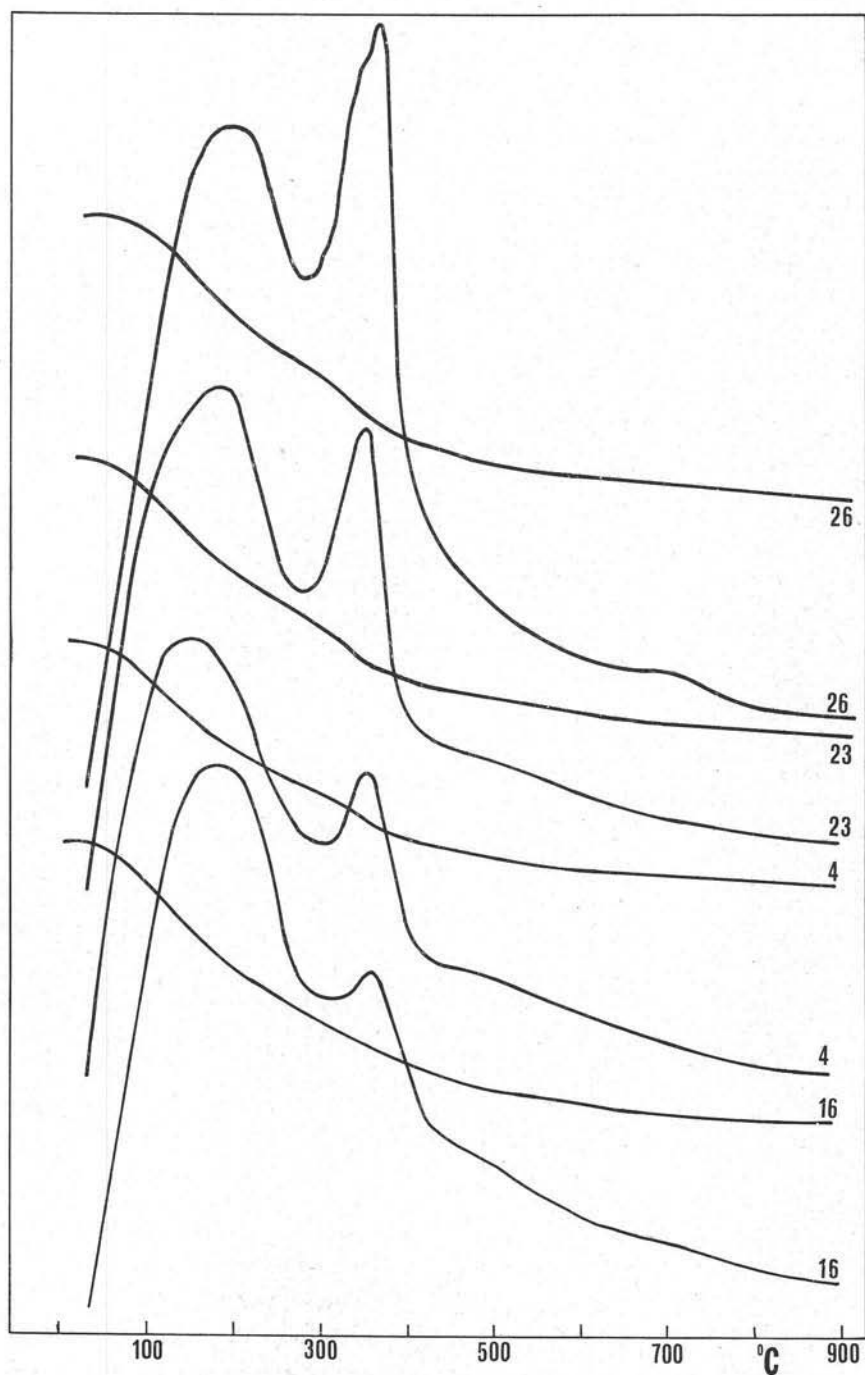


Fig. 2a) — Curve TG e DTG dei campioni naturali.

