

LA BENTONITE DI PONZA

SUE CARATTERISTICHE COME MATERIALE IMPERMEABILIZZANTE IN RELAZIONE A NUOVE RICERCHE FISICHE E CHIMICHE

G. C. DE ANGELIS - G. NOVELLI (*)

SOMMARIO - Attraverso l'osservazione di alcune caratteristiche chimiche e chimico-fisiche, viene effettuata una indagine sulla struttura e sulla composizione della bentonite estratta dall'Isola di Ponza, che viene esaminata dal punto di vista del suo comportamento quale materiale impermeabilizzante.

Le ricerche permettono di stabilire per quest'argilla una formulazione ed una struttura definite, e portano alla conclusione che le particolari caratteristiche impermeabilizzanti da essa esibite non sono solo da porre in relazione al reticolo montmorillonitico presente, ma anche ad una forma di silice micro-dispersa, rilevatasi come costituente secondario, che dovrebbe esercitare particolari proprietà aggreganti e fissatrici degli elementi basici del terreno e dei materiali con cui viene mescolata.

La costruzione di dighe in terra e di opere di imbrigliamento e conduzione delle acque attraverso canalizzazioni artificiali, ha subito un continuo progresso soprattutto per l'impiego di materiali nuovi e di tecniche operative moderne.

Recentemente si è dimostrato molto interessante l'impiego di materiali colloidali come agenti impermeabilizzanti ed aggreganti per la costruzione di dighe in terra, diaframmi impermeabili, opere di consolidamento, ecc.

Un prodotto che trova crescente impiego in Italia è un particolare tipo di bentonite estratta dall'Isola di Ponza. Essa viene comunemente impiegata secondo i casi, sia in miscela con terreno, sia in miscela con cemento o, talvolta, in miscela ternaria cemento-limo-bentonite secondo le particolari condizioni del lavoro (es. diga S. Valentino ai Laghi Resia, diga di S. Giuliano sul Bradano, sbarramento di Barrea, diga di Vernago sul Senales, diga di Poggio Cancelli, impianti del Basso Nera, serbatoio di Stramentizzo sull'Avisio, ecc.).

Scopo del presente lavoro è stato quello di indagare, attraverso l'osservazione di alcune caratteristiche chimiche e chimico-fisiche, sulla struttura e la composizione di questo particolare minerale, onde meglio valutare il suo comportamento tecnologico quale materiale impermeabilizzante; la ricerca è stata condotta utilizzando tecniche sperimentali di recente sviluppo.

Questa bentonite si rinviene in un giacimento che si presenta come una massa lenticolare compatta, di

notevole spessore, compresa tra strati di tufi vulcanici e limitata in direzione da filoni riolitici che delimitano la continuità della mineralizzazione.

Per l'uso nella impermeabilizzazione delle terre, il minerale viene sottoposto ad una particolare lavorazione ed attivazione al fine di ottenere un prodotto omogeneo e con proprietà tecnologiche costanti: il processo di attivazione consiste essenzialmente nella conversione in forma sodica del costituente montmorillonitico, che allo stato naturale è sotto forma calcica, in modo da ottenere cioè della sodiomontmorillonite molto più attiva per questo particolare impiego.

Alcune analisi granulometriche eseguite sul materiale in polvere, sia nella forma naturale, che in quella scambiata, hanno fornito i seguenti risultati:

	<i>Bentonite naturale</i>	<i>Bentonite scambiata di base (sodica)</i>
particelle superiori a 5 μ	2 %	0,6%
particelle comprese fra 2 e 5 μ	33,8%	15,4%
particelle inferiori a 2 μ	64,1%	83,5%

(Questi valori sono stati ottenuti come medie statistiche di molte letture eseguite al microscopio Universale — ingrandimento 1000 — sui materiali spappolati in acqua in concentrazioni tali da consentire un'agevole possibilità di osservazione).

