

ETTORE AZZARO *, EUGENIO BARRESE, BRUNO DI SABATINO *, CIRIACO GIAMPAOLO *

PROCESSI SECONDARI SU LEUCITI:
L'HALLOYSITIZZAZIONE IN PRODOTTI LAVICI A SUD-OVEST
DEL LAGO DI BRACCIANO.
CONFRONTO CON I RISULTATI SPERIMENTALI **

RIASSUNTO. — Nel settore meridionale dei Vulcani Sabatini, alcuni prodotti lavici, sottostanti al « tufo di Bracciano », sono localmente interessati da processi di trasformazione intensi che, pur conservandone l'originaria struttura, li hanno resi localmente del tutto incoerenti.

Sono stati analizzati tre campioni, il primo pressochè intatto, il secondo analcimizzato, mentre il terzo, incoerente, risulta halloysitizzato.

Il processo di analcimizzazione comporta la lisciviazione pressochè totale del K_2O ed una sostituzione leggermente deficitaria di Na_2O .

Quello di halloysitizzazione si realizza con l'asporto pressochè totale di Na_2O (tracce di analcime) e totale del K_2O legato alla leucite. Vengono ricostruiti i caratteri chimico-fisici di entrambe le trasformazioni.

RÉSUMÉ. — Dans le secteur méridional du Système Volcanique Sabatino, quelques volcanites laviques, situées au dessous du « tufo di Bracciano », ont supporté localement remarquables transformations tardives lesquelles, si n'ont pas oblitéré totalement l'originelle texture, ont cependant produit des roches très désagrégables.

Les AA. ont analysé trois lithotypes: le premier représente la roche primitive presque intacte; le deuxième a subi une transformation de leucite à analcime, tandis que dans le troisième, incohérent, on retrouve halloysite (10 Å) prépondérante.

Le processus de formation de l'analcime se réalise avec la solubilisation du K_2O et le remplacement metasomatique presque complete par Na_2O de l'originelle leucite.

La transformation en halloysite est réalisés avec l'éloignement de K_2O (leucite) et de Na_2O (analcime).

On a déduit les caractères chimiques et physiques des tous les deux processus de transformations.

Negli anni passati sono state effettuate numerose esperienze di petrologia sperimentale per verificare la stabilità della leucite, allo stato solido, nell'intervallo di temperatura compreso tra gli 800° C ed i 300° C. Le miscele sottoposte ad analisi sono state quattordici. Sette sono proiettate nella rappresentazione triangolare del « sistema petrogenetico residuale » (fig. 1)*** e comprendono, nei confronti della com-

* Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università degli Studi di Roma.

** Lavoro eseguito nell'ambito del Centro di Studio per la Mineralogia e Petrologia delle formazioni ignee del C.N.R..

*** Per le didascalie delle figure vedere il testo.

posizione stechiometrica della leucite, gels che sottintendono la partecipazione di molecola anidra analcítica ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), difetti di silice ($-5\% \text{SiO}_2$), eccessi ($+5\% \text{SiO}_2$); le altre 7 composizioni amorfe sono corrispondenti alle prime ma con un contenuto fisso in molecola anortitica pari al 15% ⁽¹⁾ (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975 a e 1975 b).

Nelle esperienze effettuate ad 1 kb, con percentuali in H_2O comprese tra il 15 ed il 25%, a temperature inferiori ai 373° C e cioè in presenza di liquido, è stata

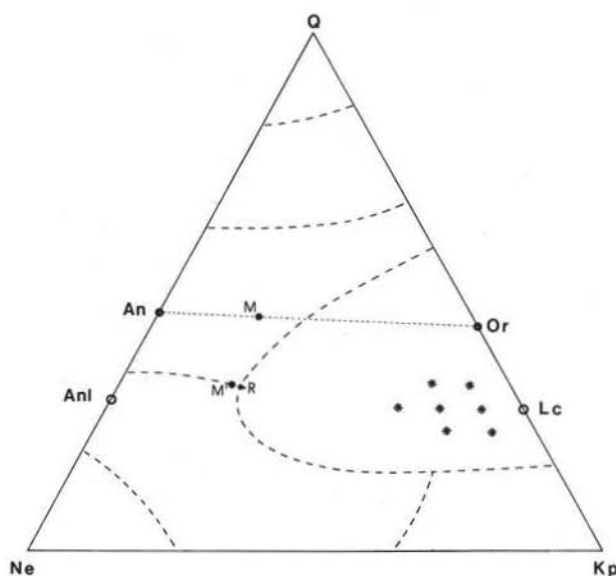


Fig. 1.

riscontrata la partecipazione di minerali argillosi, quali termini montmorillonitici ed illitici (a scarso indice di cristallinità) (fig. 2).

