



**I componenti minerali della fase solida
del suolo.**

I minerali argillosi.

I minerali argillosi

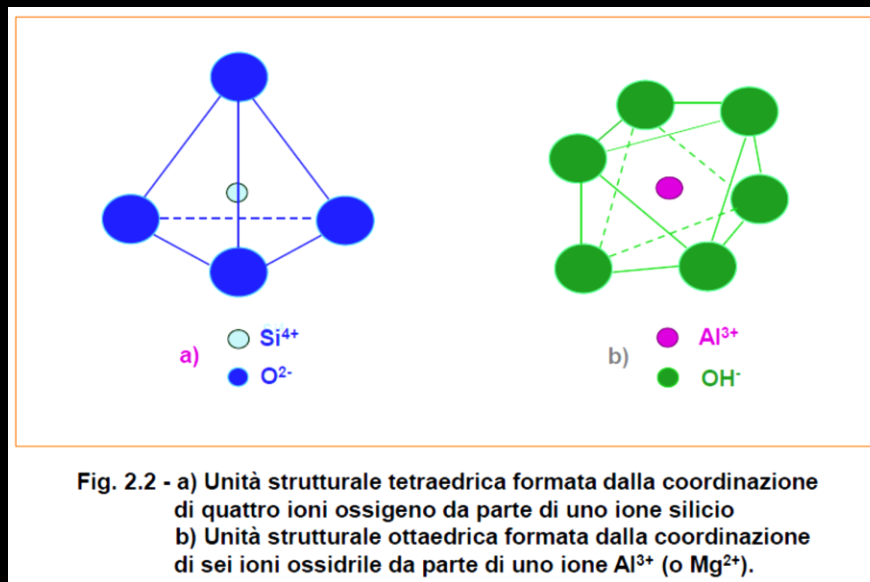
Condividono con i fillosilicati, classe di silicati alla quale appartengono:

- ❖ numero e ordine di successione dei fogli tetraedrici e ottaedrici in ogni singolo strato, generando strutture:
 - **dimorfiche**, o di tipo 1:1, o TO
 - **trimorfiche**, o di tipo 2:1, o TOT
 - **tetramorfiche**, o di tipo 2:1:1, o TOTO

I minerali argillosi si differenziano dai fillosilicati per:

- il grado di isomorfismo e la conseguente carica di strato
- la capacità di scambio cationico
- la natura dei legami tra strato e strato
- la tipologia di cationi presenti nell'interstrato
- il valore della spaziatura basale (o periodo di identità)
- la superficie specifica
- la capacità di dilatazione/contrazione

Le unità molecolari strutturali dei silicati e degli alluminosilicati



L'unità strutturale fondamentale dei silicati è costituita dall'associazione di quattro ioni O^{2-} tra i quali trova posto uno ione Si^{4+} .

Il raggruppamento ionico definisce geometricamente un tetraedro regolare, con tre ioni O^{2-} disposti a formare la base, uno l'apice.

Negli alluminosilicati si accerta una seconda unità formata da sei ioni, O^{2-} o OH^- , disposti ai vertici di un ottaedro regolare, tra i quali può inserirsi uno ione Mg^{2+} , Fe^{2+} o Al^{3+} . Tre dei vertici giacciono in un piano, tre in un piano ad esso parallelo

La polimerizzazione di unità simili o diverse definisce l'organizzazione strutturale dei silicati.

Il numero di coordinazione

Nei cristalli dei minerali ogni ione è circondato da ioni di carica opposta. Il numero degli anioni che possono disporsi intorno ad un catione centrale dipende dal rapporto dei raggi dei due ioni considerati (**raggio catione/raggio anione**) e viene chiamato numero di coordinazione del catione centrale.

Poiché l'ossigeno è l'anione di gran lunga prevalente nei silicati, il **numero di coordinazione** in definitiva dipende dal rapporto tra il **raggio del catione centrale e quello dell'ossigeno**.

Nella maggior parte delle entità cristalline i possibili tipi di legame, diversi in funzione della configurazione elettronica esterna degli atomi che si combinano, non risultano nettamente differenziati. Generalmente gli elementi presenti sono tenuti insieme da **legami** in parte **ionici**, in parte **covalenti**.

Il numero di coordinazione

Il catione Si^{4+} presenta un rapporto radiale di circa 0,31; ciò comporta una configurazione tetraedrica con numero di coordinazione pari a 4.

I cationi Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} presentano un rapporto radiale compreso tra 0,4 e 0,7; ciò comporta una configurazione ottaedrica con numero di coordinazione pari a 6.

Tuttavia lo ione Al^{3+} ha un rapporto radiale di 0,38 molto prossimo al limite inferiore di 0,4: perciò può assumere sia una configurazione tetraedrica, con numero di coordinazione 4, sia ottaedrica con numero di coordinazione 6.

Cationi di metalli alcalini ed alcalino-terrosi (I e II gruppo) presentano un rapporto radiale $> 0,7$ e pertanto sono caratterizzati da un numero di coordinazione 8 o superiore (configurazione cubica o esagonale).

Ione	Raggio ionico (nm)	Rapporto radiale $R_{\text{catione}}:R_{\text{O}^{2-}}$	Numero di coordinazione teorico	Numero di coordinazione accertato
O ²⁻	0,132	-	-	-
Cs ⁺	0,167	1,26	12	12
Rb ⁺	0,147	1,11	12	8-12
NH ₄ ⁺	0,143	1,08	12	8-12
Ba ²⁺	0,134	1,02	8	8-12
K ⁺	0,133	1,00	8	8-12
Sr ²⁺	0,112	0,84	8	8
Ca ²⁺	0,099	0,75	6	6-8
Na ⁺	0,097	0,73	6	6-8
Mn ²⁺	0,080	0,60	6	6
Fe ²⁺	0,074	0,56	6	6
V ³⁺	0,074	0,56	6	6
Zn ²⁺	0,074	0,56	6	6
Cu ²⁺	0,072	0,54	6	6
Ni ²⁺	0,069	0,52	6	6
Li ⁺	0,068	0,51	6	6
Ti ⁴⁺	0,068	0,51	6	6
Mg ²⁺	0,066	0,50	6	6
Fe ³⁺	0,064	0,48	6	6
Cr ³⁺	0,063	0,47	4	6
Al ³⁺	0,051	0,38	4	4-6
Si ⁴⁺	0,042	0,31	4	4
P ⁵⁺	0,035	0,26	4	4
B ³⁺	0,023	0,17	3	3

0.732-1.000

0.414-0.732

0.225-0.414

0.155-0.225

Il numero di coordinazione

Tab. 2.1 - Disposizione nello spazio di ioni di raggio ionico diverso, considerati sfere rigide.

Classi di valori del rapporto tra i raggi ionici (catione:O ²⁻)	Disposizioni degli anioni intorno al catione	Numero di coordinazione del catione
0.15 - 0.22	Angoli di un triangolo equilatero	3
0.22 - 0.41	Vertici di un tetraedro	4
0.41 - 0.73	Vertici di un ottaedro	6
0.73 - 1.00	Vertici di un cubo	8

La sostituzione isomorfa eterovalente

Il fenomeno della sostituzione isomorfa, o isomorfismo, consiste nella sostituzione di un catione centrale nell'unità strutturale con un altro catione che abbia dimensioni simili, cioè *compatibili con lo spazio a disposizione*, e carica uguale oppure diversa (la carica non ha importanza nel fenomeno).

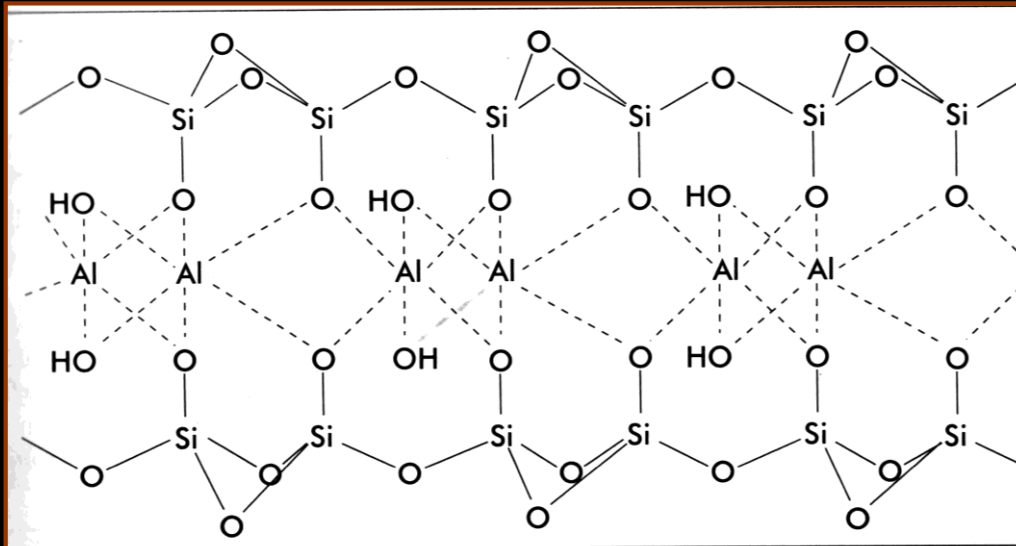
La sostituzione nel reticolo cristallino di un atomo di un elemento con un atomo di altro elemento avviene *senza che la struttura molecolare dell'edificio cristallino risulti compromessa*.

Se la sostituzione avviene con cationi aventi la stessa carica, il minerale rimane elettricamente neutro.

Se invece la sostituzione avviene con cationi di carica diversa (cioè minore) si verifica uno squilibrio di carica e la comparsa di una *carica negativa permanente* che può essere neutralizzata dall'adsorbimento sulla superficie, in forma scambiabile, di cationi (ad es. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}). In tal caso si parla di sostituzione isomorfa eterovalente.

La sostituzione isomorfa eterovalente

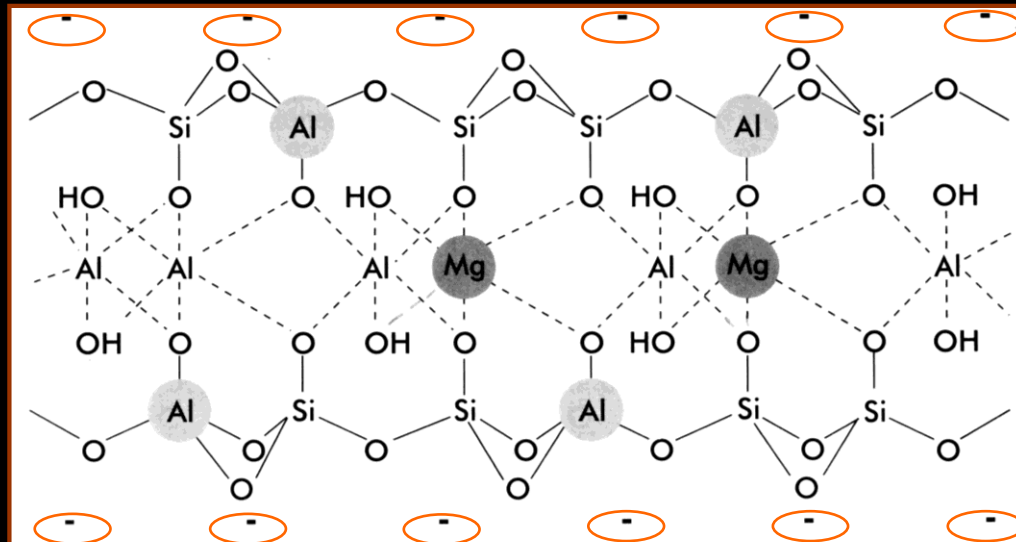
Pirofillite
(minerale
primario)



Neutro

Fig. 1.10 Struttura di un minerale 2:1 dioctaedrico.