Sugli stessi campioni usati per le analisi di cui sopra, è stata ripetuta l'analisi granulometrica con il metodo igrometrico ed i valori ottenuti sono riportati nella tabella seguente:

(*) G. C. DE ANGELIS - G. NOVELLI - Laboratorio di analisi chimiche minerarie - Soc. SAMIP.

<i>Bentonite naturale</i>		<i>Bentonite scambiata di base (sodica)</i>	
92,6%	inferiori a 29,1 μ	98,9%	inferiori a 28,9 μ
83 %	» » 19 μ	97,1%	» » 17,8 μ
76 %	» » 13,4 μ	93,6%	» » 12,0 μ
68,2%	» » 9,9 μ	93,6%	» » 9,1 μ
63,6%	» » 7,1 μ	90,0%	» » 6,4 μ
61,7%	» » 5,8 μ	88,1%	» » 4,6 μ
58,5%	» » 4,1 μ	84,6%	» » 4,0 μ
54,8%	» » 3,4 μ	82,6%	» » 3,0 μ

La composizione chimica del minerale naturale è espressa dai seguenti dati analitici:

perdita H ₂ O a 110°C	9,65%
» H ₂ O a 1100°C	5,42%
SiO ₂	65,70%
Al ₂ O ₃	13,55%
Fe ₂ O ₃	1,64%
MgO	0,69%
CaO	1,67%
Na ₂ O	0,64%
K ₂ O	0,84%

La costanza di composizione rilevata in molte analisi ha permesso di valutare il prodotto attraverso una serie di indagini fisiche, chimico-fisiche, roentgenografiche, spettroscopiche e termiche e, sulla scorta di tali dati, questa bentonite può venire caratterizzata con una formulazione definita e può venirle attribuita una corretta struttura reticolare. In base a queste indagini è possibile ricavare elementi atti a chiarire il suo meccanismo di azione ed a riportare il suo impiego tecnologico a dei criteri scientifici. E' da osservare infatti che, per quanto le varie bentoniti possano venire ricondotte ad una struttura elementare comune, tuttavia esistono delle notevoli dif-

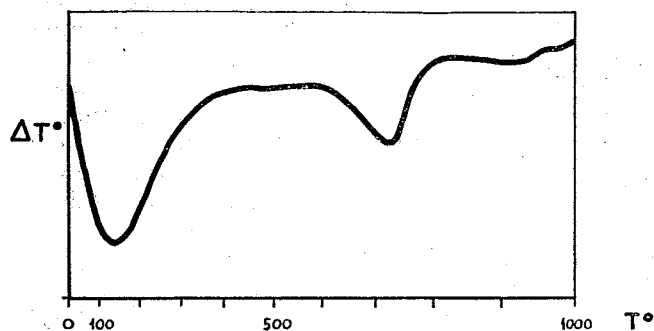


Fig. 1 - Diagramma di analisi termica differenziale della bentonite di Ponza naturale.

ferenze tra tipo e tipo, sia relativamente alla costituzione chimica che allo stato fisico dei costituenti, che ne accentuano o meno le proprietà verso un particolare indirizzo tecnologico.

Riportiamo sinteticamente i risultati sperimentali ottenuti da questa ricerca.

La Fig. 1 rappresenta un diagramma ottenuto dall'analisi termica differenziale eseguita sul minerale in esame:

Il diagramma mostra l'andamento tipico delle montmorilloniti. Esso infatti presenta due chiari massimi endotermici intorno ai 130° ed ai 720° rispettiva-

mente, quindi un andamento finale che potrebbe essere identificato come la successione di due deboli effetti endo ed esotermico verso i 980-1000°.