In relazione alle composizioni investigate ed a quella della leucite, le montmorilloniti richiedono partecipazione di molecole anortitiche ed eccessi di SiO_2 , mentre i prodotti illitici si formano in carenza di calcio e relativa abbondanza di Al_2O_3 e K_2O , in concomitanza con difetti in SiO_2 (sistema chiuso).

Tali minerali, ma soprattutto la montmorillonite, sono comunemente presenti nei prodotti naturali del Sistema Vulcanico Sabatino, sia in piroclastiti che in prodotti di alterazione di lave.

Però il termine argilloso più comune è risultato, alle indagini di campagna ed

⁽¹⁾ Si ringrazia vivamente il prof. D.L. HAMILTON, sotto la cui guida, sono stati preparati i gels.

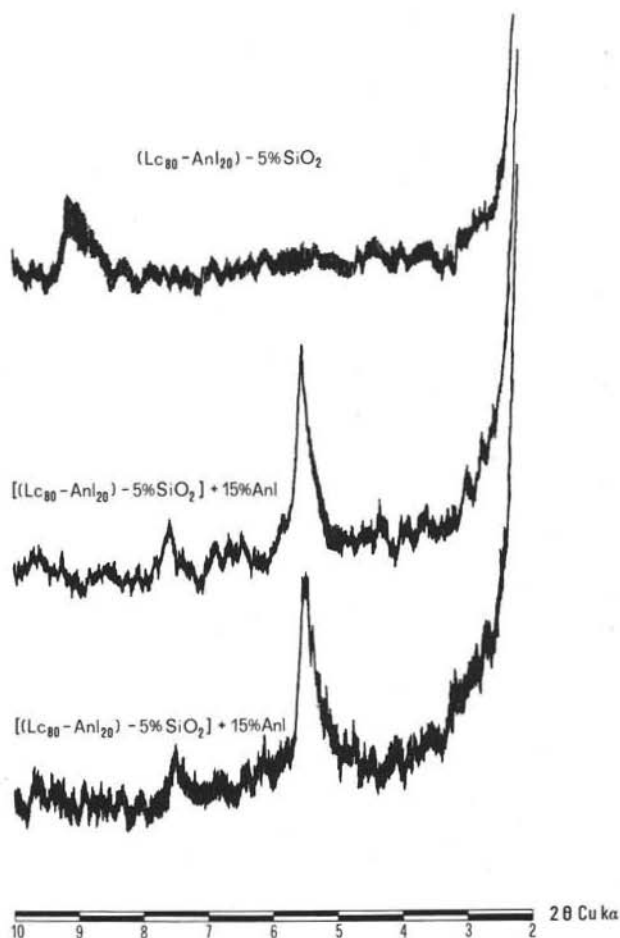


Fig. 2.

alle analisi di laboratorio, l'halloysite, in genere nella forma idrata ⁽²⁾.

Oggetto del presente lavoro sono lo studio e l'interpretazione petrogenetica di alcuni vistosi processi di halloysitizzazione operati da acque meteoriche sulla leucite di alcune manifestazioni laviche alcalino-potassiche affioranti a sud-ovest del Lago di Bracciano.

Le colate di lava che sono state sottoposte ad indagine sono quelle di Colle dell'Aino, Monti Li Quadri, Bocca Ronconi, Campo del Pero e di altri settori limitrofi, tutte poste in corrispondenza del displuvio tra il bacino del Lago di

⁽²⁾ Per la complicata e molteplice nomenclatura rimandiamo a MACEWAN (1947), a BROWN (1961) ed a DEER ed altri (1967). Da noi saranno comunemente usate le denominazioni di *halloysite idrata* per i termini con riflesso basale a 10,0 Å e di *halloysite* per quelli con parametro pari a 7,7-7,2 Å.

Bracciano, a nord, ed il bacino del Fosso della Mola; vengono a giorno dove l'erosione ha permesso l'asporto della copertura, localmente esile, del soprastante « tufo di Bracciano » (3). La parte sommitale dei « tufi stratificati varicolori de La Storta » (4), dove affioranti nel settore, è caratterizzata dalla presenza di depositi palustri, torbosi, argillosi, gradati e talora con stratificazioni incrociate, che, unitamente alla paleomorfologia pianeggiante, offrono gli attestati del perdurare di condizioni limnico-palustri anche contemporaneamente all'emissione a giorno dei prodotti effusivi in studio, in essi interposti.



Fig. 3.

Le vulcaniti laviche mostrano di consueto superfici mammellonate; sono frequenti esfoliazioni cipollari, nonchè fessurazioni colonnari spesso accompagnate da processi di alterazione talora così spinti da provocare un disfacimento ed una incoerenza anche completi.