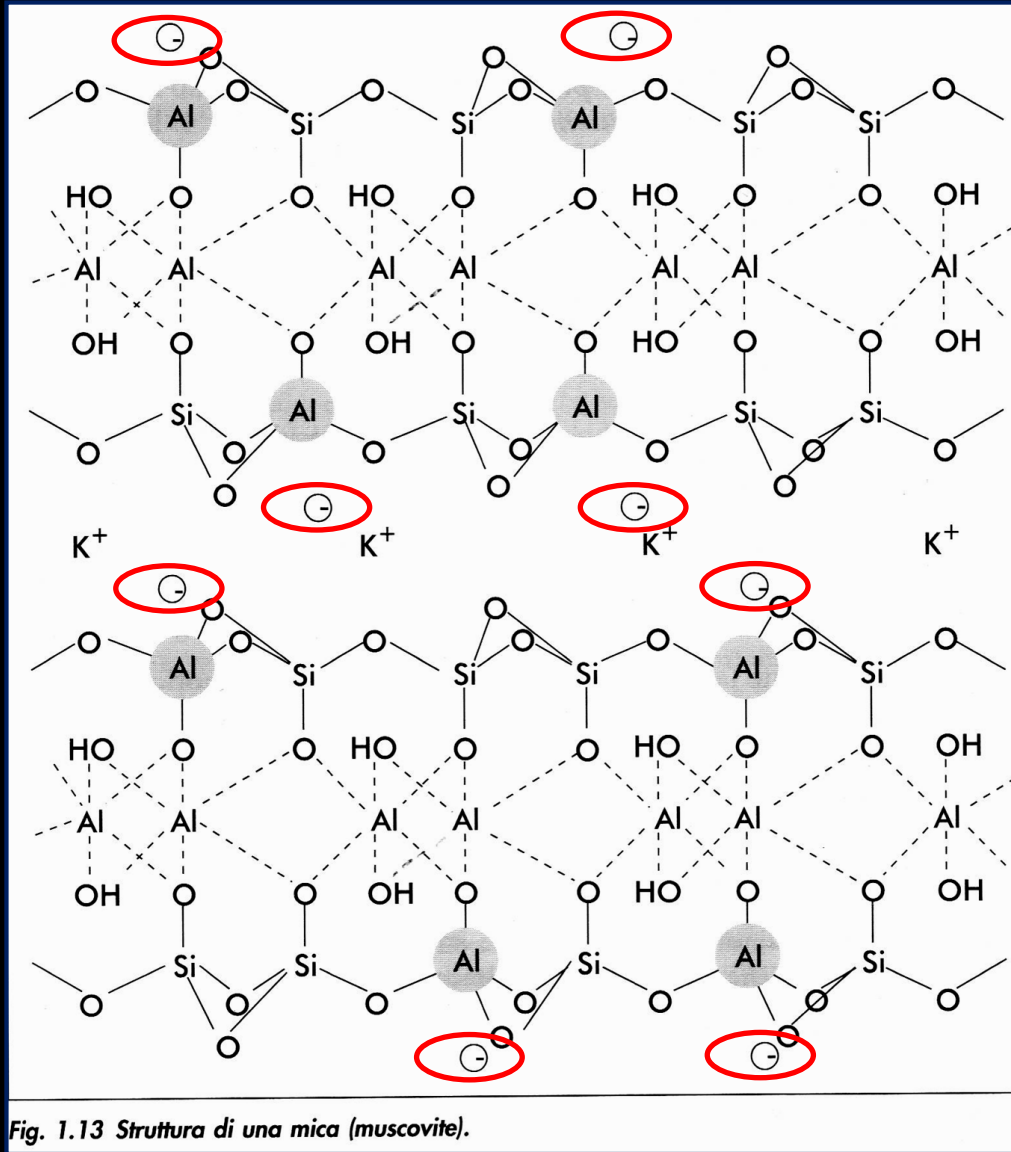
Vermiculite
(minerale
secondario)



Polianione

Fig. 1.12 Sostituzioni isomorfe in minerale 2:1 con scompeso di carica.

La sostituzione isomorfa eterovalente



Il polianione si comporta come uno scambiatore di cationi, che possono inserirsi nello spazio interstrato

Fig. 1.13 Struttura di una mica (muscovite).

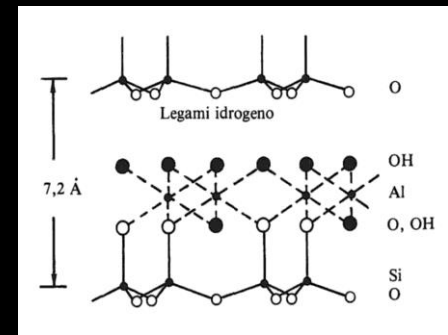
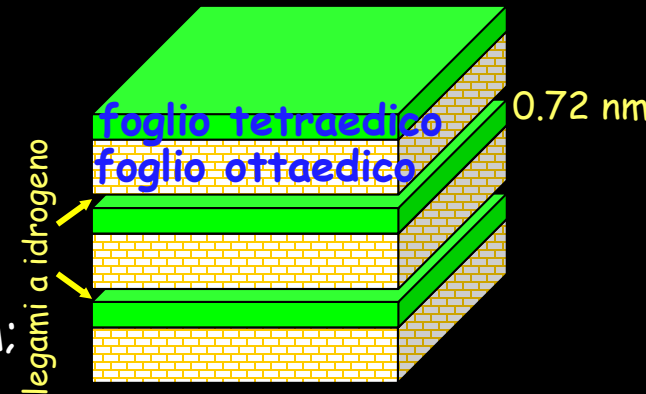
Minerali argillosi a struttura dimorfica o di tipo 1:1

Gruppo della **caolinite**, caolinite, diottaedrica, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

Forti legami a idrogeno nell'interstrato; non espandibile; sb: ~ 0.71 nm;
ss: $10\text{-}30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; carica di strato: $5\text{-}15 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$;
morfologia: lamine pseudoesagonali.

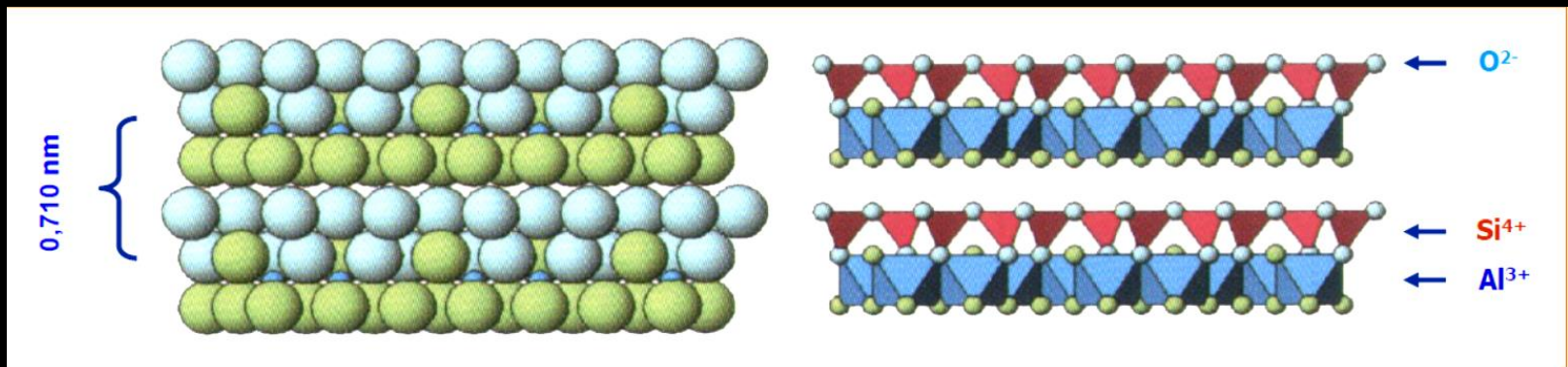
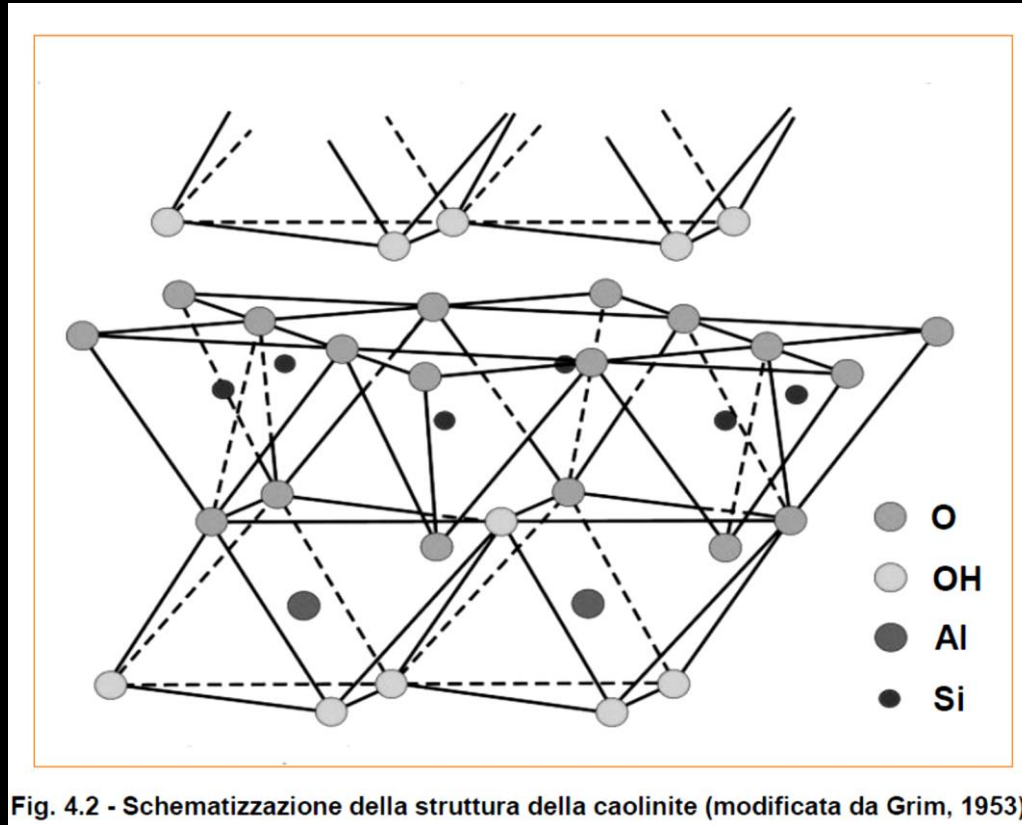
Gruppo dell'**halloysite**, halloysite, diottaedrica,
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Monostrato di molecole di acqua nell'interstrato;
espandibile; disidratata a metahalloysite; sb: 1.00 nm;
ss: $800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; carica di strato: $20\text{-}25 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$;
morfologia: tubolare.

