

GIUSEPPE LENZI *, PIERPAOLO MATTIAS **

MATERIALI « ARGILLOSI »
 DELLA REGIONE VULCANICA SABATINA
 1° - ARGILLIFICAZIONE DI FORMAZIONI PIROCLASTICHE

RIASSUNTO. — Si è svolto lo studio mineralogico di alcune facies argillificate di prodotti piroclastici appartenenti all'area vulcanica dei Monti Sabatini (Bracciano).

I materiali sono stati esaminati nel totale e nelle frazioni 2-20 μ e < 2 μ .

Le indagini sono state eseguite con i metodi RX, IR, DTA e ME (microscopio elettronico a trasmissione). Le frazioni 2-20 μ e < 2 μ , per l'individuazione dei componenti siallitici, sono state sottoposte, durante l'indagine diffrattometrica a RX, a trattamenti con liquidi ad alto momento dipolare (DMSO, NMFA e G).

Nelle piroclastiti « argillificate » appartenenti al « Complesso dei tufi stratificati varicolori de' La Storta », al « Complesso dei tufi stratificati varicolori di Sacrofano » ed ad « Tufo giallo della Via Tiberina », sono stati riconosciuti minerali argillosi e cioè halloysite-7 Å e -10 Å, una smectite con talvolta una illite « aperta ».

In quasi tutti i materiali è stata rivelata pure la presenza di zeoliti e di notevoli quantitativi di sostanza amorfa (allofane e vetro vulcanico).

Nel processo di argillificazione è stato notato che le condizioni di chimismo ambientale influenzano in modo determinante la genesi delle singole fasi mineralogiche e la composizione chimica petrografica delle rocce originarie, dal presente studio, sembra che abbia una determinazione del tutto marginale.

Mentre la presenza di acque di tipo aggressivo porta alla halloysitizzazione, le acque « non aggressive » favoriscono la crescita di termini smectitici.

Inoltre sono stati considerati i materiali argillosi del bacino lacustre di Cornazzano perchè, come è noto dalla letteratura, essi si sono formati in ambienti climatici diversi, riconoscendo anche per essi una composizione mineralogica influenzata dal chimismo delle acque presenti nel bacino.

ABSTRACT. — The mineralogical study of some clayey facies of the pyroclastic products, regarding the Sabatino volcanism has been carried out.

The sample have been examined in « toto » and in « silt » (2-20 μ), « clay » (< 2 μ) fractions.

The study has been made with the X-Ray, IR, DTA and EM methods. The silt and clay fractions have been submitted during the X-Ray study, to liquids with high dipolar moment (DMSO, NMFA and G) with a view to finding the siallitic components.

The halloysite 7-Å and 10-Å, smectite with, sometimes « open » illite are prevalent in the « argillified » pyroclastic materials, belonging to the « Complesso dei tufi stratificati varicolori de' La Storta », « Complesso dei tufi stratificati varicolori di Sacrofano » and « Tufo giallo della Via Tiberina ».

The presence of zeolites and a great deal of amorphous substance (allophane and volcanic glass) have been recognized.

* Laboratorio Rifiuti Radioattivi del CSN Casaccia del CNEN, Via Anguillarese, km. 1,300, 00060 S. Maria di Galeria, Roma. ** Istituto di Geologia Applicata - Centro di Studio per la Geologia Tecnica del C.N.R., Via Eudossiana 18, 00100 Roma.

The chemical conditions of the genetic environment are the chief cause of the altered products rather than the original chemism of the parent rocks.

While aggressive waters conduce to halloysitization non-aggressive waters are favorable to the formation of smectites.

The clayey materials of the lacustrine basin of Cornazzano are also studied because as known from the literature, their formation was submitted to the different ambient conditions and also their different mineralogical composition has been recognized.