I campioni da noi analizzati sono stati prelevati in cava, su dei termini ad esfoliazione cipollare; il nucleo, pressochè inalterato e di aspetto vacuolare, è caratterizzato da piccoli fenocristalli di leucite (3-5 mm); ai bordi, ancora consistenti ma meno tenaci, si osserva la completa opacizzazione del feldspatoide potassico, mentre la matrice incoerente periferica, pur conservando i caratteri petrostrutturali macroscopici, è caratterizzata da argillificazione assai spinta.

(3) (4) Si è adottata, per le formazioni piroclatiche, la terminologia di MATTIAS e VENTRIGLIA, 1970.

I termini freschi, all'analisi microscopica, risultano delle tefriti a leucite. Oltre che dal feldspatoide sono composti, nella prima generazione, da ossidi metallici, pirosseni di tipo augitico di forma allungata, sensibilmente zonati e parzialmente

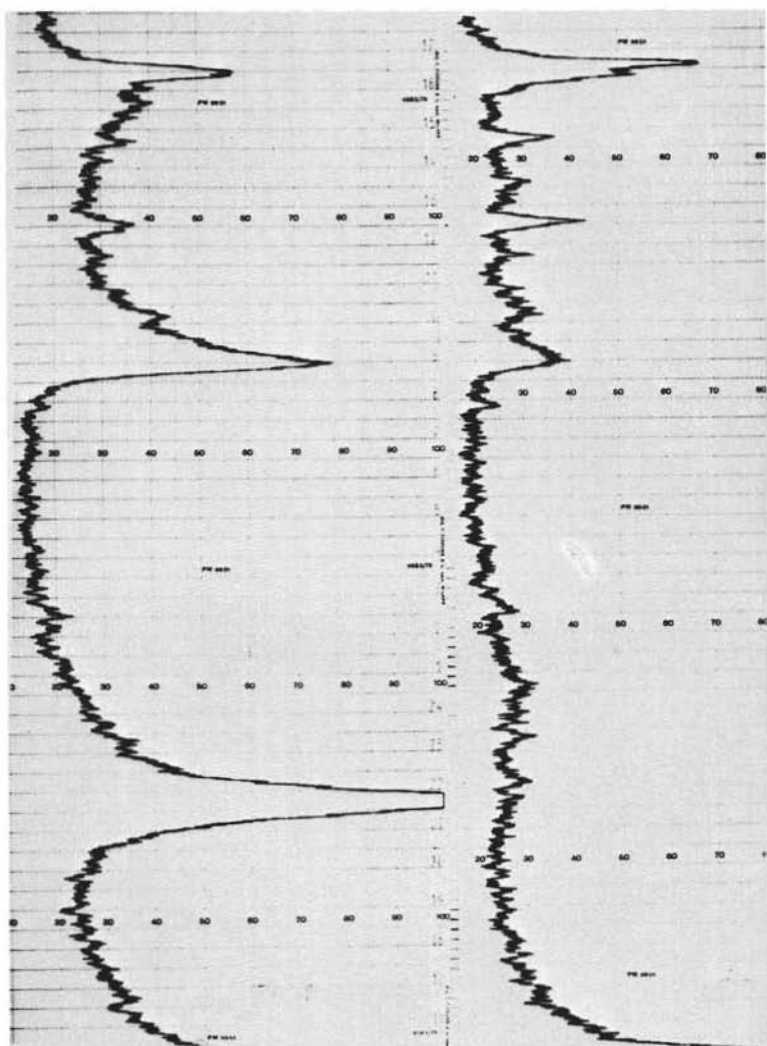


Fig. 4.

riassorbiti, plagioclasti labradoritici, anche in glomeruli con il pirosseno; la matrice di fondo mostra la partecipazione, oltre che degli ossidi metallici, di leucite, di pirosseni non idiomorfi, di plagioclasti labradoritico-andesinici, zonati sino a composizioni anortoclastiche, e di sanidino; i feldspati alcalini sono ben evidenziati anche

all'analisi roentgenografica. Nelle cavità si rinvennero rari individui zeolitici, a sezione esagonale (fig. 3), riconosciuti come herschelite all'esame diffrattometrico.

Il litotipo sottoposto a completa analcimizzazione conserva perfettamente i caratteri strutturali e tessiturali. Pirosseni, plagioclasti, k-feldspati non hanno partecipato al processo secondario ed appaiono del tutto confrontabili con quelli dei litotipi freschi; solo la leucite è completamente trasformata in analcime, mentre le indagini operate per diffrattometria X attestano una ridotta partecipazione di halloysite idrata.