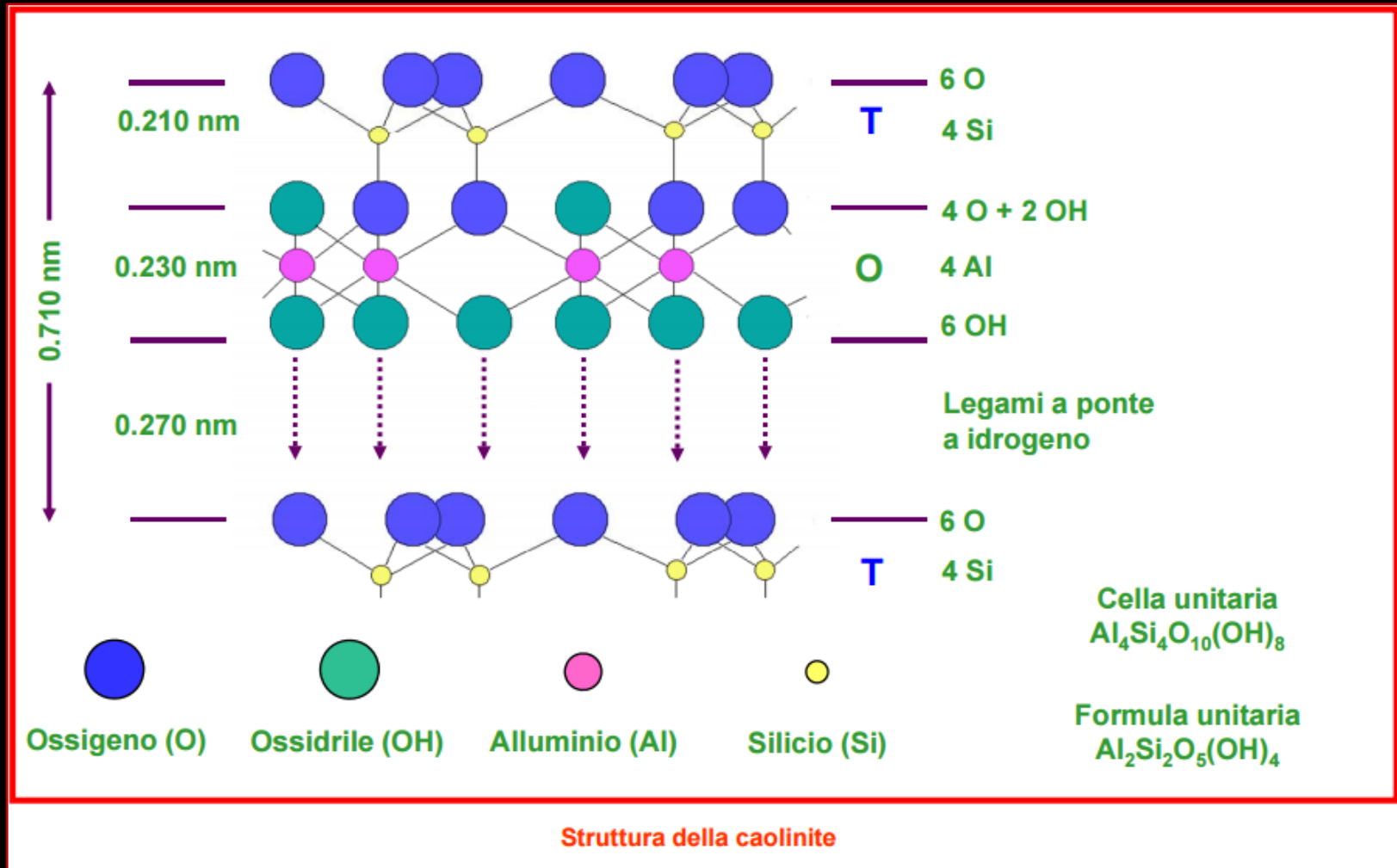


Minerali argillosi a struttura dimorfica o di tipo 1:1

caolinite



Minerali argillosi a struttura dimorfica o di tipo 1:1



caolinite

Minerali argillosi a struttura dimorfica o di tipo 1:1

halloysite

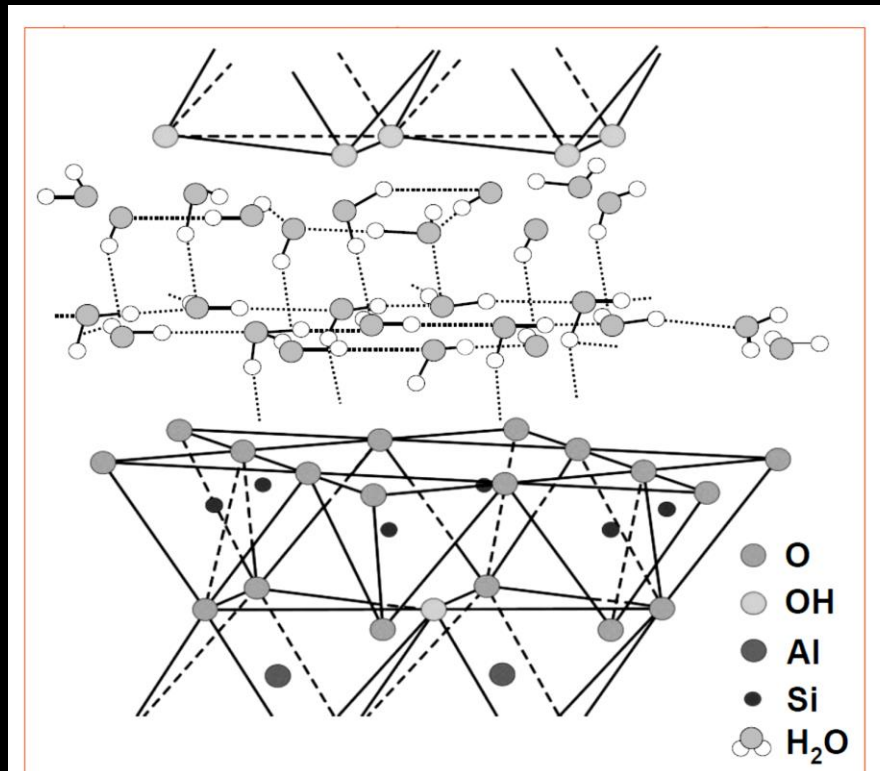
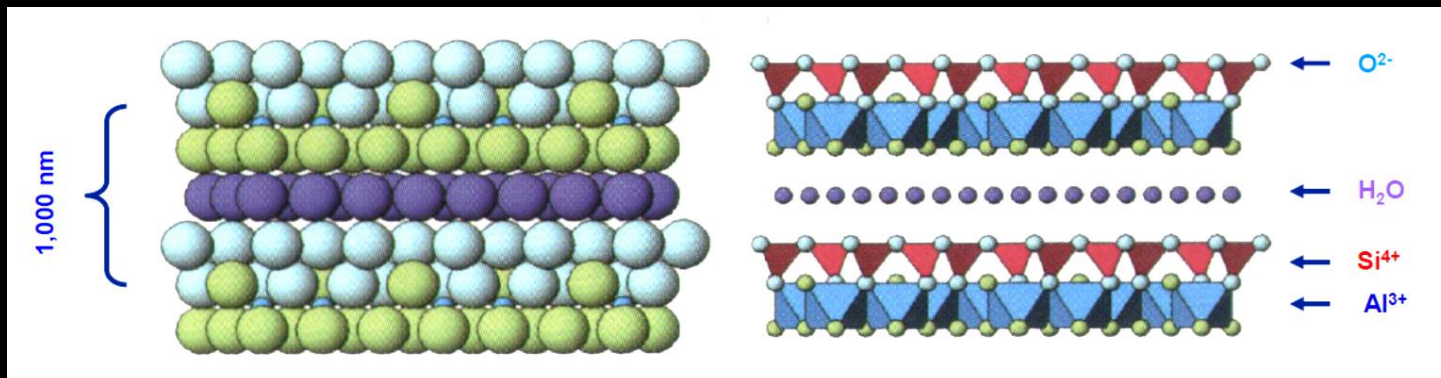
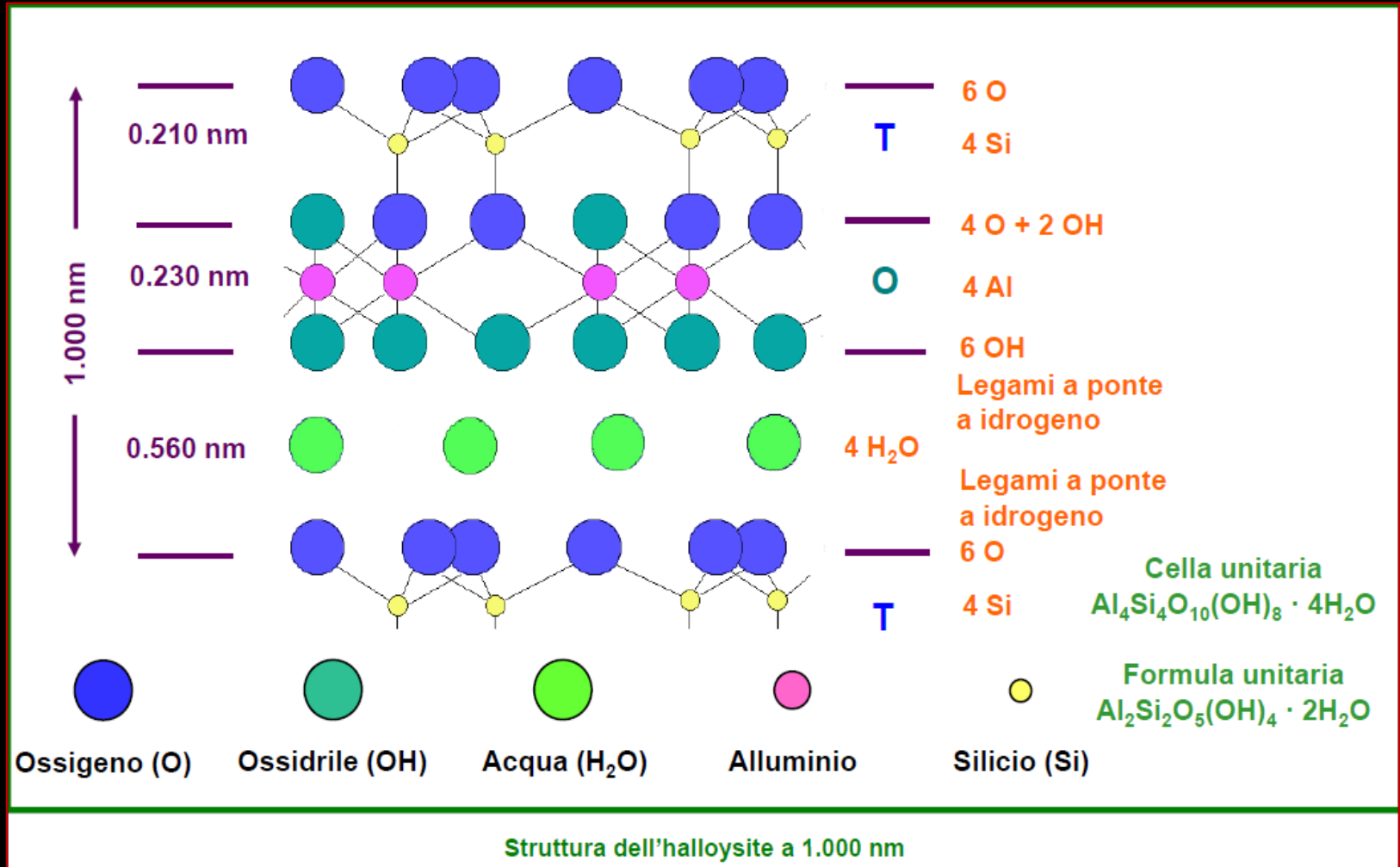


Fig. 4.9 - Schema strutturale della halloysite a 1.000 nm (modificata da Grim, 1953).