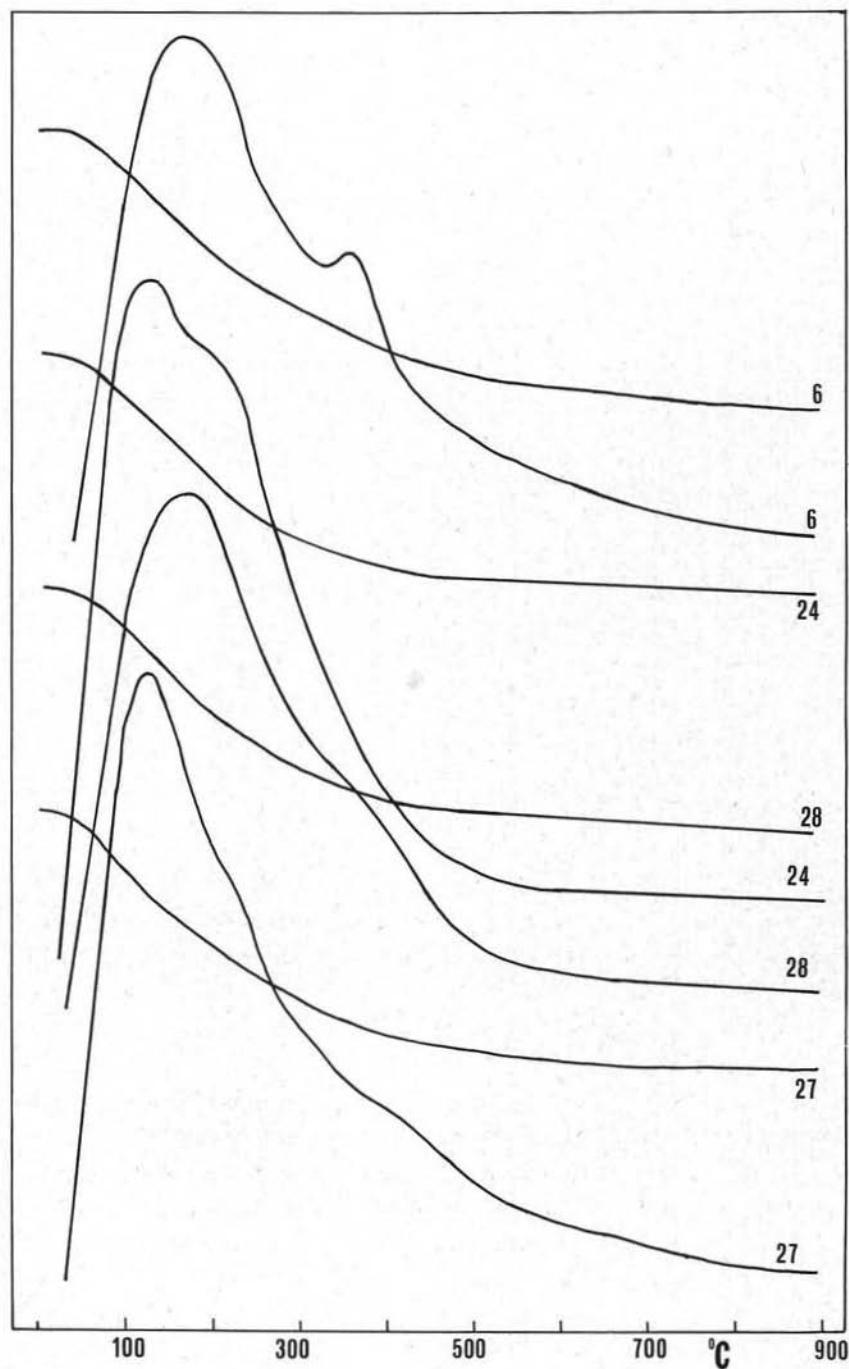


Fig. 2b) — Curve TG e DTG dei campioni naturali.

2) *Minerali scambiati*

Un termine di ciascun gruppo (campioni: 23, 6, 24) è stato reso monocationico (Ca, K, Na, Rb). Lo scambio come si può vedere dalla tabella 3 è avvenuto in modo soddisfacente. Oltre ai cationi che entrano comunemente nella composizione dei minerali in natura, è stato preso in considerazione il Rb perchè, come risulta dal lavoro di ALIETTI et Al. (1974), questo catione conferisce una stabilità al reticolo che è superiore a quella conferita dai cationi normalmente presenti e ciò a causa del suo basso potenziale ionico.

TABELLA 2

Percentuali di acqua dei campioni naturali e trattati

	H ₂ O%		H ₂ O%
25	15.75	6-Na	16.50
26	15.60	6-K	11.95
23	15.65	6-Rb	10.50
23-Na	16.00	6-Ca	15.90
23-K	11.65	3	15.05
23-Rb	9.95	24	14.00
23-Ca	16.40	24-Na	16.15
1	15.40	24-K	11.10
5	14.40	24-Rb	9.40
4	15.35	24-Ca	15.50
17	14.85	27	16.65
16	15.50	28	14.15
6	16.40		

Le curve DTA (Figg. 3 *a, b, c, d*) confermano in parte quanto già noto: i termini Ca-trattati presentano il secondo picco più o meno intenso; quelli Na-trattati presentano un primo minimo molto intenso che si fonde parzialmente con un secondo minimo che compare sui 200° C; i termini K- e Rb-trattati presentano il solo minimo iniziale.

Le curve TG ci permettono di ricavare i dati relativi alle perdite di H₂O (tab. 2). Dalla tabella risulta che i termini Ca- e Na-trattati presentano una perdita di H₂O compresa tra il 15 % e il 16 %, valori che corrispondono abbastanza bene con i valori riportati sui campioni naturali. Il Rb coordina un numero minore di molecole di H₂O e la perdita relativa si aggira sul 10 %. Il K-trattamento comporta una perdita intermedia compresa tra l'11 % e il 12 %. Le relative curve 'DTG chiariscono l'importanza della natura del catione introdotto nella dinamica della disidratazione dei minerali. Nei termini Ca-trattati (Fig. 4 *a*) è presente una doppia perdita a 130° C e 320° C, in quelli Na-trattati (Fig. 4 *b*) si evidenziano due successive perdite ravvicinate a 130° C e 200° C circa, nei K- e Rb-trattati (Figg. 4 *c* e 4 *d*)

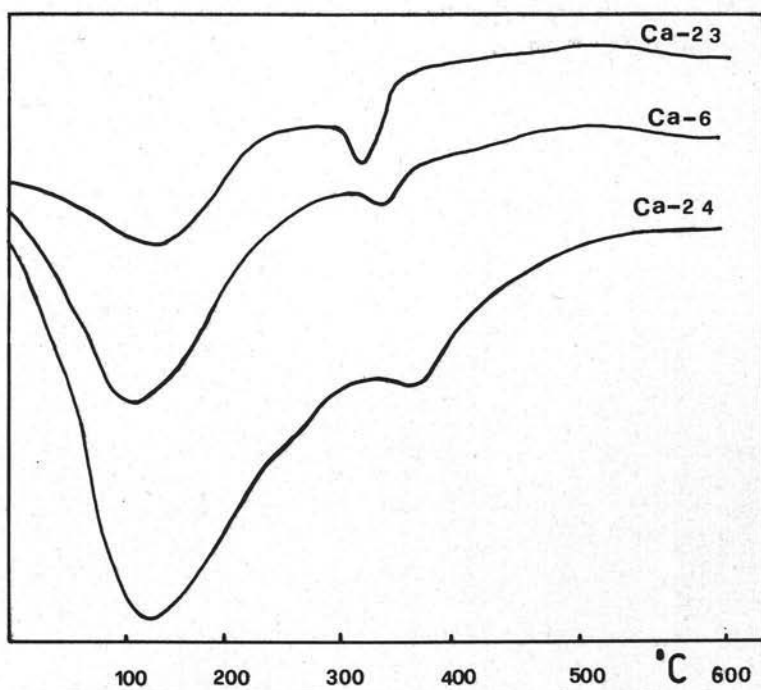


Fig. 3a) — Curve DTA dei campioni Ca trattati.