Introduzione e scopo del lavoro

La regione vulcanica sabatina è già stata oggetto di studio da parte di vari Autori. Citiamo i lavori fatti dal punto di vista geologico-stratigrafico, principalmente quelli di PONZI (1863), SABATINI (1899), SACCO (1930), CLERICI (1935); quelli di TITTONI (1885), BUCCA (1886), MODERNI (1896), WASHINGTON (1897), BORZONI (1934), SCHERILLO (1933-1937-1940-1943-1944-1946-1948), MATTIAS-VENTRIGLIA (1970), nell'ambito dei problemi petrografico-vulcanologici. Ed, infine, dal punto di vista mineralogico, si hanno i lavori, principalmente, di STREUVER (1885), PIAZZA (1930-1932), MORBIDELLI (1963), BOENZI-LENZI (1967), LENZI-PASSAGLIA (1974).

In tutti i lavori precedenti, tranne alcune rare eccezioni, pur essendo citata la presenza di argille e di livelli « argillificati », non è stata fatta un'indagine più specifica, per caratterizzarne i costituenti e studiarne la genesi.

Il presente lavoro vuole essere perciò un primo contributo alla conoscenza dei minerali argillosi contenuti nei livelli « argillificati » più o meno ampi ed estesi rinvenuti nelle vulcaniti della regione vulcanica sabatina.

Area di studio

Nella Fig. 1 viene illustrata l'ubicazione geografica dell'area oggetto del presente studio che riguarda prevalentemente due zone principali: una a Sud del Lago di Bracciano, tra S. Maria di Galeria e Tragliata, e l'altra più prossima ai centri di Mazzano Romano e Calcata, lungo le incisioni del Fosso Treia. Nelle Fig. 2 e 3 viene data una rappresentazione schematizzata delle campionature delle zone di maggior interesse.

Materiali

Nella Tabella 1 è riportata l'ubicazione geografica e la formazione di appartenenza dei materiali raccolti.

Dal « Tufo giallo della Via Tiberina », n. 1 campione; dal « Complesso dei tufi stratificati varicolori di Sacrofano », n. 8, ed infine dal « Complesso dei tufi stratificati varicolori de' La Storta », n. 11 campioni.

Tutti i campioni provengono da località dove più tipico si presenta il fenomeno dell'argillificazione.

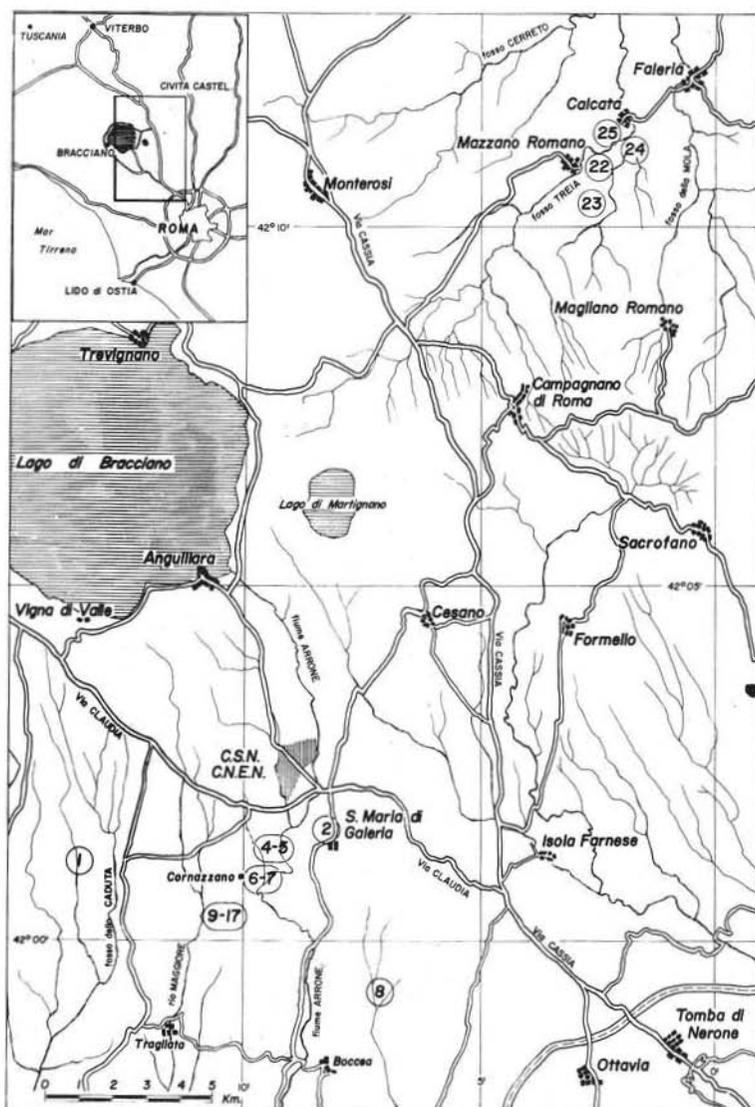


Fig. 1. — Ubicazione geografica dei campioni raccolti.