Minerali argillosi a struttura dimorfica o di tipo 1:1



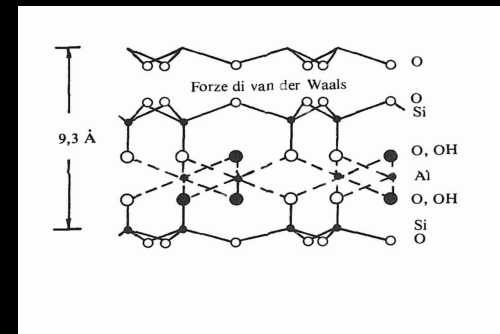
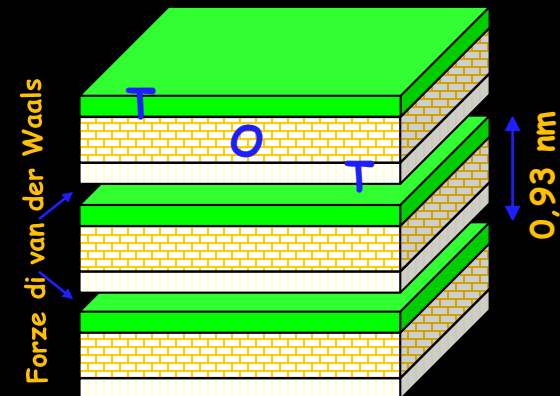
halloysite

Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1

Gruppo della smectite e della montmorillonite; simili alla pirofillite, ma con sostituzioni isomorfe di Al con cationi bivalenti negli ottaedri; interstrato accessibile, minerale argilloso espandibile; sb: variabile da 1.00 a 1.80 nm; ss: 600-800 m² g⁻¹; carica di strato: 80-120 meq 100 g⁻¹; morfologia: laminare

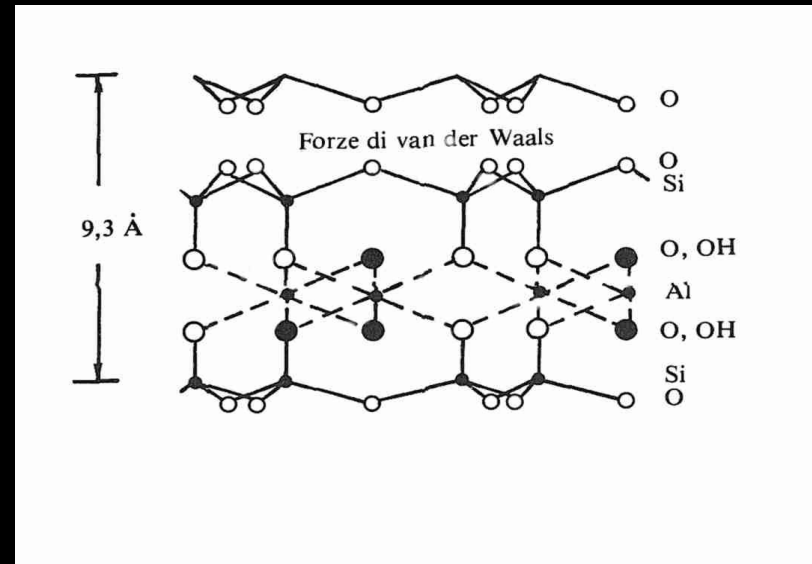
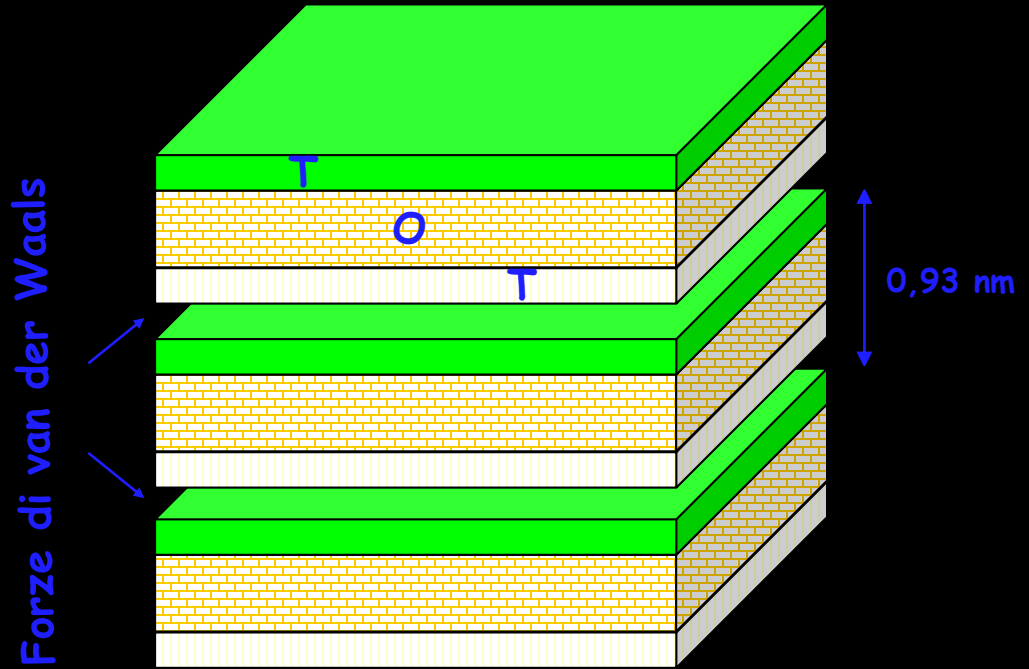
Gruppo della vermiculite; le vermiculiti derivano dalla riorganizzazione di miche triottaedriche (talco) con elevate sostituzioni isomorfe nei tetraedri e negli ottaedri; minerale argilloso espandibile; sb: variabile da 1.00 a 1.50 nm; ss: 600-800 m² g⁻¹; carica di strato: 120-180 meq 100 g⁻¹; morfologia: lamellare.

Gruppo dell'illite, $KAl_2(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2$, minerali argillosi diottaedrici secondari, simili alle miche con minori sostituzioni isomorfe e minor contenuto di ioni K⁺ nell'interstrato; poco espandibile, sb: 1.00 nm; ss: 70-175 m² g⁻¹; carica di strato: 20-40 meq 100 g⁻¹; morfologia: laminare.



Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1

Struttura di un cristallo di un fillosilicato **di tipo 2:1** (talco, pirofillite, sopra) e schema strutturale (sezione) della cella unitaria della pirofillite (sotto). Gli strati sono legati tra loro con **legami molto deboli** (forze di van der Waals)



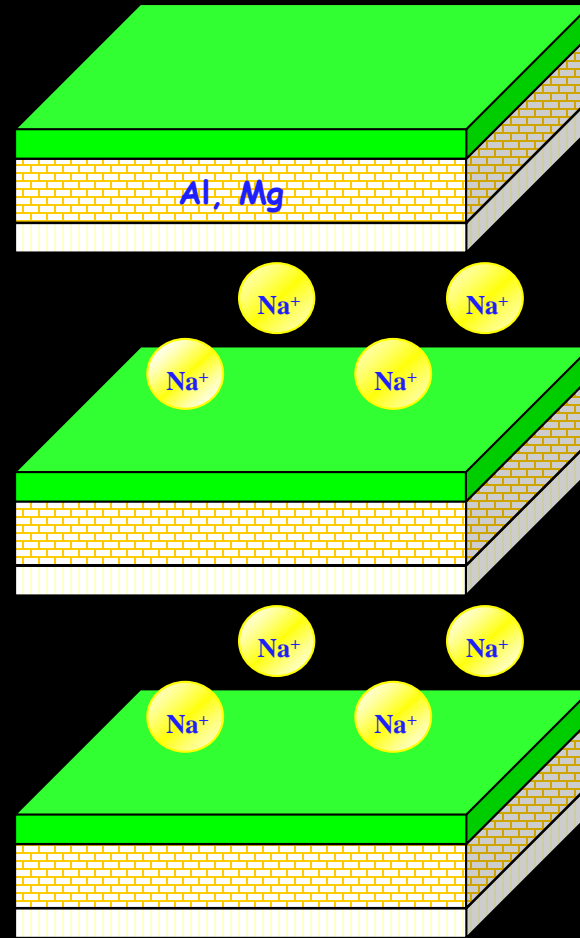
Struttura di un cristallo di un minerale argilloso **di tipo 2:1** (smectite, sopra) e schema strutturale (sezione) della cella unitaria della montmorillonite (sotto).

Isomorfismo prevalente nei fogli ottaedrici e carica di strato debolmente ripartita sui piani.

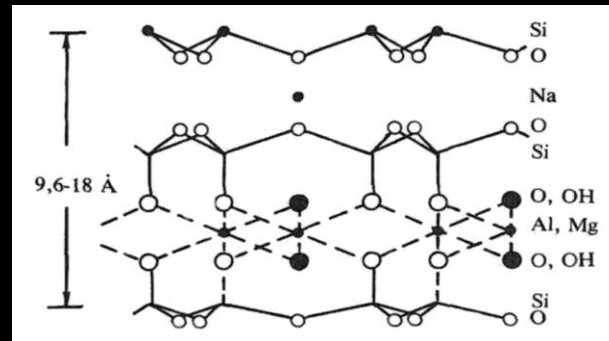
I cationi a basso potenziale ionico (es. Na^+ , K^+) tendono a rimanere molto idratati e quindi ad essere scambiabili.

La distanza basale è variabile con elevato sviluppo delle superfici interne.

Cationi interstrato: Na, Ca, Mg, etc.