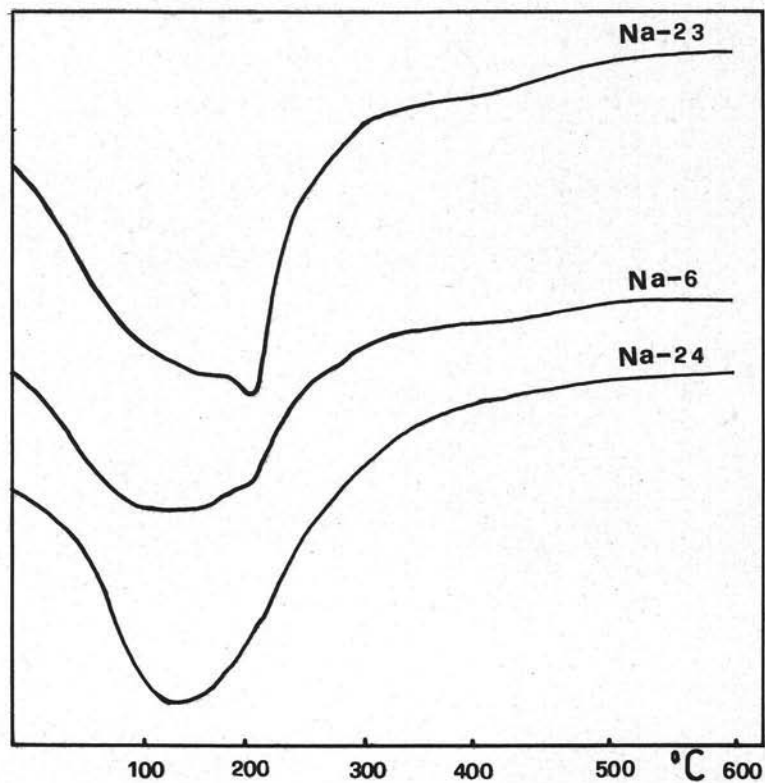


Fig. 3b) — Curve DTA dei campioni Na trattati.

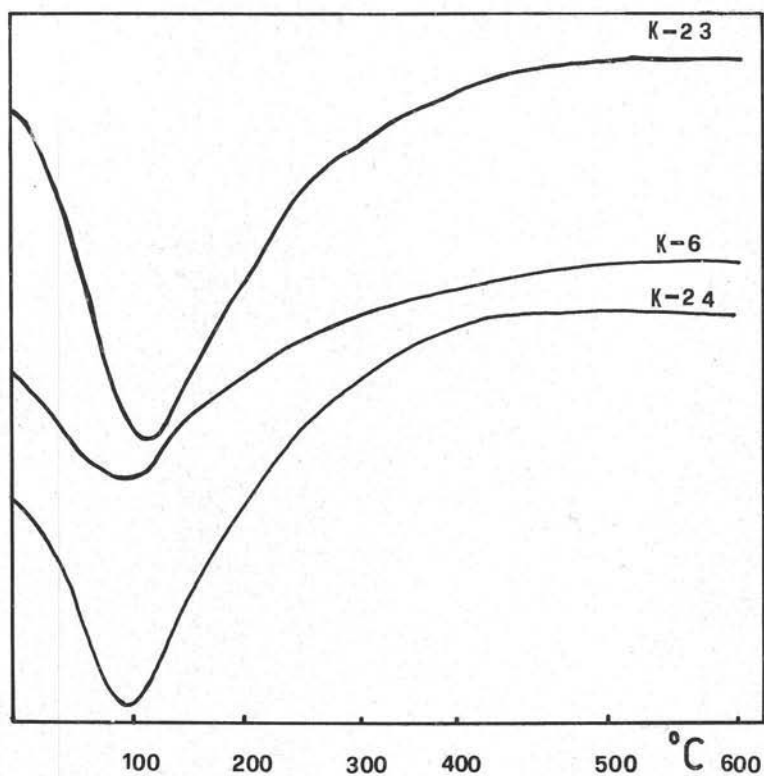


Fig. 3c) — Curve DTA dei campioni K trattati.

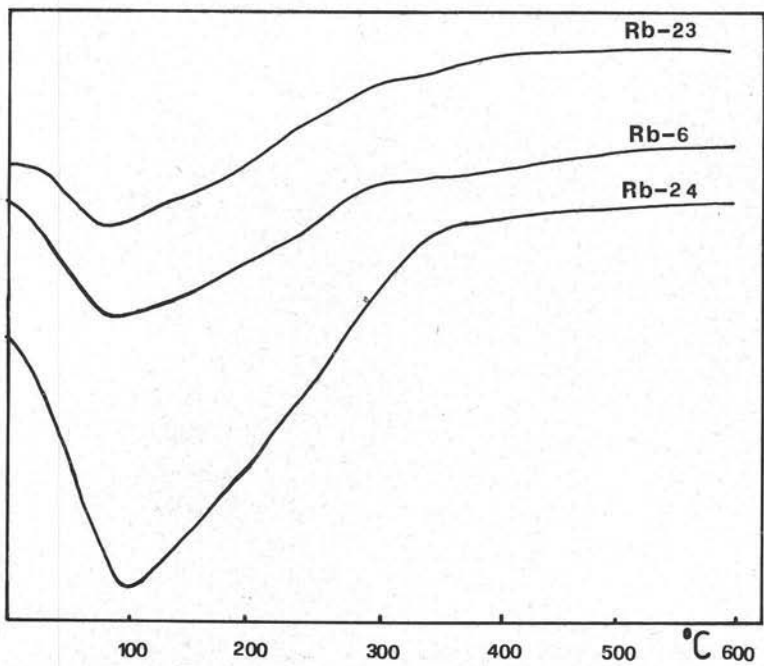


Fig. 3d) — Curve DTA dei campioni Rb trattati.

la perdita avviene in un intervallo molto ampio compreso tra la temperatura ambiente e i 400° C con un picco molto pronunciato sui 140° C.