Il prodotto argillificato denuncia la drasticità dell'avvenuto processo di halloysitizzazione, drasticità riflessa anche dalla sensibile frammentazione e fratturazione dei fenocristalli di pirosseno e plagioclasto; gli individui feldspatici e pirossenici della matrice di fondo appaiono di dimensioni decisamente più limitate, ma l'analisi diffrattometrica conferma che le fasi non hanno partecipato al processo di alterazione; invece le «leuciti» originarie risultano parzialmente solubilizzate con rideposizione di halloysite idrata in forme botroidali e concrezionate: il minerale argilloso, all'osservazione ottica denuncia una leggera birifrangenza ed una polarizzazione di aggregato. Le analisi roentgenografiche, solo dopo separazioni con liquidi pesanti, comprovano contenuti assai modesti in montmorilloniti ed in analcimi.

Sugli individui trasformati di leucite, dopo separazioni manuali ed eliminazione delle fasi associate tramite liquidi pesanti, sono state effettuate numerose determinazioni. Appaiono costituiti essenzialmente da halloysite idrata, mentre non è stato riconosciuto alcun contenuto di halloysite (7,7-7,2 Å). Quando il campione viene macinato energeticamente si opera la distruzione completa del riflesso basale a 10,0 Å (fig. 4).

In fig. 5 sono riportati i risultati delle analisi diffrattometriche, previo riscaldamento a varie temperature (55° C, 110° C, 180° C, 300° C, 400° C, 600° C, 800° C, 900° C, 1000° C). Il riflesso basale, che a temperatura ambiente (25° C) è pari a circa 10,0 Å, già a 55° C si sposta a valori di 7,7 Å; con l'incremento termico tende gradualmente a localizzarsi su valori di circa 7,2 Å. A 600° C il reticolo cristallino appare altamente disordinato (BRINDLEY ed HUNTER, 1955; ROY ed AL., 1955).

Ci appare interessante segnalare come, alle alte temperature e per riscaldamento prolungato, si verifichi una progressiva cristallizzazione di quarzo, che presuppone nella halloysite idrata di partenza la presenza di gel di silice originato nella trasformazione della leucite.

Per verificare situazioni intermedie nel salto parametrico da 10,0 Å (halloysite idrata) a 7,7 Å (halloysite), il riscaldamento è stato limitato a 35°-40° C (in ambiente anidro): già dopo 30 minuti l'effetto basale è localizzato a 7,7 Å ed operando anche per tempi molto lunghi non subisce ulteriori spostamenti (fig. 6).

Tentativi operati per accertare eventuali reversibilità del processo di disidratazione, messi in atto con un'esposizione prolungata all'umidità atmosferica, sono risultati del tutto negativi anche dopo un mese (fig. 6); il processo risulta del tutto irreversibile anche in presenza di acqua.

L'analisi DTA-TGA-DTG evidenzia una perdita di peso, rispondente, nel nostro caso, a circa 3,2 molecole di acqua per formula unitaria, che si realizza nell'intervallo di temperatura tra 40° C e 130° C, con andamento leggermente bimodale della curva DTG. Alle temperature di 500°-550° C si ha invece la perdita di 4 molecole di acqua, sempre sulla base della formula unitaria dell'halloysite. La reazione esotermica a circa 950° C è tipica delle kanditi (fig. 7).

In tab. 1 vengono riportati i risultati delle analisi chimiche delle rocce in «toto», operate sui campioni di un nucleo inalterato (CdP 1), dei bordi analcimizzati (CdP 2), e del prodotto completamente argillificato (CdP 3), i relativi parametri di Niggli e della base e della norma molecolare secondo CIPW-Niggli (5).

Il confronto tra il termine fresco e quello analcimizzato evidenzia essenzialmente un allontanamento del potassio, che viene completamente lisciviato e sostituito dal sodio (DI SABATINO et AL., 1976).

Su basi chimiche il processo di halloysitizzazione comporta una sensibile diminuzione di SiO₂ ed un modesto incremento percentuale di allumina, che risulta sostanzialmente inamovibile; le variazioni più vistose, comunque, sono quelle relative agli alcali che diminuiscono fortemente essendo pressochè completamente asportati il potassio ed il sodio, rispettivamente legati alla leucite ed all'analcime; i contenuti residui di tali elementi sono giustificati dalla partecipazione paragenetica di plagioclasti e di K-feldspato che appaiono fasi, di fatto, esenti da processi secondari.