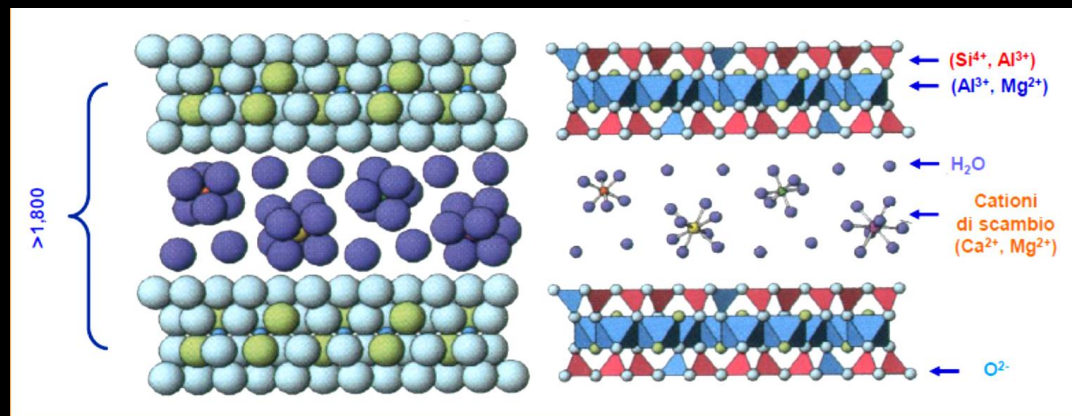
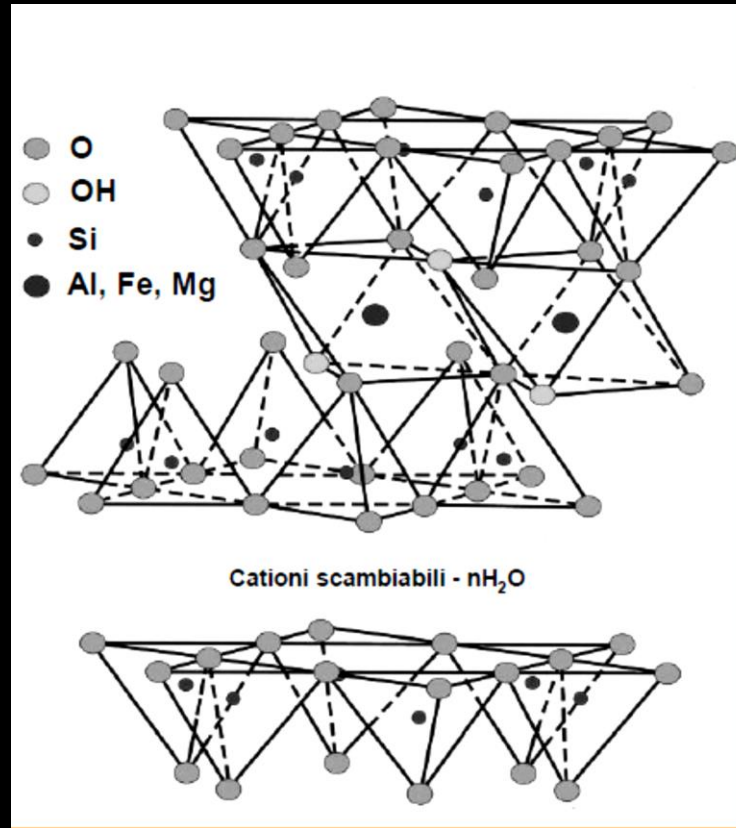


Distanza basale variabile da 1,0 a 2,0 nm

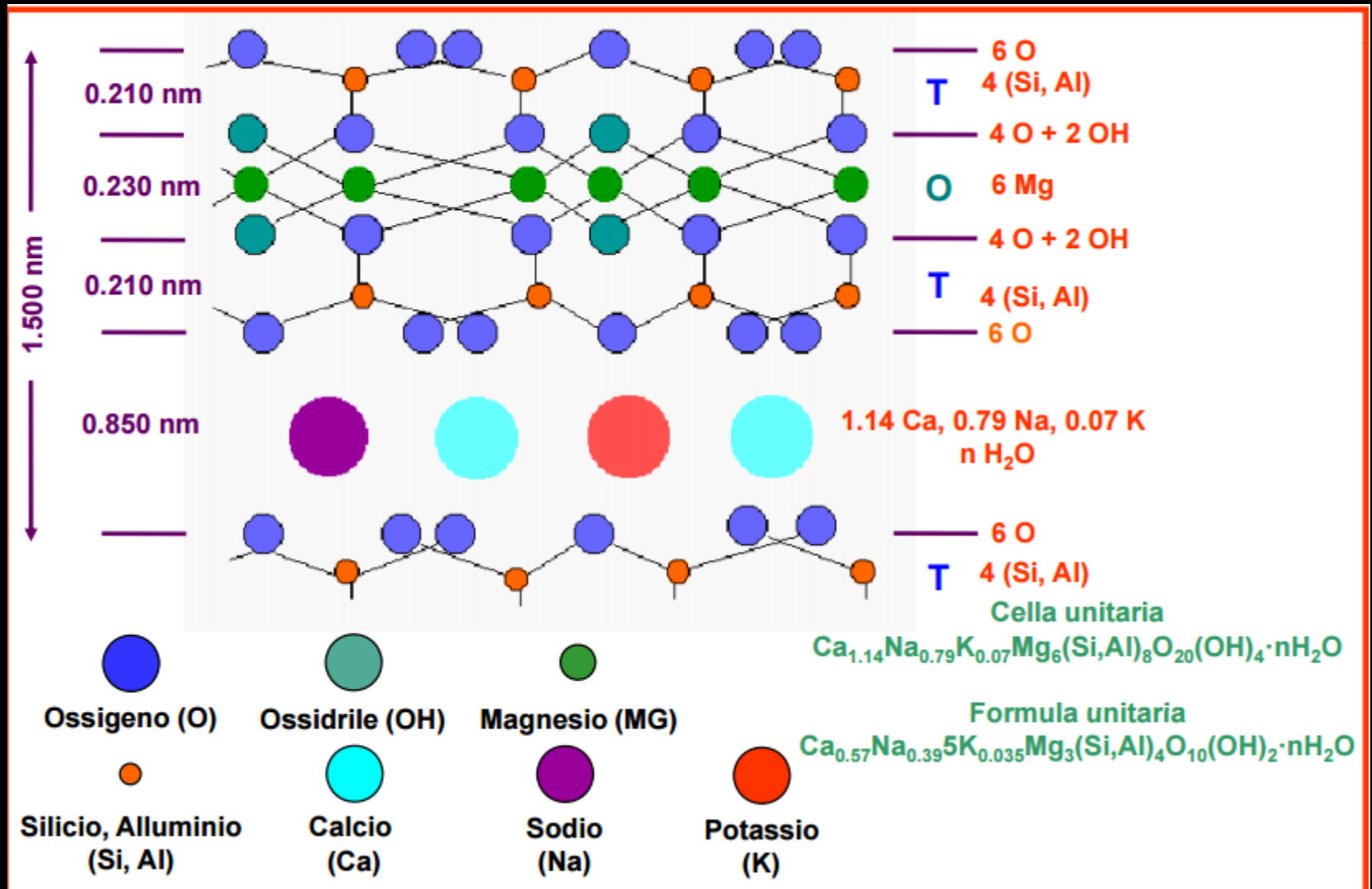


Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1

smectite



Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1



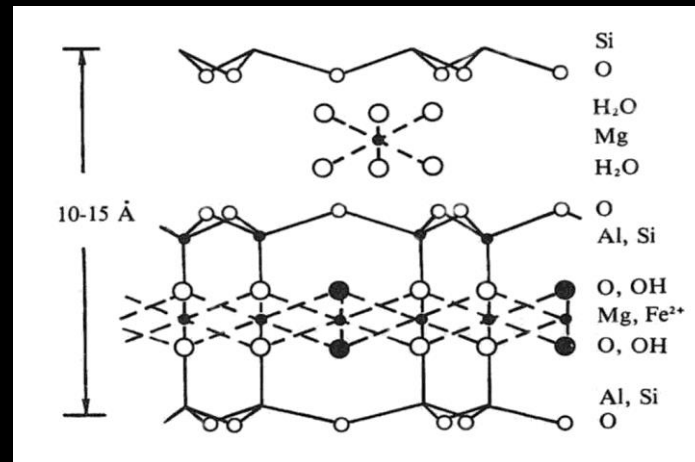
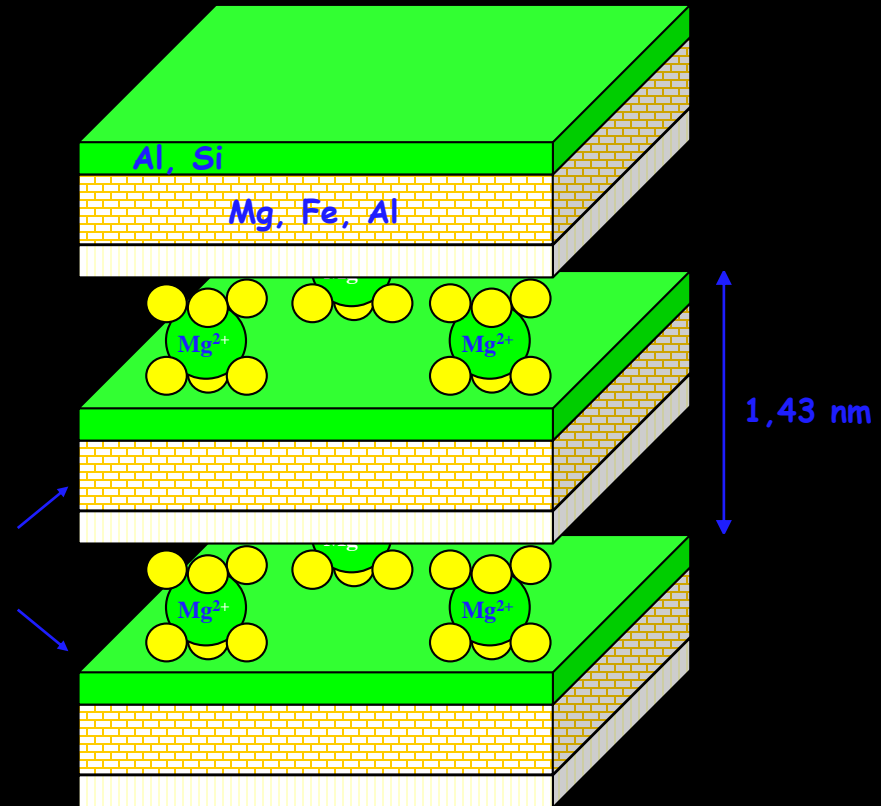
smectite

Struttura di un cristallo di un minerale argilloso **di tipo 2:1** (vermiculite, sopra) e schema strutturale (sezione) della cella unitaria della vermiculite (sotto).

Sono frequenti i fenomeni di sostituzione isomorfa eterovalente sia nel foglio tetraedrico che nel foglio ottaedrico.