Si è cercato di correlare le perdite di H₂O espresse in molecole, con il criterio di distribuzione dei minerali nei tre gruppi che caratterizzano la famiglia: i dati relativi sono riportati nella tabella n. 4. Il calcolo delle molecole di H₂O rimaste nel reticolo è stato eseguito alla fine di ciascuna perdita significativa identificata nelle curve DTG, con la fine di ogni picco (Figg. 2a e 2b).

TABELLA 3

Coefficienti atomici delle formule chimiche sulla base di 18 ossigeni

	Na	K	Rb	Mg	Ca	Sr	Ba	Fe	Al	Si
25	0.38	0.03	0.00	0.00	0.83	0.01	0.01	0.01	2.30	6.74
26	0.05	0.10	0.00	0.01	0.85	0.10	0.00	0.01	2.19	6.84
23	0.20	0.22	0.00	0.00	0.86	0.00	0.00	0.00	2.16	6.84
23-Na	2.04	0.07	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	2.15	6.83
23-K	0.02	2.07	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	2.16	6.85
23-Rb	0.01	0.00	2.08	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00	2.09	6.89
23-Ca	0.00	0.02	0.00	0.00	0.91	0.00	0.00	0.00	2.18	6.90
16	0.24	0.10	0.00	0.07	0.56	0.09	0.03	0.10	1.89	7.05
17	0.29	0.12	0.00	0.04	0.59	0.11	0.03	0.08	1.90	7.03
4	0.18	0.21	0.00	0.17	0.78	0.01	0.01	0.18	1.86	6.89
5	0.01	0.25	0.00	0.34	0.60	0.01	0.01	0.08	1.87	6.98
1	0.32	0.08	0.00	0.10	0.70	0.01	0.01	0.01	2.00	6.97
3	0.27	0.06	0.00	0.05	0.59	0.02	0.02	0.04	1.73	7.24
6	0.72	0.14	0.00	0.03	0.56	0.01	0.03	0.04	1.74	7.12
6-Na	1.44	0.03	0.00	0.01	0.04	0.00	0.00	0.04	1.76	7.24
6-K	0.00	1.04	0.00	0.01	0.03	0.00	0.03	0.04	1.75	7.19
6-Rb	0.00	0.03	0.74	0.01	0.03	0.00	0.03	0.04	1.81	7.20
6-Ca	0.00	0.03	0.00	0.02	0.71	0.03	0.03	0.04	1.76	7.22
24	0.49	0.38	0.00	0.20	0.31	0.00	0.00	0.00	1.67	7.28
24-Na	1.39	0.19	0.00	0.04	0.06	0.00	0.00	0.00	1.67	7.29
24-K	0.15	1.53	0.00	0.03	0.04	0.00	0.00	0.00	1.67	7.29
24-Rb	0.12	0.02	0.61	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	1.71	7.30
24-Ca	0.11	0.08	0.00	0.12	0.69	0.00	0.00	0.00	1.67	7.28
27	0.11	0.24	0.00	0.12	0.42	0.02	0.01	0.01	1.62	7.41
28	0.79	0.24	0.00	0.02	0.33	0.03	0.02	0.06	1.86	7.11

Per i minerali del gruppo 1 la prima perdita di H₂O corrisponde all'allontanamento di circa tre molecole, la seconda perdita a circa 1,5 molecole e la terza, calcolata per temperature superiori a 400° C corrisponde alla completa disidratazione del minerale.

Per i minerali del gruppo 2 la prima perdita corrisponde all'allontanamento di almeno quattro molecole di H₂O, la seconda perdita ad una sola molecola; anche in questo caso si raggiunge la disidratazione completa oltre i 350° C.

Per i minerali del gruppo 3 non è possibile risolvere le prime due perdite: si nota infatti un profondo minimo a 140° C, seguito da un allargamento che si esaurisce sui 400° C. In questo intervallo di temperatura si ha una perdita complessiva di cinque molecole di H₂O e si ha la quasi totale disidratazione del minerale che si completa a 600° C.