La proiezione dei singoli litotipi, su basi normative, nel diagramma Or-Ab-(±Q) (sistema petrogenetico residuale), riportata in fig. 8, evidenzia le notevoli dispersioni chimiche conseguenti ai processi secondari. In particolare dalle rocce inalterate francamente alcalino-potassiche si passa a prodotti pseudo-

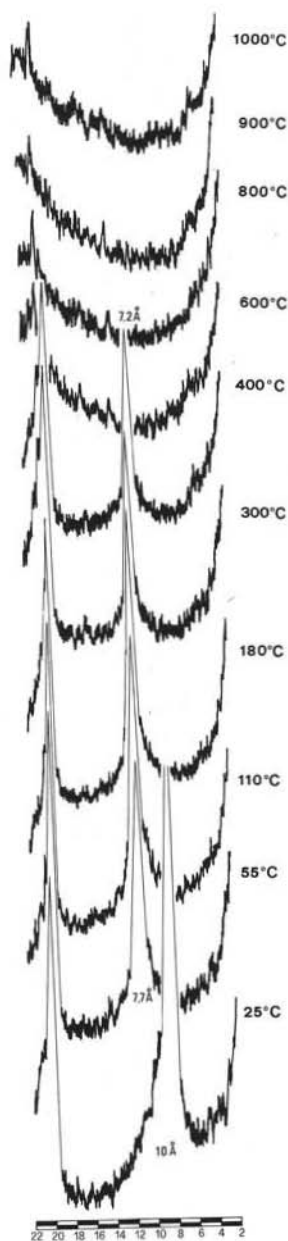


Fig. 5.

(5) Si ringraziano il Prof. L. LORETO e la Dott.ssa R. FARINATO per l'elaborazione elettronica dei calcoli.

sodici per fissazione di sodio e lisciviazione, in sistema aperto, di potassio (analcimizzazione: DI SABATINO ed Al., loc. cit.) ed a rocce sovrassature, a causa dell'asporto pressochè totale degli alcali, nonostante sia stato verificato anche un parziale allontanamento della silice (halloysitizzazione di leucite ed analcime).

TABELLA 1

	ANALISI CHIMICHE				PARAMETRI NIGGLI		
	CdP 1	CdP 2	CdP 3		CdP 1	CdP 2	CdP 3
SiO ₂	51.27	48.99	43.16	si	I45	I38	I23
TiO ₂	0.59	0.63	0.77	al	29.7	28.9	35.2
Al ₂ O ₃	17.72	17.46	20.91	fm	26.6	28.3	32.8
Fe ₂ O ₃	4.41	5.22	7.32	c	22.8	23.5	24.4
FeO	2.24	2.05	1.91	alk	20.8	19.2	7.5
MnO	0.16	0.17	0.19	k	0.72	0.22	0.42
MgO	2.70	2.85	2.84	mg	0.43	0.42	0.37
CaO	7.49	7.78	7.98	ti	1.26	1.34	1.65
Na ₂ O	2.09	5.46	1.17	p	0.37	0.47	0.50
K ₂ O	8.31	2.35	1.75	o/fm	0.86	0.83	0.74
P ₂ O ₅	0.31	0.39	0.41	qz	-37.45	-38.37	-6.82
H ₂ O ⁺	1.61	4.81	6.63	w	0.64	0.70	0.78
H ₂ O ⁻	0.74	1.48	4.88				
Totale	99.64	99.54	100.32				

BASE MOLECOLARE

	Q	Kp	Ne	Ca1	Cs	Fo	Fa	Fs	Cp	Ru
CdP 1	28.31	30.32	11.58	8.91	6.45	5.75	2.87	4.75	0.63	0.42
CdP 2	27.60	8.80	31.06	10.10	6.46	6.23	2.73	5.76	0.81	0.46
CdP 3	35.06	7.12	9.71	25.60	5.29	4.11	2.80	8.78	0.92	0.62

CATANORMA

	Q	Cp	Ru	Hm	Mt	An	Or	Ab	Co rd	Wo	Hy	En
CdP 1	-7.42	0.62	0.42	0.00	4.74	14.86	50.53	19.31	0.00	8.60	0.67	7.67
CdP 2	-7.11	0.81	0.46	0.21	5.45	16.83	14.66	51.76	0.00	8.61	0.00	8.31
CdP 3	4.86	0.92	0.61	2.12	5.61	42.67	11.87	16.17	9.69	0.00	0.00	5.47

In fig. 9 viene riportata la proiezione, sempre su basi normative, nei confronti delle molecole Ab-Or-An. Anche in questo caso si rileva una considerevole dispersione dei punti rappresentativi; in particolare, a causa della perdita in alcali e, di riflesso, dell'impovertimento notevole di molecole Ab ed Or, e del conseguente incremento in allumina, si determina nell'algoritmo petrochimico, per la presenza del pirosseno nella roccia, la costruzione di alti contenuti in molecola anortitica che non trovano riscontro alcuno nella paragenesi dei prodotti completamente halloysitizzati.

Si possono quindi operare alcune considerazioni sulle condizioni chimico-fisiche che hanno regolato i due processi di trasformazione.