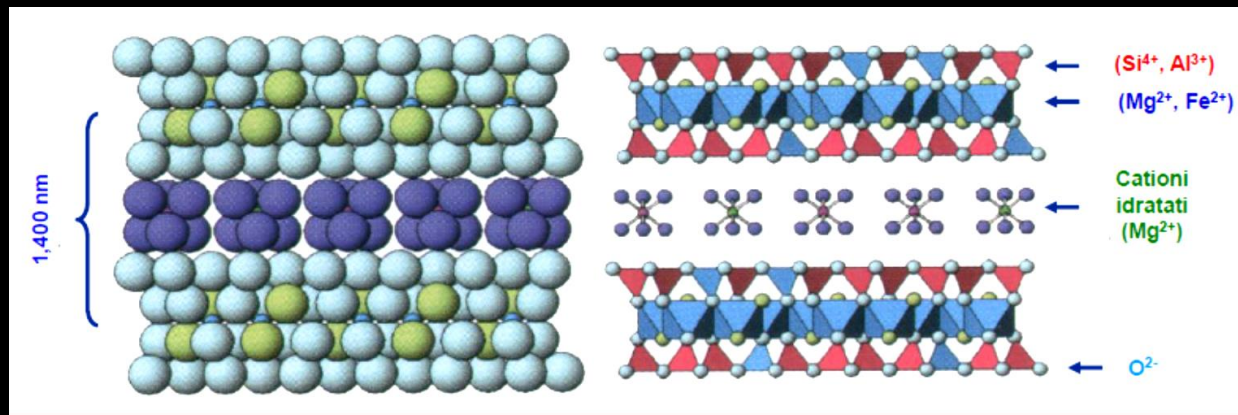
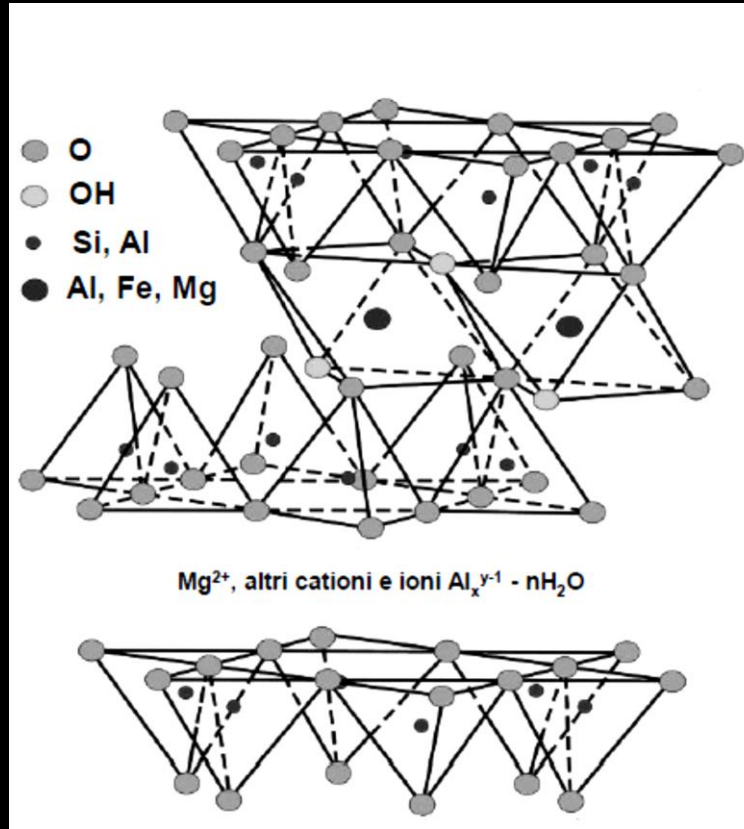
La carica di strato è neutralizzata da cationi di scambio (Mg^{2+} , Ca^{2+}) in genere esaidrati.

Cationi interstrato: Mg, Ca

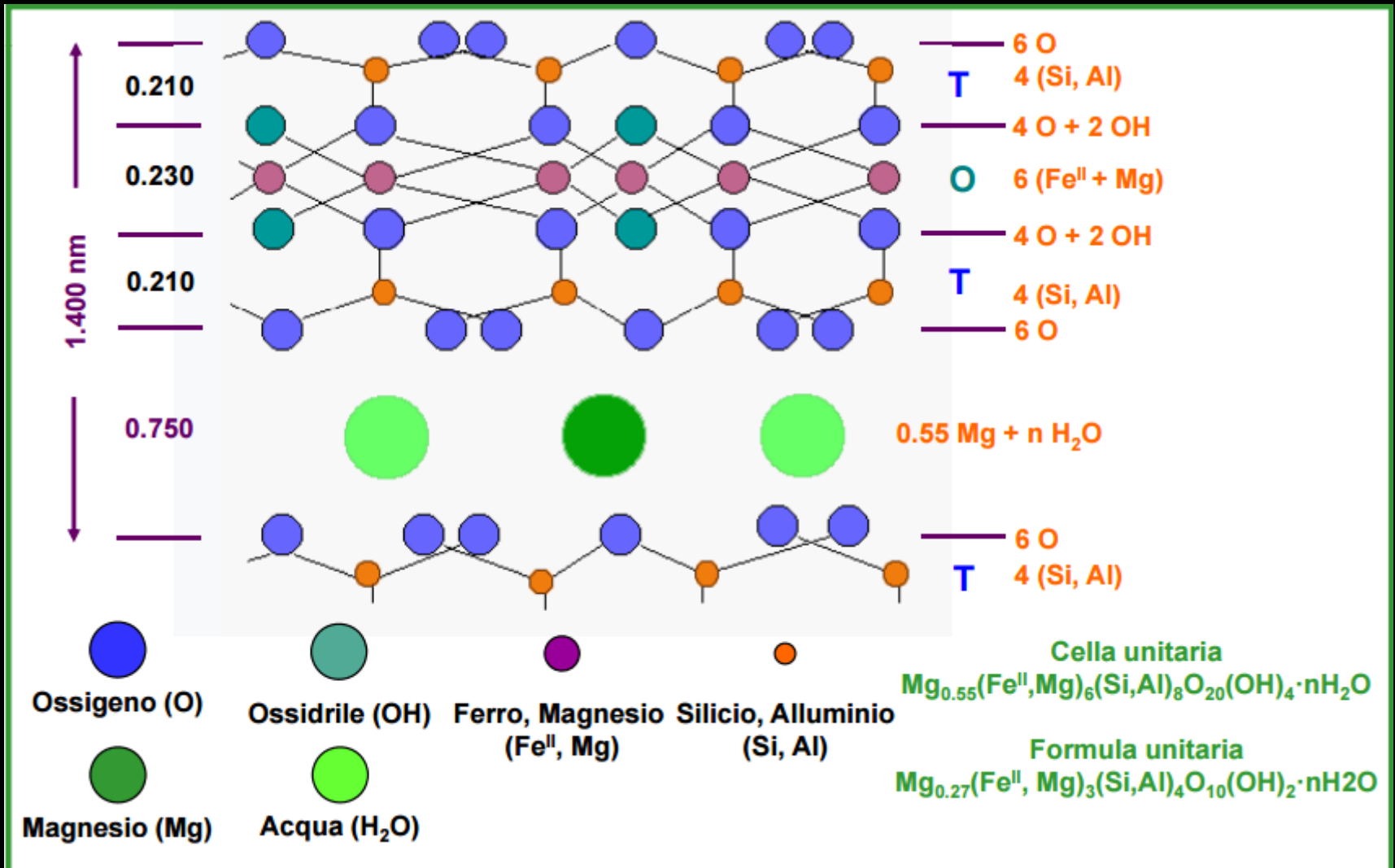


Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1

vermiculite



Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1

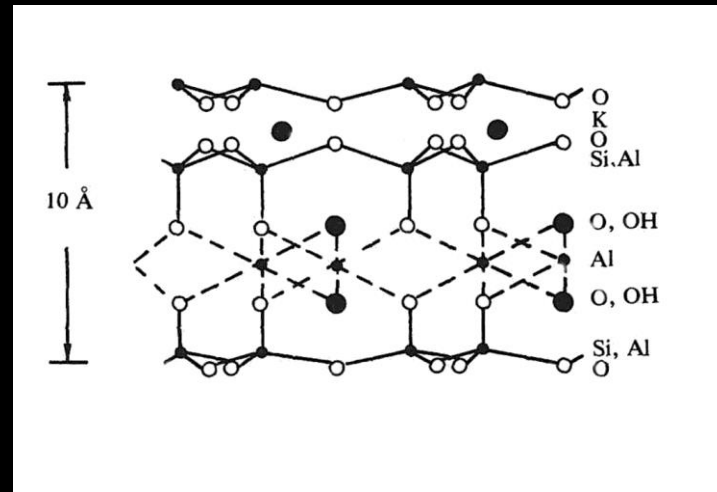
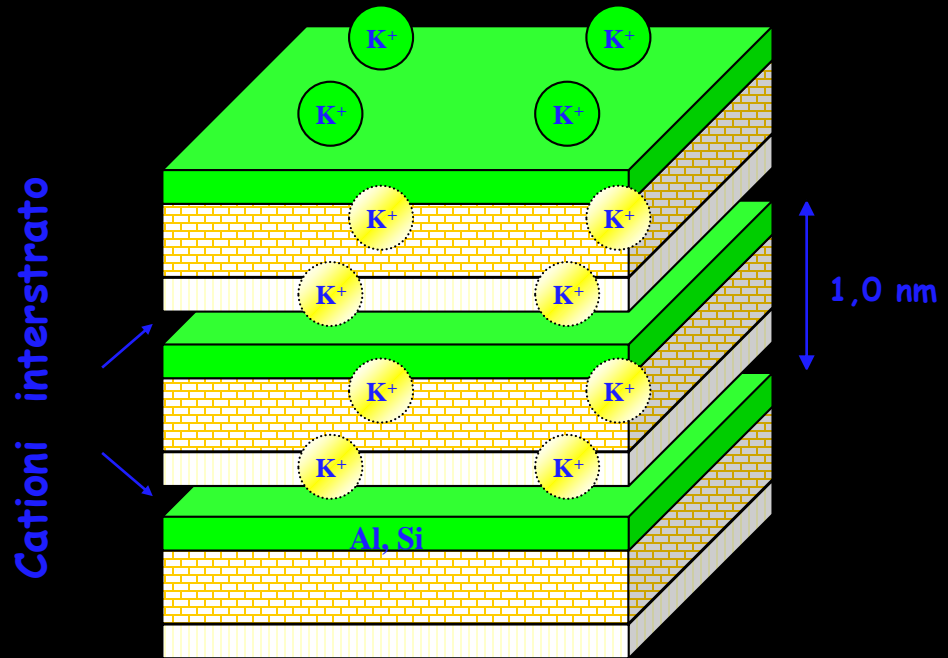


vermiculite

Struttura di un cristallo di un minerale argilloso **di tipo 2:1** (mica, sopra) e schema strutturale (sezione) della cella unitaria della muscovite (sotto).