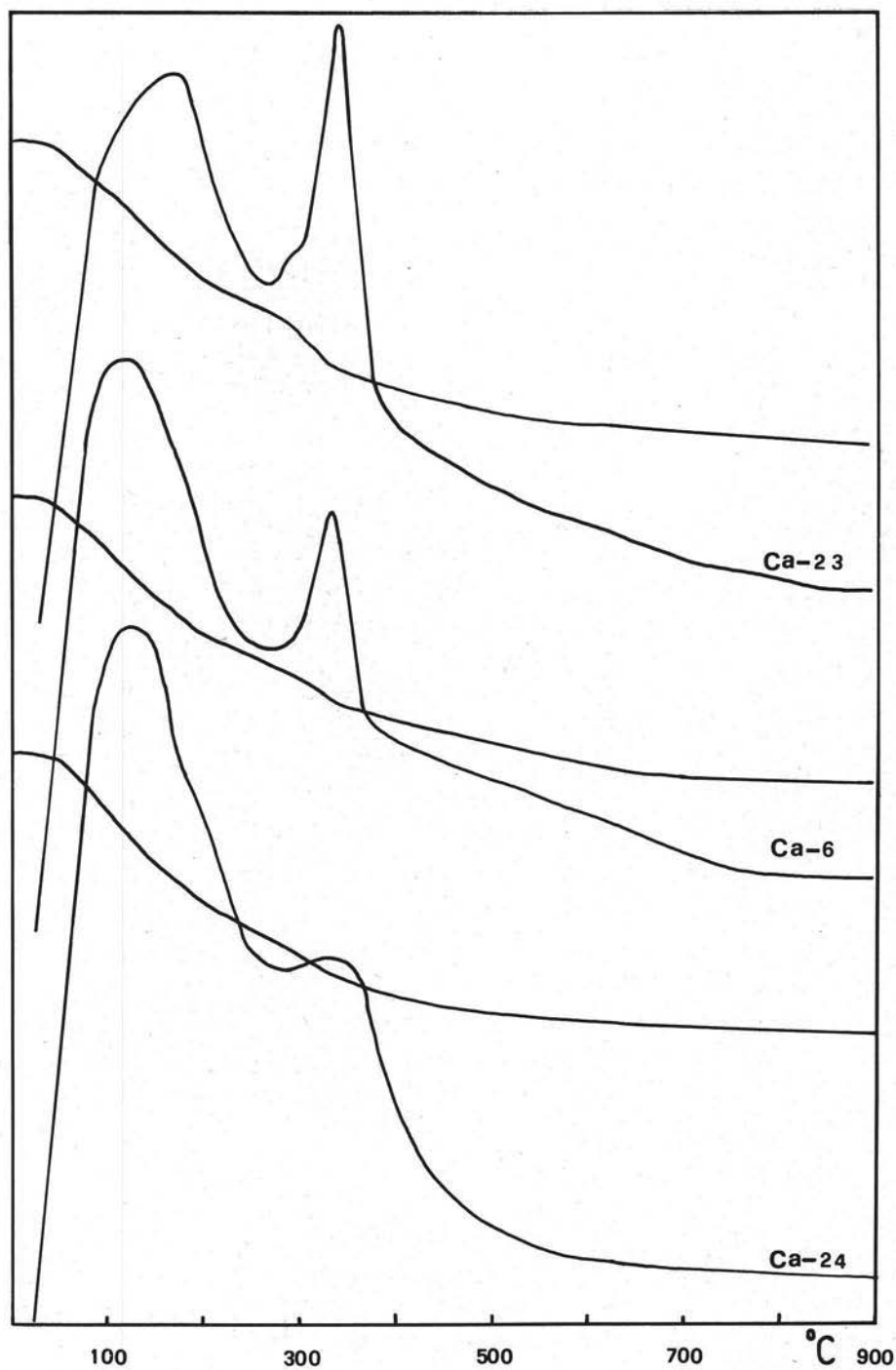


Fig. 4a) — Curve TG e DTG dei campioni Ca trattati.