Il contenuto in H_2O varia vistosamente passando dai termini freschi ($H_2O_{tot.} = 2,35\%$) a quelli analcimizzati ($H_2O_{tot.} = 6,29\%$) e l'incremento è elevatissimo nei prodotti argillificati ($H_2O_{tot.} = 11,51\%$); non esistono indicazioni che tale acqua possa provenire direttamente dai fusi alcalino-potassici; infatti il contenuto in H_2O delle lave fresche è decisamente modesto e probabilmente in parte associato alle

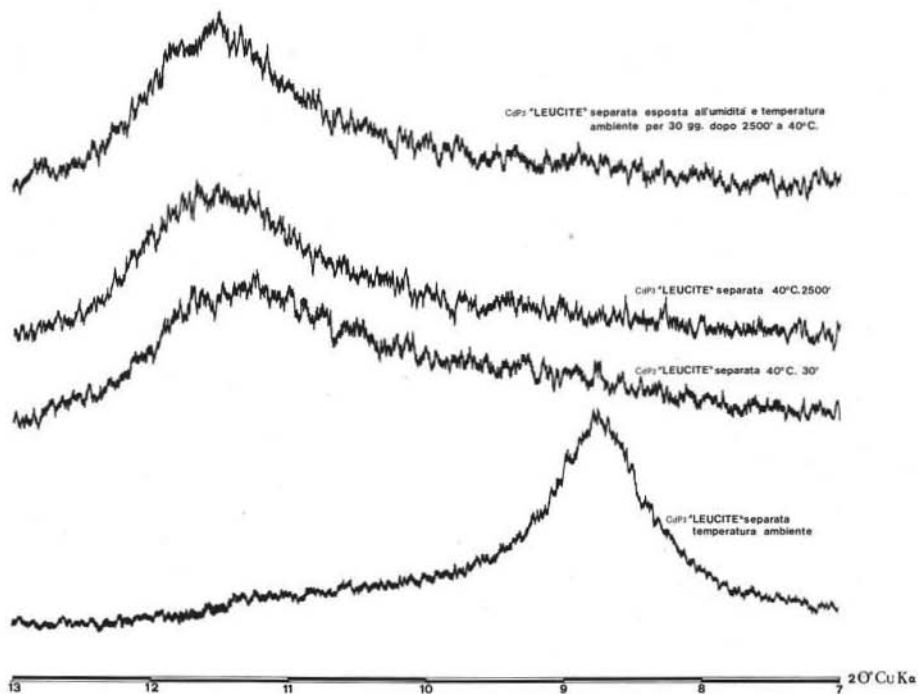


Fig. 6.

scarse frazioni zeolitiche presenti; la paragenesi dei litotipi inalterati è infatti rappresentata da ossidi metallici, pirosseni, leucite, e feldspati, fasi decisamente « pirogene », mentre mancano fasi ossidrilate. Si può quindi ritenere che l' H_2O acquisita con i processi di trasformazione secondaria provenga dall'esterno ed in questo caso, con ogni probabilità, è da ricondurre ad apporti vadosi.

I minerali presenti nei tre litotipi possono consentire altresì indicazioni relative alle condizioni di pH.

Per quanto concerne la roccia fresca è già stato accennato alla presenza nelle cavità, per deposizione secondaria, di zeoliti di tipo herschelitico (formula schematica: $NaAlSi_2O_6 \cdot 2 H_2O$). Si ritiene opportuno invocare la formazione di queste ad un pH da neutro a basico; infatti la leucite in ambientazioni debolmente acide,

soprattutto se a caldo, è attaccata chimicamente con lisciviazione di potassio; inoltre è noto che la deposizione di herschelite, e delle zeoliti in genere, richiede condizioni neutre o alcaline.

Il processo di analcimizzazione appare verificato in ambienti pressochè neutri, infatti un pH anche leggermente acido determinerebbe l'attacco chimico dell'analcime con allontanamento del sodio; una leggera tendenza ad una debole acidità appare, d'altra parte, attestata dalla partecipazione di limitati contenuti halloysitici.

Il processo di halloysitizzazione dovrebbe, per contro, sottintendere la presenza di soluzioni acide; il pH tuttavia, per consentire il persistere dell'allumina, deve essere maggiore di 4; inoltre i modesti contenuti in analcime ed anche in montmorillonite, inducono a valutare un pH soltanto debolmente acido e compreso tra 6 e 7.