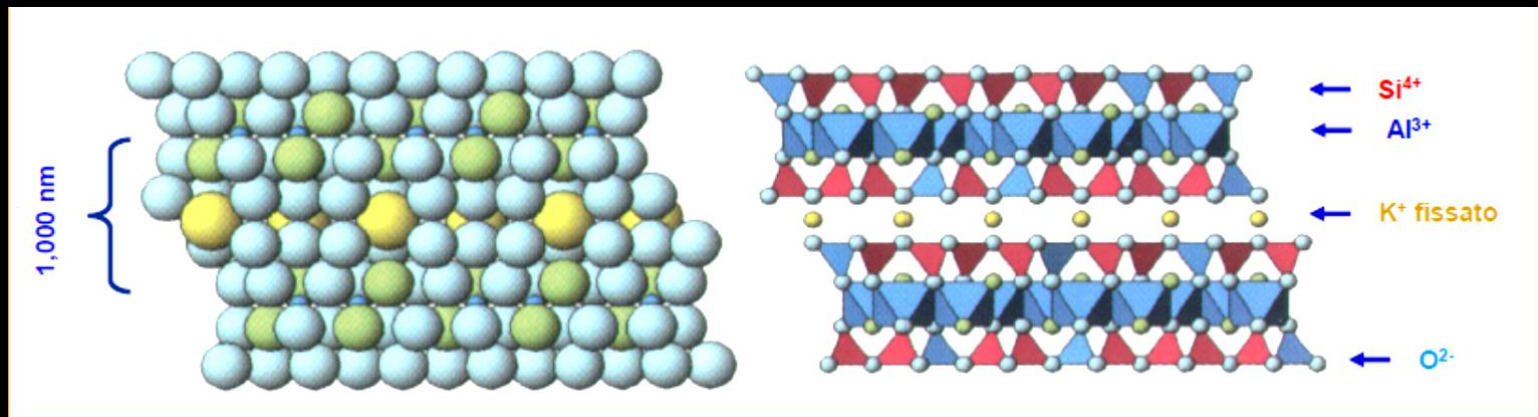
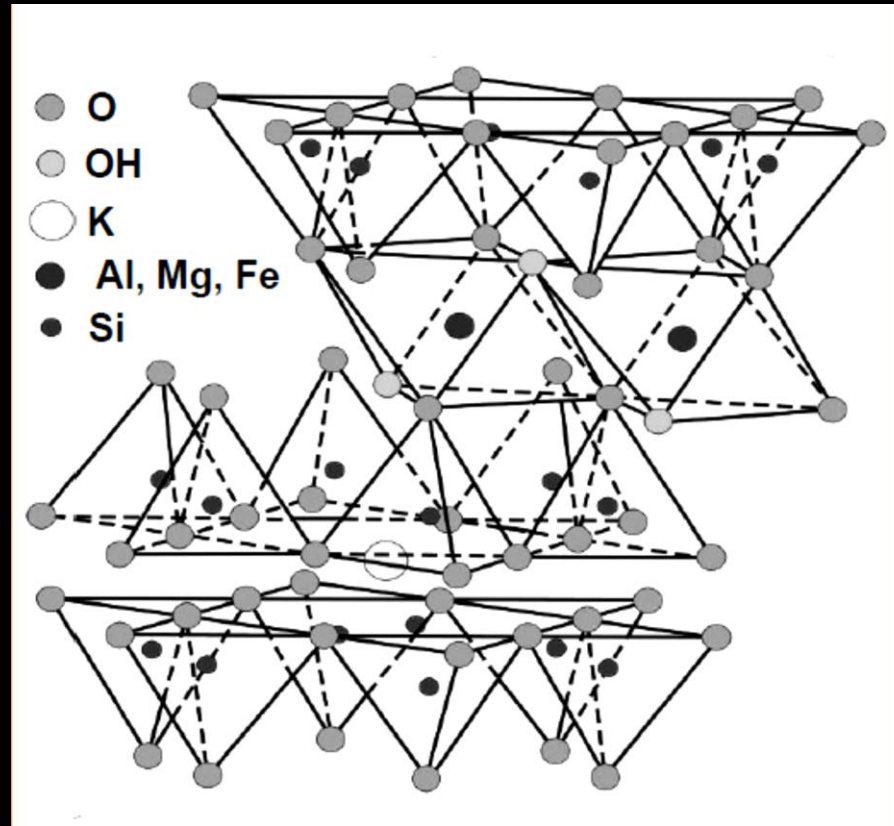
Sostituzioni isomorfe eterovalenti nei fogli tetraedrici (1 Al ogni 4 Si).

Gli strati sono legati tra loro tramite cationi K^+ "fissati" negli spazi interstrato.

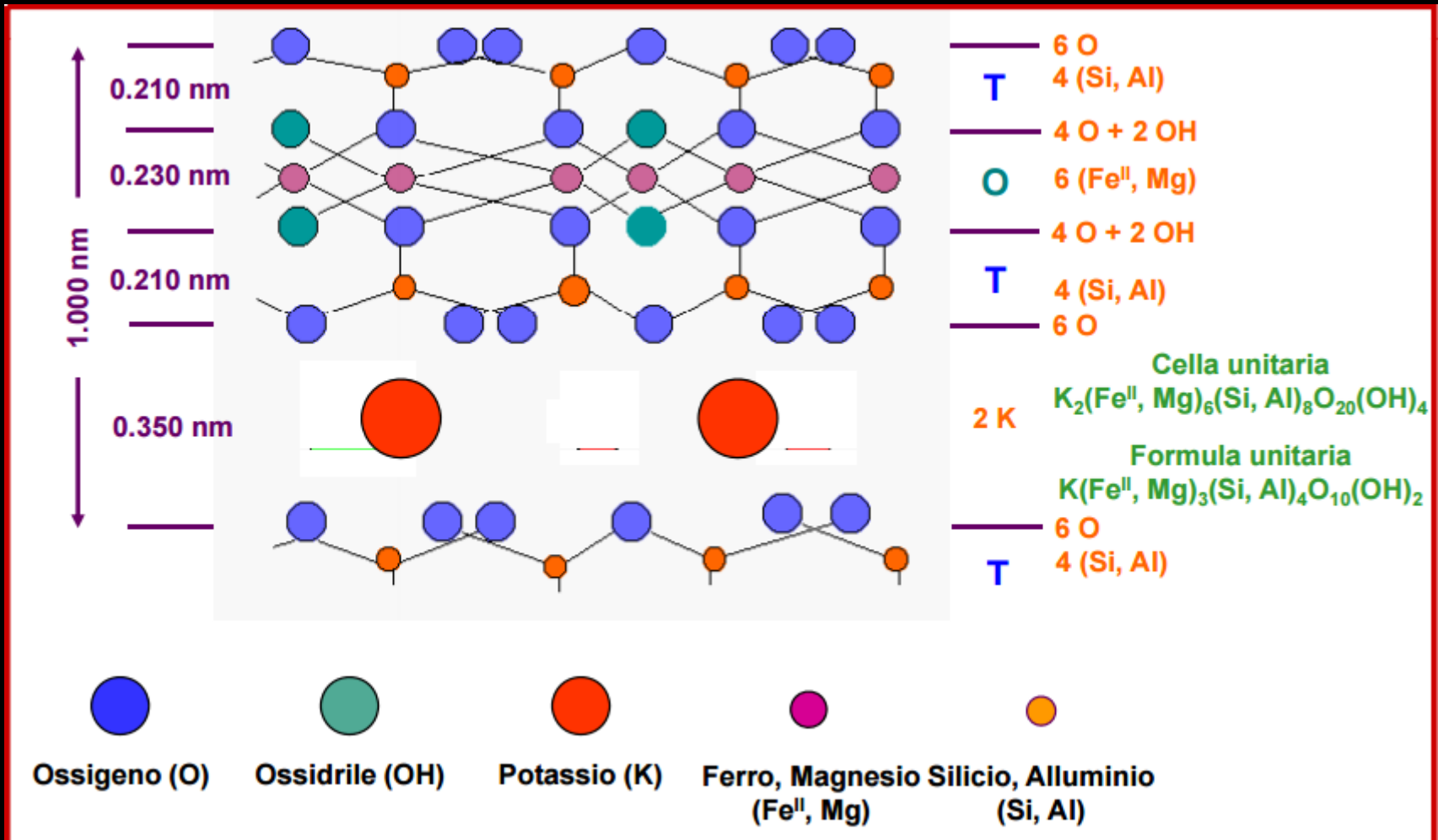


Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1

muscovite (mica)



Minerali argillosi a struttura trimorfica o di tipo 2:1



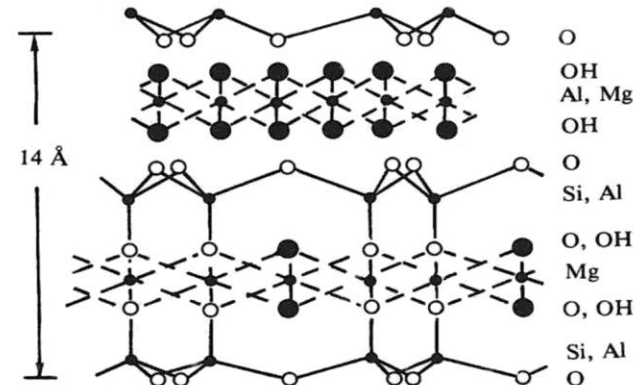
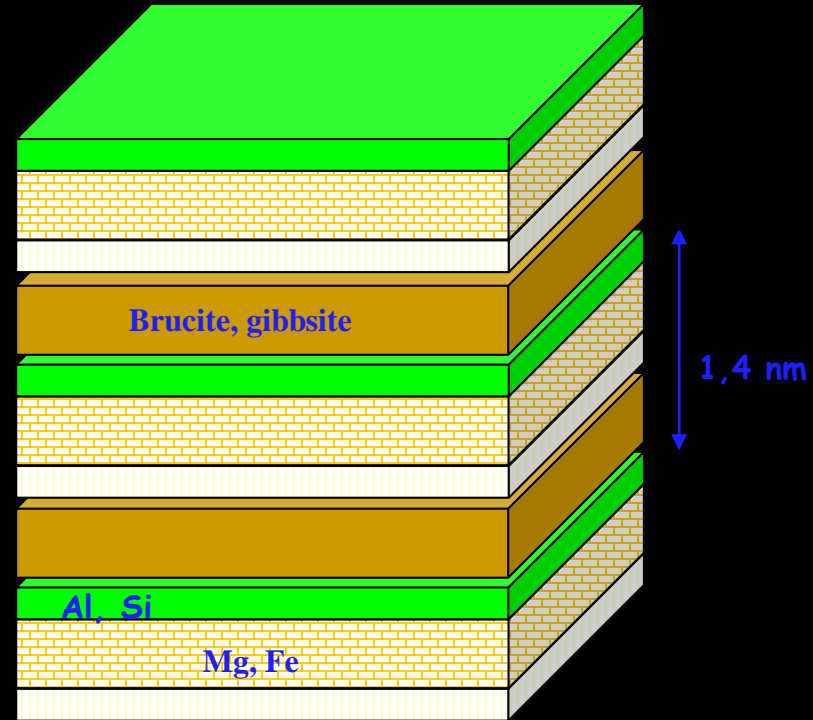
biotite (mica)

Minerali argillosi a struttura tetramorfica o di tipo 2:1:1

Struttura di un cristallo di un minerale argilloso **di tipo 2:1:1** (clorite, sopra) e schema strutturale (sezione) della cella unitaria della clorite (sotto).