Cenni geologici

L'area oggetto del presente studio appartiene alla regione vulcanica sabatina studiata da MATTIAS-VENTRIGLIA (1970). Rimandando a questo lavoro, per la descrizione delle formazioni vulcaniche, ed alla Carta Geologica Ufficiale (F.° 143), per la denominazione delle formazioni sedimentarie marine (particolari), si dà, qui appresso, un breve cenno riassuntivo delle formazioni presenti nell'ambito delle zone da cui provengono i campioni. Esse sono, dalle più antiche:

TABELLA I

FORMAZIONE DI APPARTENENZA (+)	CAMPIONE	LOCALITA' (++)	UBICAZIONE	COORDINATE (+++)	OSSERVAZIONI E NOTE
*TUFO GIALLO DELLA VIA TIBERINA (1 ₁)	LM 25	FOSSO DELLA MOLA DI MAGLIANO	F ^o 143 TAV. NEPI	0°01'44"(E)- 42°12'43"(N)	SPACCATO LUNGO LA STRADA; DI COLORE GRIGIASTRO E SOTTILMENTE STRATIFICATO.
	DA LM 4 A LM 7	VERSANTE SUD DI MONTE LORETO	F ^o 143 TAV. S. MARIA DI GALERIA	0°09'18"(E)- 42°00'26"(N)	ALLA BASE DELLA RUPE, NEL VERSANTE SUD DI MONTE LORETO (FIG. 2).
*COMPLESSO DEI TUFII STRATIFICATI VARICOLORI DI SACROFANO (1 ₃)	LM 8	FOSSO DI PIANSCOCOCIA	F ^o 143 TAV. MONTE MARIO	0°07'07"(E)- 42°59'15"(N)	SPACCATO SUL LATO OVEST DEL FOSSO.
	LM 22 bis	MONTE LI SANTI	F ^o 143 TAV. NEPI	0°02'20"(E)- 42°12'08"(N)	CAVA DI FARINA FOSSILE
	LM 23	MONTE LI SANTI	F ^o 143 TAV. NEPI	0°02'20"(E)- 42°12'08"(N)	IDEM, LIVELLO CINERITICO.
	LM 24	FOSSO DELLA MOLA DI MAGLIANO	F ^o 143 TAV. NEPI	0°01'43"(E)- 42°12'46"(N)	SPACCATO LUNGO LA STRADA.
*COMPLESSO DEI TUFII STRATIFICATI VARICOLORI DE' LA STORTA	LM 1	PONTE DELLA CADUTA	F ^o 143 TAV. S. MARIA DI GALERIA	0°02'45"(E)- 42°01'02"(N)	SPACCATO LUNGO LA STRADA IN PROSSIMITA' DEL PONTE.
	LM 2	GALERIA	F ^o 143 TAV. S. MARIA DI GALERIA	0°08'30"(E)- 42°01'20"(N)	STRADINA PER LE ROVINE DI GALERIA
	DA LM 9 A LM 17	CORNAZZANO	F ^o 143 TAV. S. MARIA DI GALERIA	0°08'30"(E)- 42°01'20"(N)	CAVA DI FARINA FOSSILE

a) Formazioni prevulcaniche di origine marina (Pliocene sup. - Pleistocene inf.)