Così mentre il primo picco indica il massimo della reazione termica provocata dalla perdita di acqua di assorbimento superficiale ed interlamellare, il secondo indica il massimo di una reazione termica che viene associata alla perdita di ossidrili dagli strati ottaedrici del reticolo. In particolare la temperatura di questo secondo massimo (poco più di 700°C) e quella d'inizio della reazione termica a cui esso si riferisce (circa 580°) sono caratteristiche dei mate-

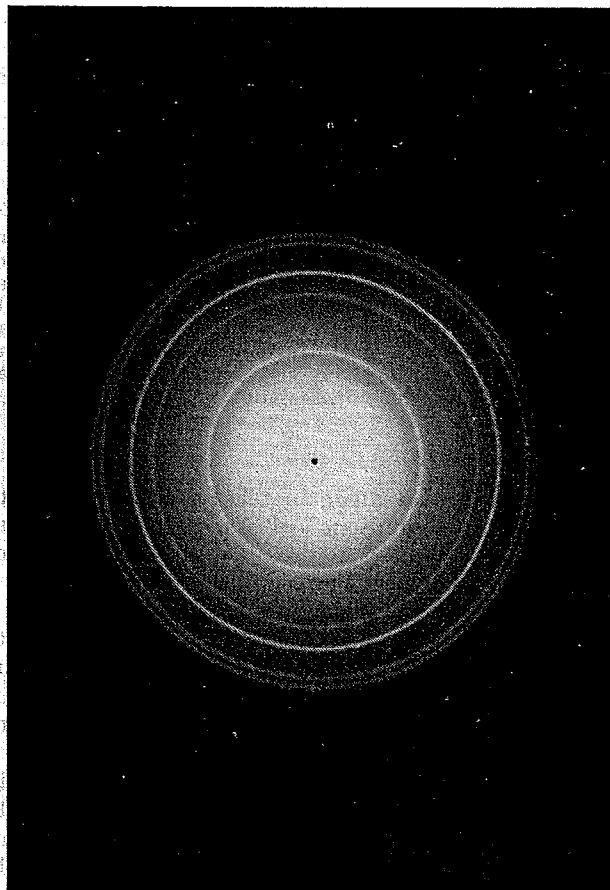


Fig. 2 - Spettro di diffrazione elettronica della bentonite di Ponza.

riali bentonitici aventi una buona organizzazione reticolare.

Sull'andamento finale non è facile precisare la natura delle reazioni poiché esse, come è stato dimostrato, dipendono largamente dalla costituzione chimica particolare e soprattutto dalle specifiche sostituzioni isoforme del reticolo montmorillonitico.

Secondo alcuni autori, le reazioni termiche ad alta temperatura sarebbero da porre in relazione tanto alla demolizione completa del reticolo e perdita degli ultimi ossidrili, quanto alla formazione di nuovi composti (quarzo, cristobalite, ecc.).

La Fig. 2 riporta una microfotografia rappresentante la diffrazione elettronica del materiale in esame, dalla quale è possibile calcolare, mediante la relazione di BRAGG ($n\lambda = 2d \sin \theta$) in cui λ si ri-

cava dalla formula $\lambda = \left[\frac{150}{V} \right]^{1/2}$ le costanti reticolari che risultano caratteristiche della montmorillonite.

La Fig. 3 riporta lo spettro all'infrarosso del prodotto in esame.

E' stato infatti recentemente dimostrato che questa tecnica permette di ricavare informazioni sia sui singoli gruppi molecolari che sulla molecola nel suo insieme. Tale tecnica è molto utile anche nella differenziazione delle argille. Lo spettro è stato ottenuto impastando il minerale con bromuro di potassio e sottoponendo la miscela a pressione al fine di ottenere una pasticca omogenea. Misurando l'assorbimento a diverse lunghezze d'onda, si osserva il caratteristico massimo del costituente montmorillonitico fra 9,5 e 10,5 micron ed inoltre un massimo a 12,5 micron dovuto alla presenza di un componente siliceo non montmorillonitico.