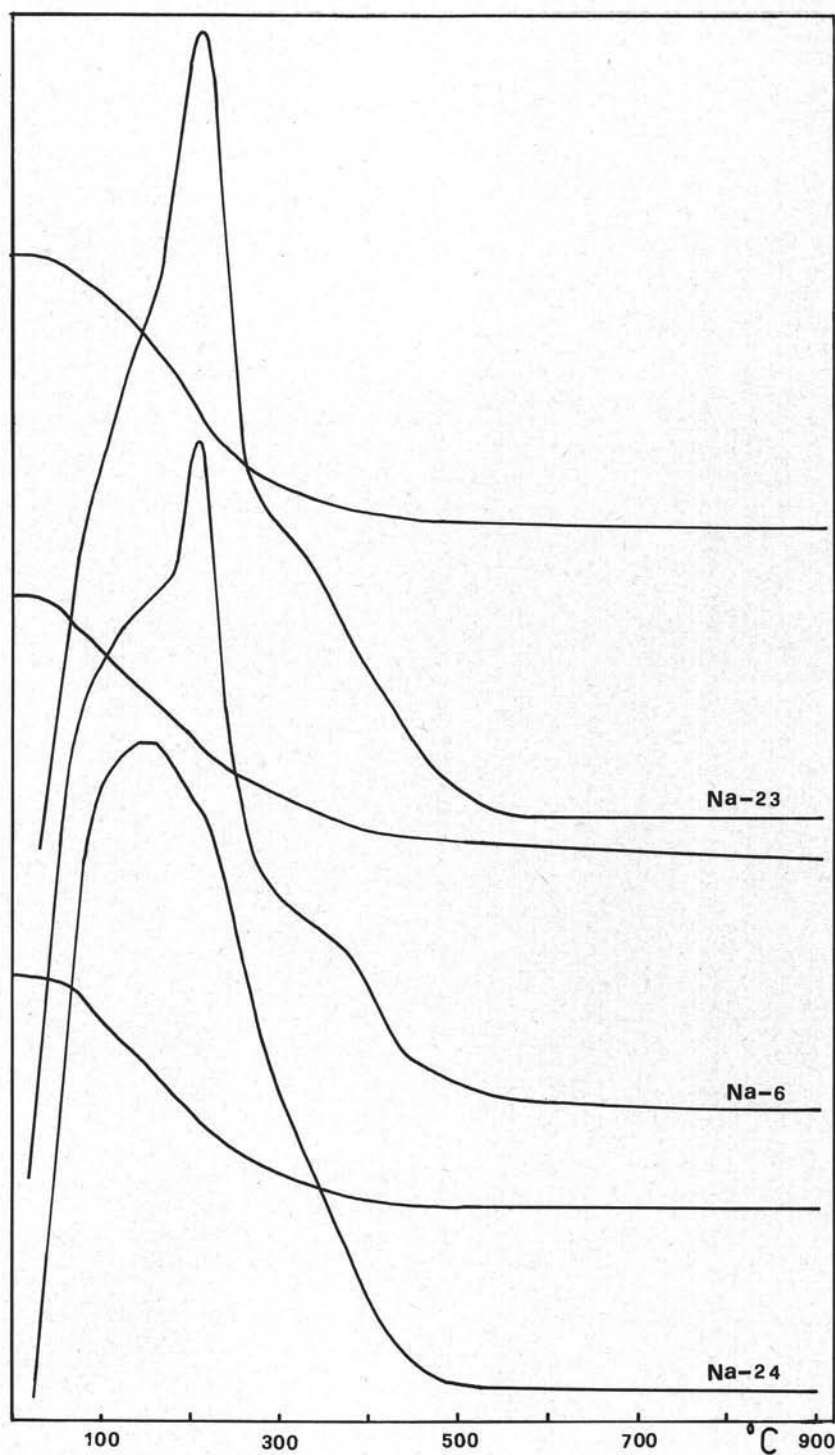


Fig. 4b) — Curve TG e DTG dei campioni Na trattati.

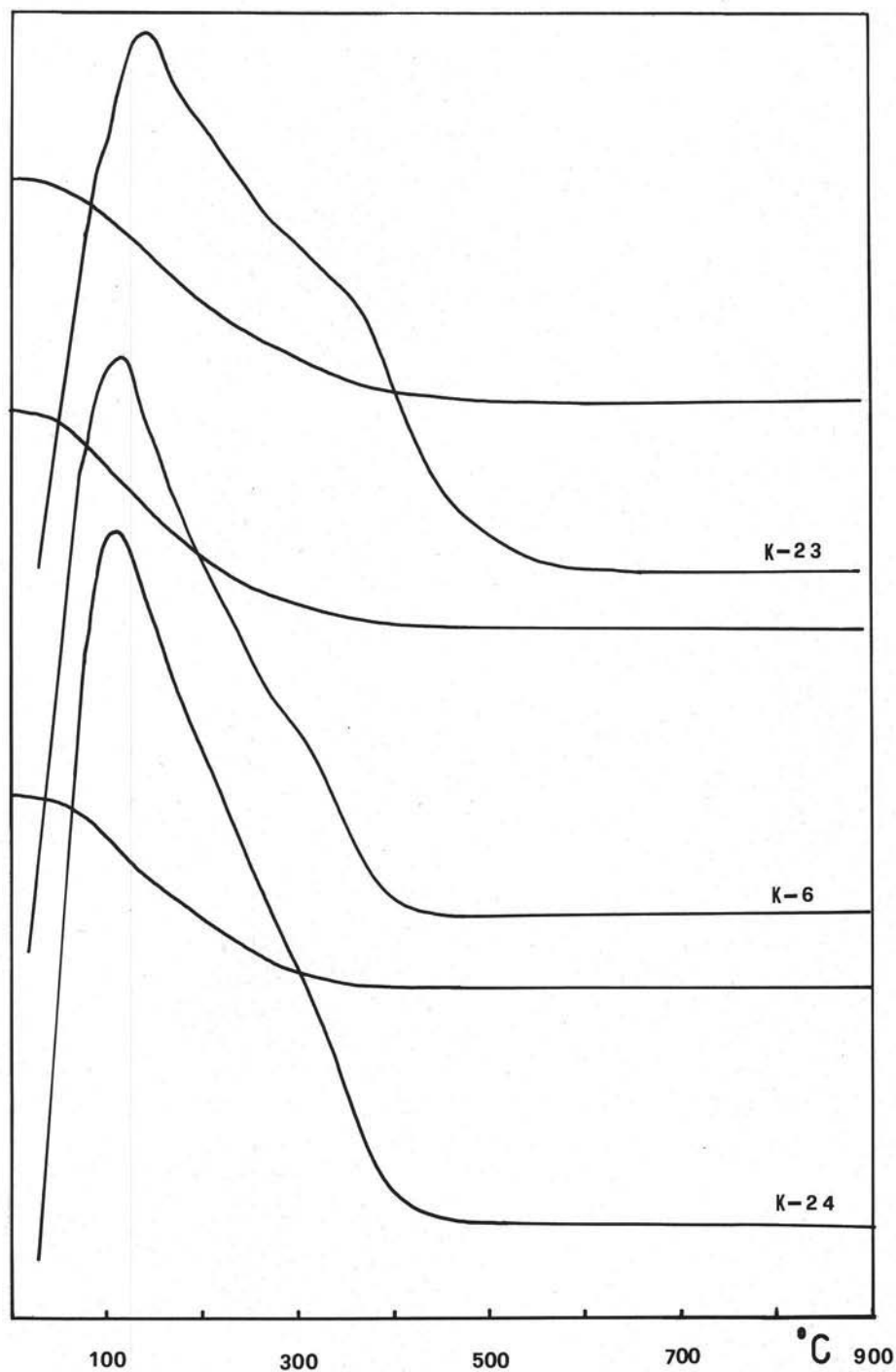


Fig. 4c) — Curve TG e DTG dei campioni K trattati.