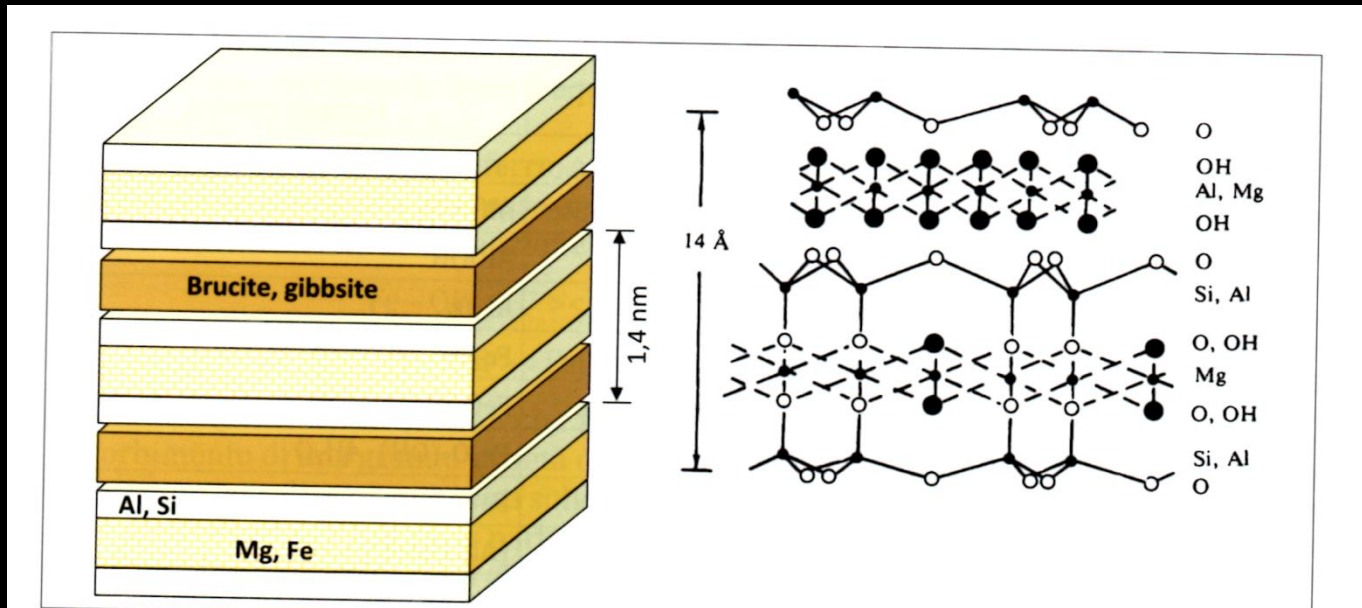
Sostituzioni isomorfe eterovalenti presenti sia nei fogli tetraedrici che nei fogli ottaedrici.

Fogli ottaedrici interstrato, limitate superfici specifiche e distanza basale molto ridotta.



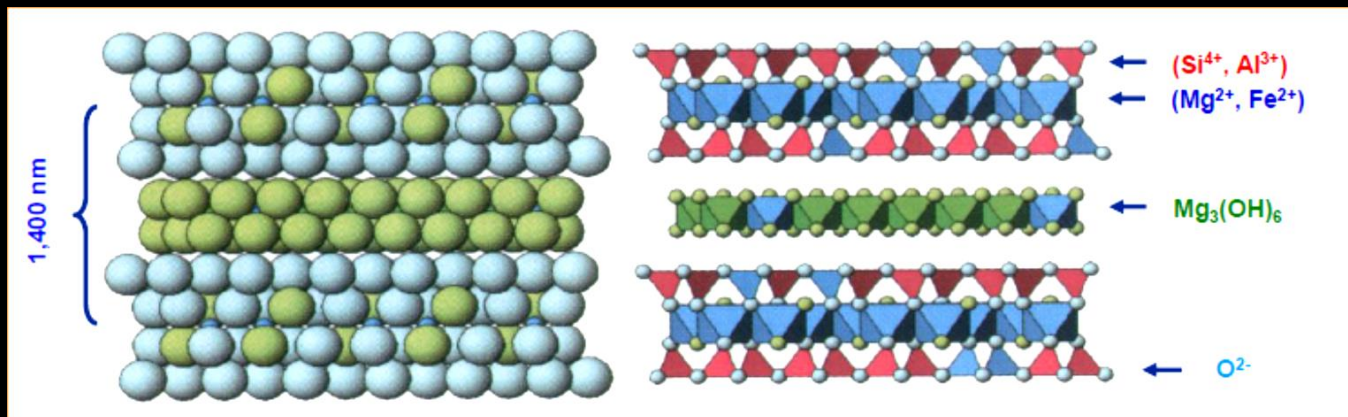
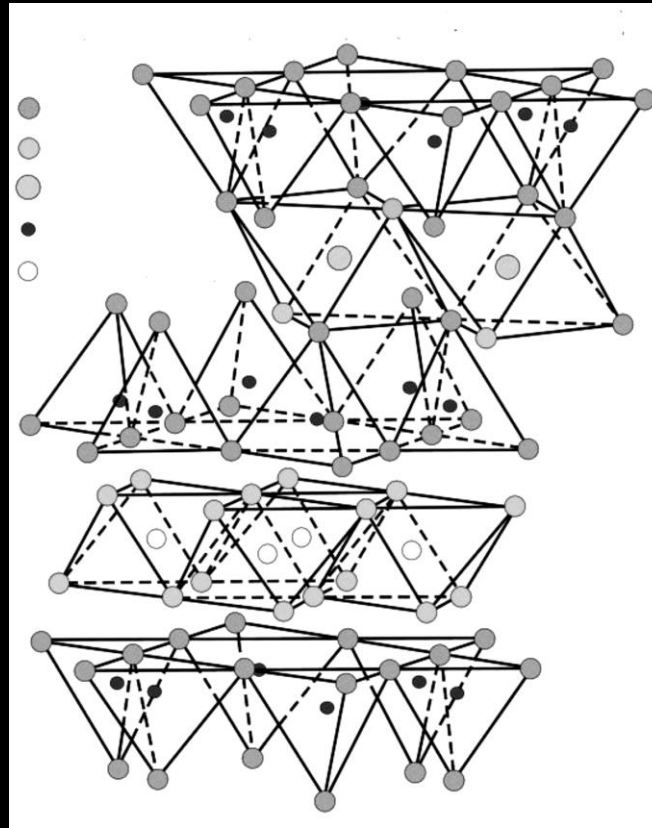
Minerali argillosi a struttura tetramorfica o di tipo 2:1:1

Gruppo delle **cloriti**; il motivo strutturale delle cloriti prevede uno strato TOT (tipo talco) sovrapposto ad un foglio ottaedrico (O) di tipo brucitico $[Mg_3(OH)_6]_n$; non espandibile; sb: 1.40 nm; ss: 70-100 $m^2 g^{-1}$; carica di strato: 10-40 meq $100 g^{-1}$; morfologia: variabile .

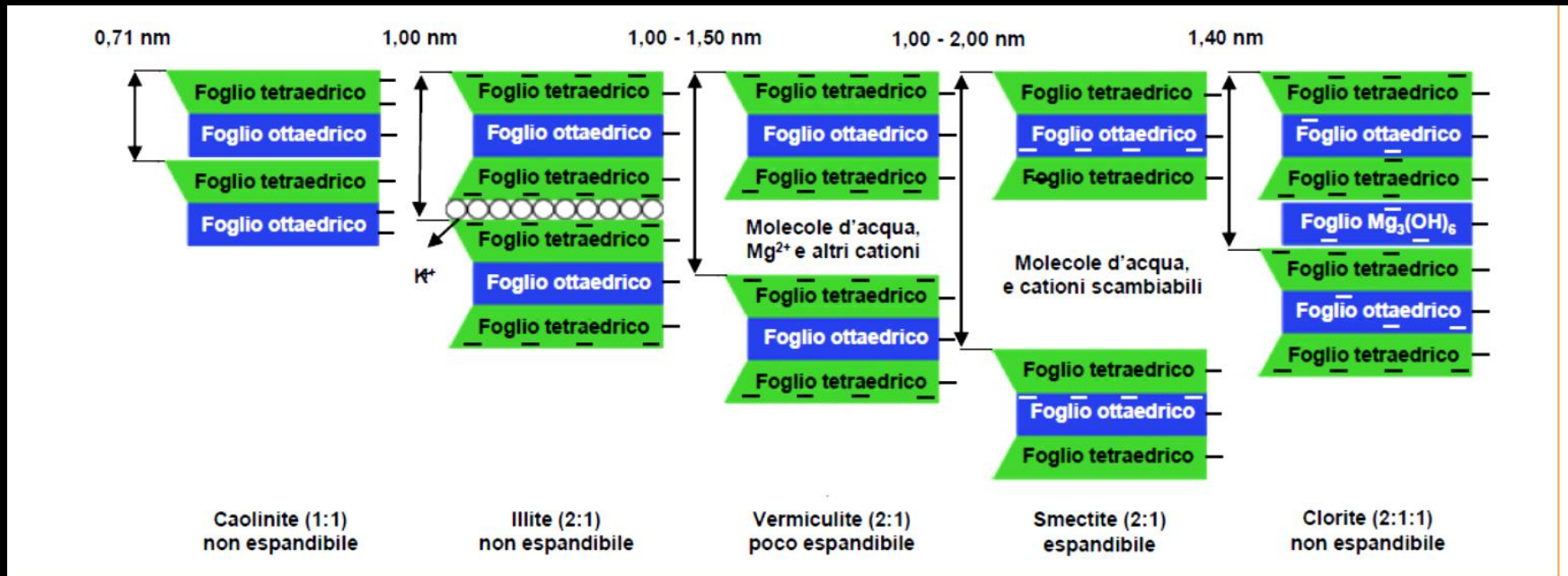


Minerali argillosi a struttura tetramorfica o di tipo 2:1:1

clorite



Principali caratteristiche dei minerali argillosi



Gruppo	Tipo di struttura	Dimensioni (μm)	Area superficiale specifica (m ² · g ⁻¹)		Spaziatura basale (nm)	Carica netta (cmol ₊ · kg ⁻¹)	Capacità di espansione	Morfologia
			Esterna	Interna				
Caolinite	1:1	0,1-5,0	5-30	-	0,71	1-15	Nessuna	Laminette esagonali
Illite	2:1	0,1-2,0	50-100	5-100	1,00	10-40	Bassa	Lamellare
Smectite	2:1	0,01-1,0	80-150	550-650	1,00-2,00	80-120	Elevata	"
Vermiculite	2:1	0,1-0,5	20-120	600-700	1,00-1,50	100.120	Elevata	"
Clorite	2:1:1	0,1-2,0	70-150	-	1,40	10-40	Variabile	"
Allofane	Amorfa	Ø 0,003-0,005	700-1000	-	-	10-40 (+5-30)	-	Nanosfere cave
Imogolite	~Cristallina	Ø 0,002	900-1100	-	-	17 (+40)	-	Nanotubi

Principali caratteristiche dei minerali argillosi

Struttura e proprietà	Caolinite	Illite	Minerali di transizione	Vermiculite	Smectite	Clorite
Tipo di struttura	TO 1:1	TOT 2:1 in particolare nei tetraedri			TOT 2:1 in particolare negli ottaedri	TOTO 2:1:1 nei tetraedri e negli ottaedri
Sostituzioni isomorfe	○					
Carica di strato riferita alla formula unitaria	~0		0,60-0,90		0,25-0,60	~0
Espansione	○	○	●	● ●	● ● ●	○
Accessibilità alle superfici interne	○	●	● ●	● ● ●	● ● ●	○
Capacità di trattenere l'acqua	●	●	● ●	● ● ●	● ● ● ●	●
Capacità d'adsorbimento	●	● ●	● ● ●	● ● ● ●	● ● ●	●
Contrazione della spaziatura basale per inserimento di K ⁺	○	○	● ● ●	● ● ●	●	○
Plasticità, coesione	●	●	● ●	● ● ●	● ● ●	●
CSC	5 - 10 cmol ₊ · kg ⁻¹	20 - 40 cmol ₊ · kg ⁻¹	20 - 40 cmol ₊ · kg ⁻¹	120 - 150 cmol ₊ · kg ⁻¹	80 - 120 cmol ₊ · kg ⁻¹	10 - 40 cmol ₊ · kg ⁻¹
Area superficiale specifica	10 - 30 m ² · g ⁻¹	100 - 200 m ² · g ⁻¹	-	600 - 800 m ² · g ⁻¹	550 - 650 m ² · g ⁻¹	70 - 150 m ² · g ⁻¹