La presenza di SiO₂ non combinata è stata messa in evidenza anche chimicamente, col metodo suggerito da FOSTER per cui alla analisi chimica precedente

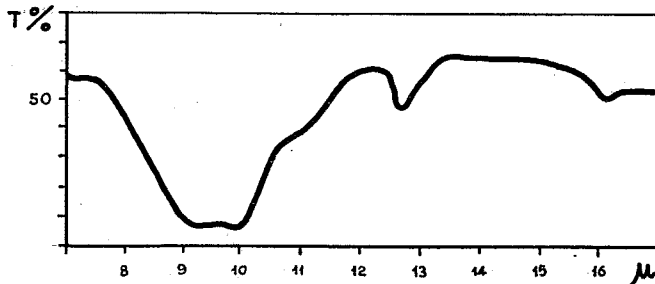


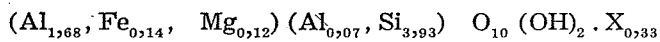
Fig. 3 - Spettro all'infrarosso della bentonite di Ponza.

temente riportata, si è ritenuto più corretto dare la seguente distribuzione percentuale:

SiO ₂	{	35,8%	montmorill.
	}	29,9%	non montmorill.
Al ₂ O ₃		13,55%	
Fe ₂ O ₃		1,64%	
MgO		0,69%	
CaO		1,67%	
Na ₂ O		0,64%	
K ₂ O		0,84%	
- H ₂ O		5,42%	
+ H ₂ O		9,65%	

Infine, una serie di misure del potere di scambio effettuate sia mediante i sistemi classici all'acetato di ammonio, sia mediante il metodo al versenato, ha consentito di valutare il contenuto di basi scambiabili in misura pari a circa 60 meq./100 gr.

La elaborazione dei dati analitici riportati e la valutazione delle informazioni sperimentali di vario genere, permettono di attribuire al costituente montmorillonitico della bentonite di Ponza, secondo il criterio di ROSS ed HENDRICKS, la formulazione seguente:



in cui il primo membro in parentesi indica le sostituzioni isomorfe nello strato ottaedrico il secondo membro quelle negli strati tetraedrici del reticolo ele-

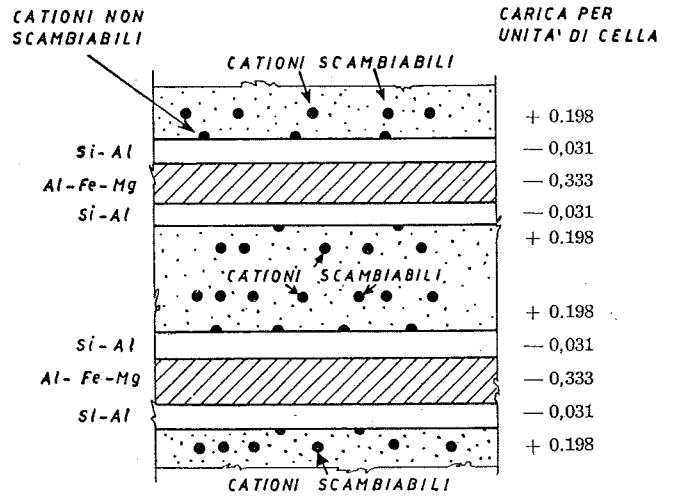


Fig. 4 - Distribuzione di cariche nella montmorillonite contenuta nella bentonite di Ponza.

mentare, mentre con X vengono indicate le basi scambiabili.

Sulla base dei sistemi interpretativi proposti da KELLEY, MARSHALL, OSTHENS e FOSTER, si può inoltre schematizzare la distribuzione delle cariche elementari del reticolo cristallino nel modo indicato in Fig. 4.

Lo schema riportato in Fig. 5 rappresenta, inoltre, in forma tentativa quello di una micella elementare della bentonite in esame.

Il suo meccanismo di azione nei sistemi acquosi deve ricondursi a due caratteristiche fondamentali: la presenza nella struttura a foglietto di una notevole quantità di ioni scambiabili e quella di SiO₂ allo stato non combinato microdisperso.