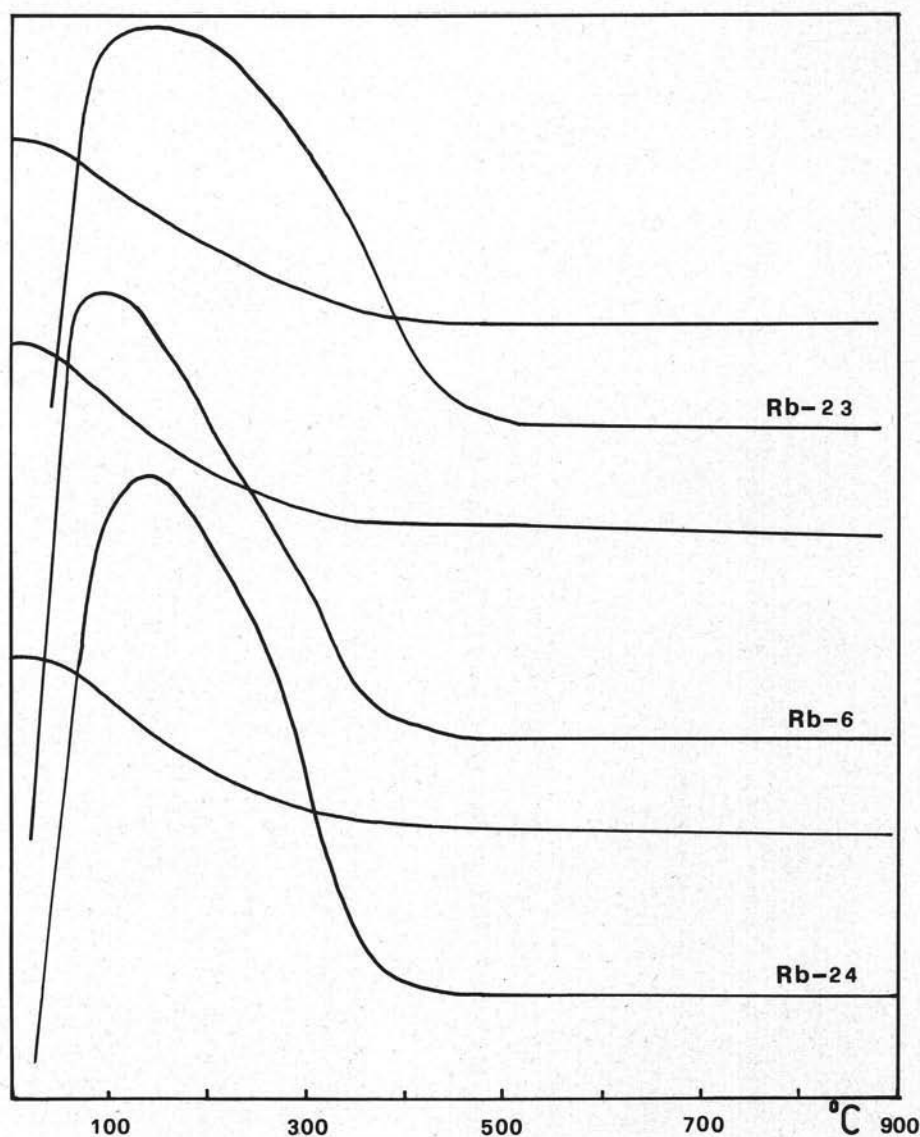


Fig. 4d) — Curve TG e DTG dei campioni Rb trattati.

Conclusioni

Le heulanditi dei tre gruppi presentano tutte una perdita di H_2O « zeolitica » nell'intervallo temperatura ambiente $250^\circ C$: tale perdita comporta una modesta contrazione del reticolo che è legata alla comparsa della fase I. Mettendo in relazione la contrazione del reticolo per riscaldamento, evidenziata dallo spostamento dell'interferenza (020), con i dati ricavati dagli studi termici (tab. 5), è quindi possibile confermare anche per i minerali del gruppo 3 la presenza della fase I.

Le heulanditi del primo gruppo presentano una seconda perdita di H_2O che si manifesta tra $300^\circ C$ e $330^\circ C$. I termini più ricchi in calcio e con un rapporto Si/Al più basso presentano una perdita più rilevante come è evidenziato anche dalle curve DTG, ed è in questo intervallo di temperatura che si manifesta la maggiore contrazione reticolare (fase B).

TABELLA 4
Contenuto in molecole di acqua dei campioni naturali
a temperatura ambiente e dopo riscaldamento*

Campioni	naturali	$200^\circ C$	$350^\circ C$
24	5.85	1.50	0.60
27	6.31	1.50	1.48
28	5.38	1.47	0.55
3	5.73	1.96	0.95
6	6.32	2.29	1.37
16	6.06	2.22	1.04
17	5.74	2.07	1.05
4	5.52	2.39	1.25
5	5.90	2.74	1.49
1	5.87	2.26	1.07
23	6.16	2.76	1.38
26	6.03	3.13	1.16
25	6.07	2.90	1.16

* Il contenuto è riferito alla formula chimica calcolata sulla base di 18 ossigeni.

I termini del gruppo 2 presentano anch'essi una seconda perdita sui $300^\circ C$ - $330^\circ C$, ma è sempre molto modesta: la contemporanea contrazione reticolare è quasi nulla.

Per i termini del gruppo 3 la seconda perdita di H_2O avviene immediatamente dopo la prima perdita e solo l'esame delle curve DTG permette di stabilire che si tratta di due effetti distinti. Non si manifesta, in questo caso, alcuna contrazione reticolare oltre a quella dovuta alla comparsa della fase I.

Dal punto di vista DTA e DTG le maggiori differenze si manifestano tra il gruppo 1 ed il gruppo 3. Gli scambi eseguiti su un campione di ciascuno dei tre gruppi (il che ha permesso di ottenere minerali monocationici) ci permettono di constatare che le perdite avvengono in modo significativo per ciascun tipo di catione.