Alla formazione dell'halloysite idrata si accompagna la lisciviazione degli alcali e di parte della silice, con passaggio in soluzione sotto forma di metasilicati

idrati di potassio e di sodio (il primo solubile, il secondo fortemente solubile in acqua: Handbook of Physics and Chemistry, 1972). I metasilicati, a caldo, possono parzialmente dissociarsi con formazione di idrati di potassio e di sodio, mentre la presenza di silice in soluzione appare giustificata dal gel di silice rinvenuto nella roccia e

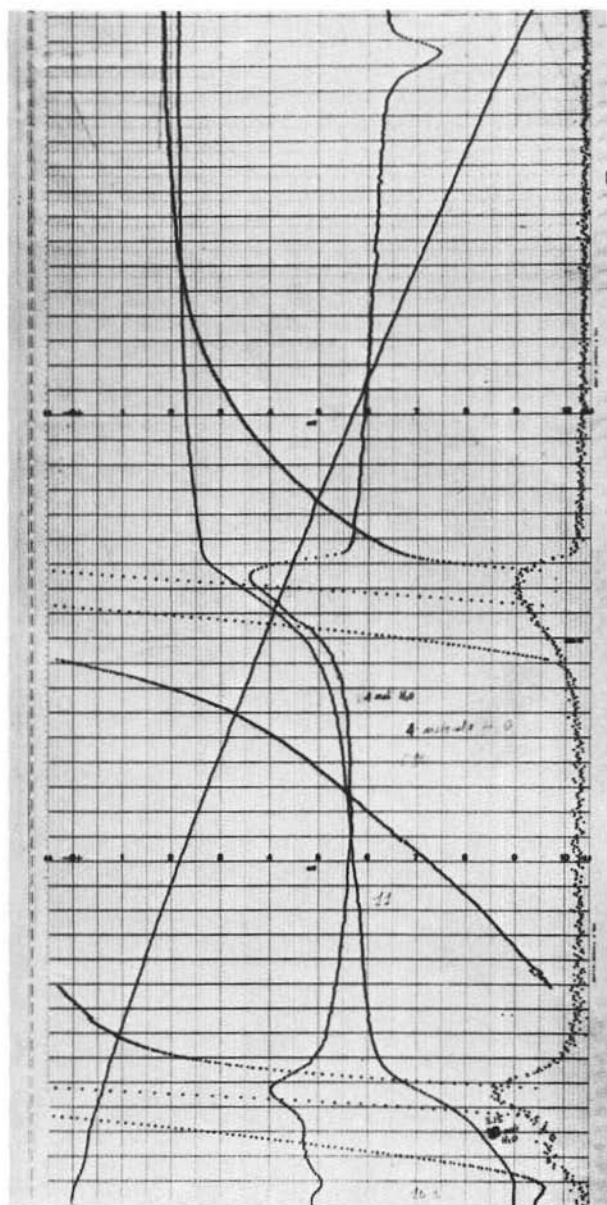


Fig. 7.

messo in evidenza dalla cristallizzazione di quarzo nelle esperienze effettuate previo riscaldamento ad alte temperature.

Le considerazioni relative alla stabilità della leucite indicano che tale fase minerale, controllata sia su basi strettamente sperimentali (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975 a e 1975 b; DI SABATINO ed AL., 1976) che tramite osservazioni su prodotti naturali vulcanici, risulta metastabile a temperature al più inferiori ai 500° C ed altamente instabile a temperature inferiori ai 300°-350° C (a pressione ambiente), in

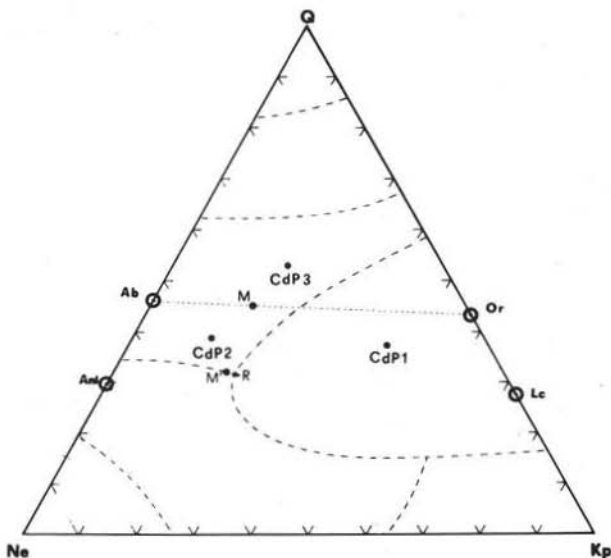


Fig. 8.

presenza di soluzioni acquose, a qualsiasi condizioni di pH; in ambientazioni acide dà luogo a termini halloysitici ($\text{pH} > 4$) oppure a residui di silice ($\text{pH} < 4$), in quelli neutri o basici velocemente trasformata in analcime.

Le condizioni di Eh sono in parte deducibili sulla base dei dati analitici; il ferro totale denuncia in effetti modesti incrementi procedendo dal termine fresco a quello analcimizzato ed a quello argillificato; ma è soprattutto il rapporto $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ che pone in evidenza ambientazioni via via più ossidanti in parallelo all'incremento dell'acqua totale.

Le indicazioni relative alla termalità dei tre processi possono essere estrapolate dalle analisi dei limiti termici della stabilità delle singole fasi cristalline.