Lo stato fisico di queste particelle, rilevabile anche attraverso osservazioni al microscopio elettronico (vedi Fig. 6), è tale che sia il costituente montmorillonitico sia quello siliceo contribuiscono a fornire al prodotto in esame le caratteristiche delle sostanze colloidali quali la formazione di sospensioni stabili in acqua, fixotropia, potere gelificante, rigonfiante, ecc.

Sulla base di questa costituzione si può valutare il ruolo che i due costituenti esercitano sul particolare carattere tecnologico del prodotto in esame ai fini del suo impiego come impermeabilizzante.

La proprietà di possedere basi scambiabili è in diretto rapporto con la particolare natura del reticolo montmorillonitico la cui unità cristallina è costituita da tetraedri di SiO₄ collegati con gruppi ottaedrici Al₂O₃ per formare dei piani strutturali complessi nei quali gli atomi di alluminio e silicio sono spesso sostituiti isomorficamente da altri metalli (Mg e Fe).

Queste sostituzioni generano scompensi di cariche che vengono ad essere bilanciate da altri metalli alcalini o alcalino-terrosi che fungono da ioni scambiabili. Questi ioni che si dispongono all'esterno di ogni piano strutturale elementare, sono i principali responsabili dell'importante fenomeno di idratazione subito dal reticolo cristallino cui segue un'espansione del reticolo stesso a causa della presenza di inter-spazi tra unità elementare ed unità elementare che permettono la penetrazione di molecole di acqua. La natura di questi ioni riveste particolare importanza

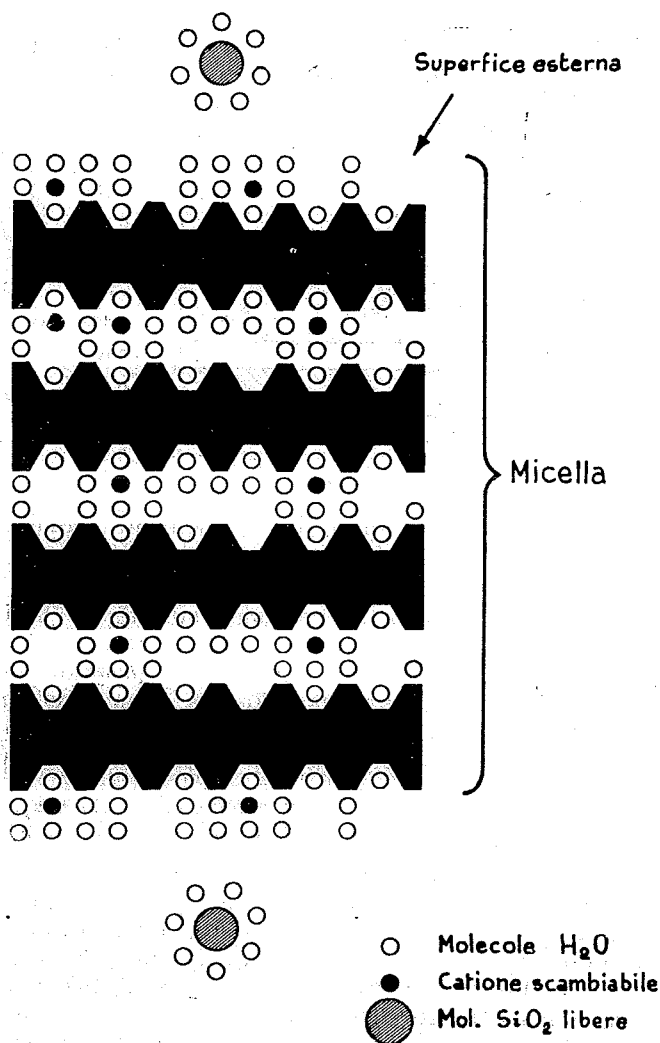
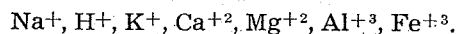