Dall'esame delle curve DTG si osserva che i termini Ca-trattati presentano due perdite distinte, quelle Na-trattati due perdite ravvicinate ma individuabili;

TABELLA 5

Relazione fra lo spostamento dell'interferenza (020) ed il contenuto in molecole di acqua per un minerale tipico di ciascun gruppo esaminato a varie temperature

	naturali		200°C		350°C	
	$d_{(020)}(\text{\AA})$	mol. H_2O	$d_{(020)}(\text{\AA})$	mol. H_2O	$d_{020}(\text{\AA})$	mol. H_2O
23 gruppo 1	8.93	6.16	8.75	2.76	8.18	1.38
6 gruppo 2	9.02	6.32	8.88	2.29	8.62	1.37
24 gruppo 3	8.93	5.85	8.75	1.50	8.75	0.60

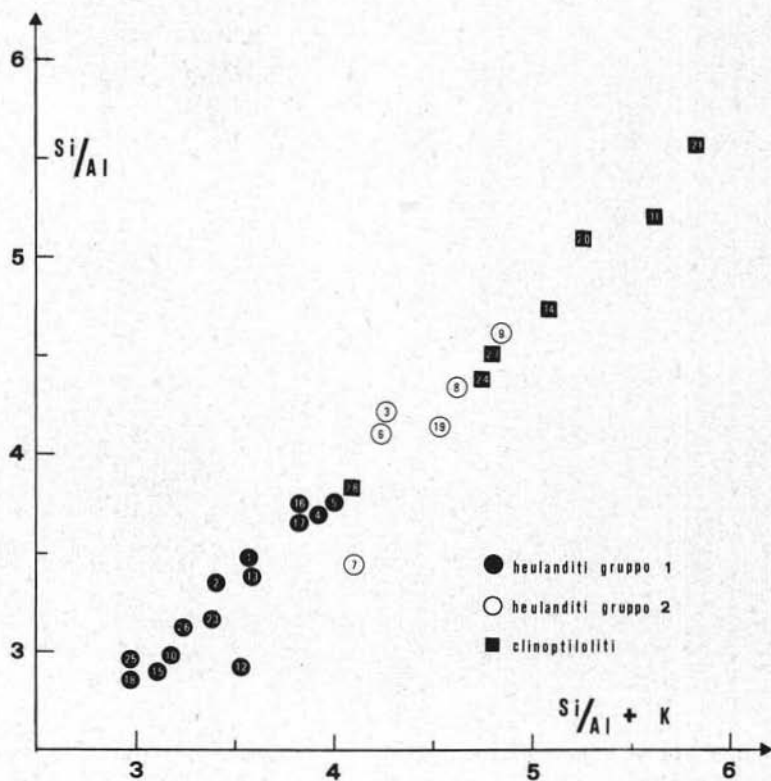


Fig. 5. — Diagramma $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} + K, \frac{\text{Si}}{\text{Al}}$ dei campioni naturali.

quelli K- e Rb-trattati presentano un'unica perdita che coinvolge un intervallo di temperatura più o meno largo.

Da quanto si è detto si può concludere che:

- 1) la natura dei cationi è quella che diversifica il comportamento DTA e DTG;
- 2) i cationi con alto potenziale ionico trattengono la maggior quantità di acqua fino a 300° circa, quando avviene la seconda contrazione reticolare. Per i cationi a basso potenziale, l'acqua è abbandonata a temperature più basse e praticamente durante le perdite dell'acqua zeolitica;
- 3) per i cationi a potenziale intermedio (Na) la I e la II perdita di acqua avvengono a temperature diverse ma molto ravvicinate.

Quale influenza può avere allora il rapporto Si/Al se è possibile sostituire i cationi variando le proprietà del minerale senza modificare il rapporto Si/Al?

Ritornando a considerare la tavola delle curve DTG dei minerali non trattati e confrontando gli andamenti in base al rapporto Si/Al di ciascun minerale, ci si rende conto che vi è una relazione fra l'aumento del rapporto Si/Al e la diminuzione della seconda perdita di H₂O. Anche dal diagramma $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} + \text{K}$, Si/Al è possibile individuare i tre gruppi (Fig. 5). È quindi evidente l'importanza anche del rapporto Si/Al sulla collocazione dei vari termini della famiglia nei tre gruppi. È proprio durante la formazione del minerale che si instaura un equilibrio ben preciso fra il rapporto Si/Al e la natura dei cationi presenti.

BIBLIOGRAFIA

- ALBERTI A. (1973) - *The structure type of heulandite B (heat collapsed phase)*. «Tschermaks Min. Petr. Mitt.», vol. 19, 173-184.
- ALBERTI A. (1975) - *The crystal structure of two clinoptilolites*. «Tschermaks Min. Petr. Mitt.», vol. 22, 25-37.
- ALIETTI A. (1955) - *Su di una camptonite anfibolica di Val del Fusch presso Mezzavalle in Val di Fassa*. Per. Min., vol. 5, n. 1, 28-46.
- ALIETTI A. (1972) - *Polymorphism and crystal-chemistry of heulandites and clinoptilolites*. Amer. Mineral., vol. 57, 1448-1462.
- ALIETTI A., GOTTARDI G., POPPI L. (1974) - *The heat behaviour of the cation exchanged zeolites with heulandite structure*. Tschermaks Min. Petr. Mitt., vol. 21, 291-298.
- BOLES J. R. (1972) - *Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites*. Amer. Mineral., vol. 57, 1463-1493.
- KOIZUMI M., KIRIYAMA R. (1953) - *Structural changes of some zeolites due to their thermal dehydrations. (Studies of water in minerals, part 3)*. Univ. Osaka Sci. Rept., n. 2, 67-85.
- MUMPTON F. A. (1960) - *Clinoptilolite redefined*. Amer. Mineral., vol. 45, 351-369.
- PÉCSI-DONÁTH É. (1966) - *On the relationship between lattice structure and «zeolite water» in gmelinite, heulandite and scolecite*. Acta Miner. Petr., vol. 17, 143-158.
- VAN REEUWIJK L. P. (1974) - *The thermal dehydration of natural zeolites*. Meded. Landbouwhogeschool Wageningen, 74-9.