Per la formazione delle zeoliti (herschelite) nei nuclei freschi a leucite, si devono invocare termalità superiori ai 300°-350° C. Infatti la presenza di herschelite nelle cavità comporta la partecipazione di sodio ed abbondante acqua e, di conseguenza, a temperature inferiori si verificherebbe la trasformazione almeno parziale della leucite in analcime (pressochè istantanea a tali valori termici).

Per il processo di analcimizzazione gli intorni termici sono meno netti; tuttavia la termalità limite superiore ad 1 atm. ed in presenza di fase vapore dell'alcime di metasomatosi su leucite, è di 300°-350° C (DI SABATINO e GIAMPAOLO, 1975 a; DI SABATINO, in elaborazione).

L'irreversibilità della trasformazione da halloysite idrata ad halloysite, contraddistinta dal salto parametrico del riflesso basale da circa 10,0 Å a 7,7 Å, in ambiente

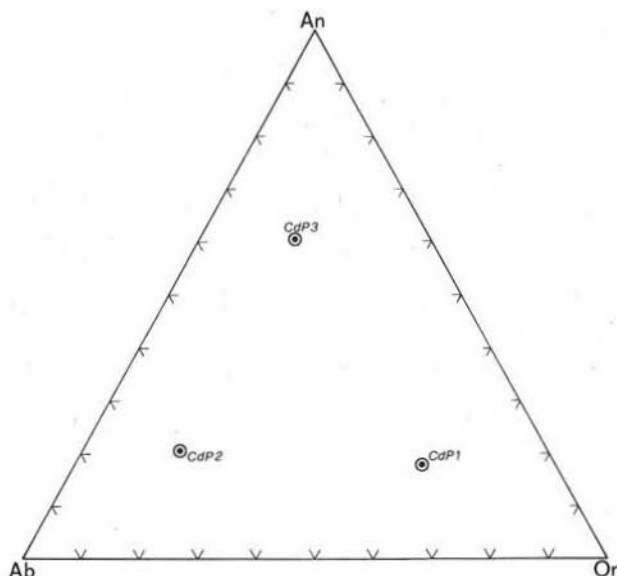


Fig. 9.

anidro, appare verificata già a temperature di 35-40° C; quando immersa in H₂O l'halloysite idrata mostra un limite termico superiore attorno a 60°-80° C. Tali temperature devono essere assunte come valori estremi e quindi è probabile che la formazione dell'halloysite idrata si sia operata a temperature di poco superiori a quelle ambientali.

Si può quindi considerare la genesi dei processi di analcimizzazione e di halloysitizzazione con ogni probabilità dovuta all'intervento di acque vadose connesse con l'esistenza nel settore di un ambiente limnico-palustre, durante l'emissione a giorno dei prodotti lavici.

Ringraziamenti - Si ringrazia vivamente il Prof. G. NEGRETTI per la lettura critica del manoscritto. Si ringraziano i Dott. RENZO PIRAS, MAURIZIO MARIOTTINI ed il sig. ANTONIO CONGIU per la collaborazione tecnica.

BIBLIOGRAFIA

- BERTINI M., D'AMICO C., DERIU M., TAGLIAVINI S., VERNIA L. (1971) - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia*, Foglio 143: « Bracciano ».
- BRINDLEY G. W., HUNTER K. (1955) - *The thermal reactions of nacrite and the formation of metakaolin, γ -alumina and mullite*. Mineral. Mag., 30.
- BROWN G. (1961) - *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals*. London.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSMANN J. (1967) - *Rock forming minerals*. London.
- DI SABATINO B. (in elaborazione) - *Il sistema $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ a pressione atmosferica ed in presenza di fase vapore*.
- DI SABATINO B., GIAMPAOLO C. (1975 a) - *Campi di stabilità di analcimi primarie e secondarie*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 31.
- DI SABATINO B., GIAMPAOLO C. (1975 b) - *Sulle origini delle pseudoleuciti*. Rend. Soc. It. Mineral. Petrol., 31.
- DI SABATINO B., BARRESE E., GIAMPAOLO C. (1976) - *Processi secondari su leuciti: l'analcimizzazione a sistema aperto in alcuni prodotti lavici del settore meridionale del Sistema Vulcanico Sabatino*. (In corso di stampa).
- MACÉWAN D. M. C. (1947) - *The nomenclature of the halloysite minerals*. Mineral. Mag., 28.
- MATTIAS P. P., VENTRIGLIA U. (1970) - *La regione vulcanica dei Monti Sabatini e Cimini*. Mem. Soc. Geol. It., 9.
- ROY R., ROY D. M., FRANCIS E. E. (1955) - *New data on thermal decomposition of kaolinite and halloysite*. J. Am. Ceram. Soc., 38.