Fig. 5 - Rappresentazione schematica di una micella elementare della bentonite di Ponza.

possedendo ciascuno di essi, per così dire, un diverso potere idrofilo e solvatante; così il massimo rigonfiamento di un pacchetto di strati si ha quando è presente, sotto forma scambiabile, lo ione Na^+ , mentre molto più basso è con lo ione Ca^{+2} . Anche le proprietà dinamiche di questi materiali, e quindi i limiti di ATTERBERG hanno un valore variabile col variare degli ioni scambiabili. Così i limiti di liquidità e plasticità decrescono secondo la serie:

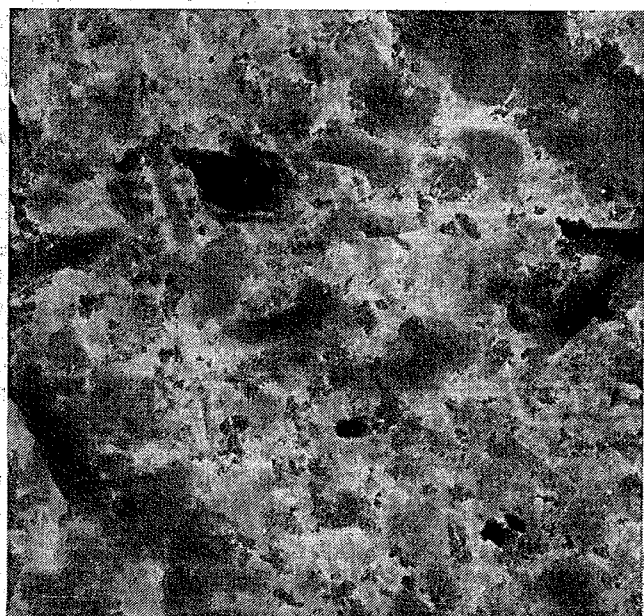


Per quanto sopra detto possiamo interpretare l'azione del costituente montmorillonitico, secondo la quale esso esercita il proprio potere impermeabilizzante quando viene a contatto con l'acqua, considerando il seguente meccanismo:

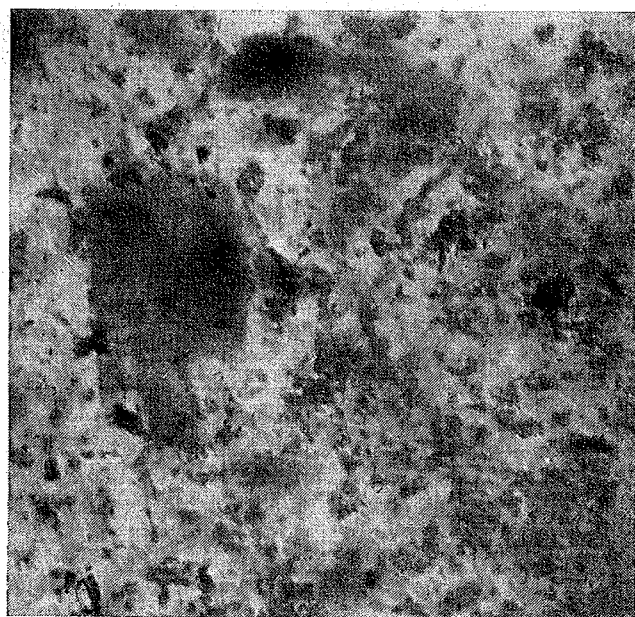
una micella di montmorillonite si può considerare costituita da un sottile pacchetto di strati elementari che possiede una carica negativa. A causa di questa carica ogni micella è capace di respingerne un'altra dando adito alla penetrazione, ed all'assorbimento di molecole di acqua circostanti che vengono particolarmente attratte attorno al reticolo elementare; per questo motivo, mentre il pacchetto si espande in direzione dell'asse c dando luogo al caratteristico fenomeno del rigonfiamento, attorno ad ogni particella si forma un involucro stabile che, raggiunto il suo limite di saturazione, respinge altra acqua anche se si trovi sottoposta a pressione.

Vogliamo ora brevemente fare delle considerazioni sul ruolo del biossido di silicio microdisperso messo in evidenza nel prodotto in esame.

I valori medi (valutati statisticamente sulla produzione industriale) dei limiti di ATTERBERG misurati sulla bentonite di Ponza (convertita in forma sodica), sembrano nel complesso abbastanza confrontabili con quelli di una sodio-montmorillonite. Lo stesso dicasi per le altre proprietà colloidali e rigonfianti.



A



B

Fig. 6 - Micrografie elettroniche della bentonite di Ponza (8000 x).
A = Bentonite naturale
B = Bentonite scambiata

Per questo motivo e per il fatto che il costituente siliceo sopra messo in evidenza è sicuramente presente allo stato microdisperso, si può supporre che esso debba essere considerato particolarmente attivo per quanto riguarda il conferimento delle proprietà colloidali alla bentonite in esame. Anzi dal punto di vista specifico del potere impermeabilizzante, non sembra fuori luogo paragonare il comportamento di questa silice con quello della silice colloidale che si forma nel terreno quando questo viene trattato con iniezioni di silicato sodico.

Mediante questa tecnica, infatti, si impermeabilizza un terreno iniettandovi una soluzione di silicato sodico che, penetrando entro le porosità capillari dei granuli di terra, per un processo idrolitico susseguente floccula *in situ* della silice colloidale che, facendo presa ed indurendo, viene in tal modo a costituire il definitivo legante dei granuli stessi.

La funzione della silice microdispersa libera, va inoltre considerata rispetto ad un'altra caratteristica e cioè dal punto di vista della sua reattività nei riguardi dei materiali basici. Se delle sospensioni di calce vengono dibattute con la bentonite in esame, si osserva una notevole fissazione di ossido di calcio da parte della medesima. E' pertanto logico dedurre che la funzione impermeabilizzante di questo pro-

dotto, specialmente in miscela con cemento, sia da attribuire oltre che alle proprietà del reticolo montmorillonitico, alla capacità di questa silice microdispersa (quindi particolarmente reattiva) di legarsi con gli elementi basici per formare dei complessi insolubili.

Appunto a questa particolare proprietà sono probabilmente da attribuire i risultati, definiti brillanti, dai tecnici che hanno largamente impiegato miscele di cemento-bentonite in molte opere costruite in Italia ed alcuni esempi delle quali abbiamo già citato.

Per concludere possiamo dunque dire che al materiale presentato competono particolari caratteristiche impermeabilizzanti ed interessanti dal punto di vista idraulico le quali non solo sono in relazione al particolare reticolo montmorillonitico in esso presente (e di conseguenza alla quantità e qualità di basi scambiabili poste all'esterno di esso), ma anche alla presenza di una forma di silice microdispersa e quindi particolarmente attiva cui si potrebbero attribuire le proprietà dei geli di silice che operano attivamente nella formazione di aggregati stabili del terreno e che esercitano proprietà fissatrici nei riguardi di elementi basici, sia del terreno che dei materiali con cui viene mescolata.

S. Marinella, 28 febbraio 1957.

Bibliografia

- BRADLEY W. F. & GRIM R. E.: *High Temperature thermal effects of clay and related materials* - Am. Mineralogist, V. 36, pp. 182-201 - 1951.
- CAGLIOTI V., LIBERTI A., BETTINALI C.: *Sulla natura di alcune bentoniti italiane* - Università di Roma - Centro Studi INAIL, 1953.
- FOSTER M. D.: *Geochimica et Cosmochimica Acta* - 3, 143 - 1953.
- FRATINI N. & RIO A.: *Ricerche sul controllo e la preparazione dei cementi pozzolanici* - Ann. di Chimica - Vol. 41 - 1951.
- GRIM R. E.: *Clay Mineralogy* - Mc Graw-Hill Co. Inc. New York 1953.
- GRIM R. E. & ROWLAND R. A.: *Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials* - Am. Mineralogist, V. 27, pp. 746-761, 801-18 - 1942.
- GRIM R. E. & BRADLEY W. F.: *Rehydration and dehydration of the clay minerals* - Am. Mineralogist, V. 33, pp. 50-59 - 1948.
- HUNT J. M.: *Infrared spectra of clay minerals* - Am. Petroleum Inst. Proj. 49 Prelim. Rept. 8, pp. 105-121, New York, Columbia University, 1950.
- HAUSER J.: *Silicic Science*.
- KELLEY P. W.: *Calculating formulas for fine grained minerals on the basis of chemical analysis* - Am. Mineral. V. 30, pp. 1-26 - 1945.
- LAMBE W.: *Soil testing for engineers* - John Wiley Sons, Inc. New York, 1954.
- MARSHALL E. C.: *The colloid chemistry of the silicate minerals* - Academic Press Ind. Publ. - New York, 1949.
- NEUWIRTH E.: *Zur Montmorillonitbildung aus vulkanischen Gläsern* - Berg und Hüttenmännische Monatshefte - Anno 98, fasc. 11, 1953.
- Mc. CONNELL: *The crystal chemistry of montmorillonite* - Am. Mineralogist, V. 35, pp. 166-173, 1950.
- OSTHAUS B. B.: *Interpretation of chemical analyses of montmorillonites - Clays and clay technology* - Proceedings of the first national conference on clays and clay technology - Boll. 169 Department of Natural Resources - Division of Mines - State of California, 1955.
- PERKINS A. T.: *Determination of cation exchange capacity of soils by use of versenate* - Soil Sci, V. 74, pp. 443-446.
- ROSS C. S. & HENDRICKS S. B.: *Minerals of the montmorillonite group. Their origin and relation to soils and clays* - U. S. Geol. Survey Profess. Paper 205 B - 1944.
- ROWLAND R. A.: *Differential thermal analysis of clays and carbonates* - Clays and clay technology - Boll. n. 169 Department of Natural Resources - State of California, pp. 151, 1955.
- SAMUELS S. G.: *The effect of base exchange on the engineering properties of soils* - Dpt./Sci. and Indus. Res. Bldg. Res. Sta., Rept. C. 176, pp. 16.
- WINTERKORN H. F. & MOORMAN R. B.: *A study of changes in physical properties of Putnam soil induced by ionic substitution* - Highway Res. Board Proc. - V. 21, pp. 415-434 - 1941.

SOMMAIRE - Par l'observation de quelques caractéristiques chimiques et physico-chimiques de la bentonite extraite dans l'île de Ponza, on examine, dans cet étude, le comportement de celle-ci au point de vue de l'impermeabilisation des terrains. Les recherches décrites dans cet étude ont permis de déterminer une structure et une formulation définies pour cette argile spéciale. D'après cela les caractéristiques d'impermeabilisation de la bentonite examinée ne sont pas du seulement aux propriétés du réticule montmorillonitique, mais aussi à la présence de particules de silice colloidale active qui peuvent présenter des particulières propriétés d'agrégation et de fixation des éléments basiques des terres et des matériels aux quels la bentonite est mélangée.

SUMMARY - By the observation of certain chemical and physical-chemical characteristics of bentonite obtained from the deposits of the Isle of Ponza, a study is effected of the structure and of the composition of this bentonite, examining it mainly from the point of view of its behaviour as an impermeabilizing material. The research leads to the conclusion that this clay has definite composition and structure and that its special impermeabilizing properties depend not only on the nature of the montmorillonite lattice, but also on the presence of a form of silica dispersed as extremely small particles, present in the mineral as a secondary constituent, which is assumed to have efficient aggregating and fixative properties in relation to the alkaline elements of the soil and of the other materials with which it may be mixed.