I sedimenti di base sono costituiti dalle argille grigio-azzurre con fossili marini di ambiente neritico medio-inferiore; in talune zone sono presenti anche termini argillosi di età calabrianiana superiore, di ambiente lagunare costiero, fino a decisamente costiero. Al di sopra delle argille si rinvengono le sabbie di colore da bianco a giallastro rossiccio per la presenza di ossidi di ferro; più in alto, intercalate alle sabbie, si trovano ghiaie, con spessori anche elevati.

b) Formazioni vulcaniche (Quaternario antico)

Al basamento prevulcanico si sovrappone, nella zona, la serie delle piroclastiti i cui termini principali sono costituiti dalla formazione del « Tufo giallo della Via Tiberina », dal « Complesso dei tufi stratificati varicolori di Sacrofano », dal « Tufo rosso a scorie nere » e dal « Complesso dei tufi stratificati varicolori de' La Storta ». A questi segue tutta una serie di prodotti di esplosione prevalentemente locali.

Le formazioni vulcaniche alle quali appartengono i campioni studiati sono:

1) « Tufo giallo della Via Tiberina »

Si presenta litoide massivo di colore prevalentemente giallastro, ricco di pomici bianco-giallastre, con dimensioni di qualche centimetro. Lo spessore della formazione raggiunge localmente anche 30-40 m; si estende quasi esclusivamente nel settore orientale della regione sabatina. Localmente si nota un'evidente, anche se non accentuata, stratificazione con chiari indizi di rimaneggiamento ed una decisa selezione granulometrica; indicazioni, queste, del deposito del materiale in ambiente acqueo.

Dal punto di vista mineralogico sono stati riconosciuti, mediante i metodi diffrattometrici, nella matrice: chabasite (molto abbondante), phillipsite (in tracce), quarzo (probabilmente calcedonio, in tracce), un minerale micaceo (probabilmente biotite, in tracce), analcime (in tracce) ed, infine, feldspati, pirosseno e sostanza allo stato amorfo.

Nelle pomici sono presenti: chabasite, phillipsite, feldspato, analcime e probabilmente idrossidi di ferro, con sostanza allo stato amorfo.

2) « *Complesso dei tufi stratificati varicolori di Sacrofano* »

Si tratta di un complesso di livelli tufacei a caratteristiche litologiche estremamente varie e di estensione veramente notevole; interessa quasi tutta la regione sabatina. Sono sicuramente prodotti appartenenti a più episodi vulcanici, il cui centro (o centri) di emissione è localizzato nell'interno del caldera di Sacrofano. Nell'ambito di tale complesso si osservano intercalati anche livelli a volte argillosi, a volte argillo-sabbiosi, talvolta ghiaiosi, testimonianti i diversi ambienti nei quali si sono depositi i prodotti piroclastici. I metodi ottici hanno messo in evidenza, in questi tufi: analcime, pirosseno, anfibolo, biotite, olivina (scarsa), sanidino (molto raro), plagioclasio (rarissimo), e, tra gli accessori, titanite, apatite e magnetite.

Nella massa di fondo, vetrosa, raramente, si notano fenomeni di zeolitizzazione. Con i metodi diffrattometrici, oltre ai principali minerali riconosciuti otticamente al microscopio, si è riscontrata anche la leucite ed, in alcuni campioni, il quarzo, collegato alla presenza del calcedonio.

3) « *Complesso dei tufi stratificati varicolori de' La Storta* »

In questo complesso gli strati hanno uno spessore da qualche metro a qualche decimetro. Sono essenzialmente tufi semicoerenti ed incoerenti, costituiti da elementi cineritici e lapillosi. Si rinvencono anche livelli litoidi, di colore grigiastro e di aspetto peperinico e livelli di pomici. L'estensione di tale complesso è veramente notevole e ricopre quasi tutta l'area orientale della regione sabatina. In alcune località la sedimentazione di tali materiali è avvenuta in ambiente lacustre o palustre e, pertanto, si ritrovano, intercalati ai livelli tufacei, dei sedimenti lacustri diatomeiferi.

L'esame ottico ha rivelato la presenza di sanidino, plagioclasio, olivina, orneblenda, pirosseno monoclinico, analcime, chabasite, phillipsite, idrossidi ed ossidi di ferro; i metodi diffrattometrici hanno accertato anche la presenza di una mica e di quarzo (calcedonio).

Metodi sperimentali

Preparazione del materiale

I campioni sono stati studiati nel totale e nelle frazioni « limo » (2-20 μ) ed « argilla » (< 2 μ).

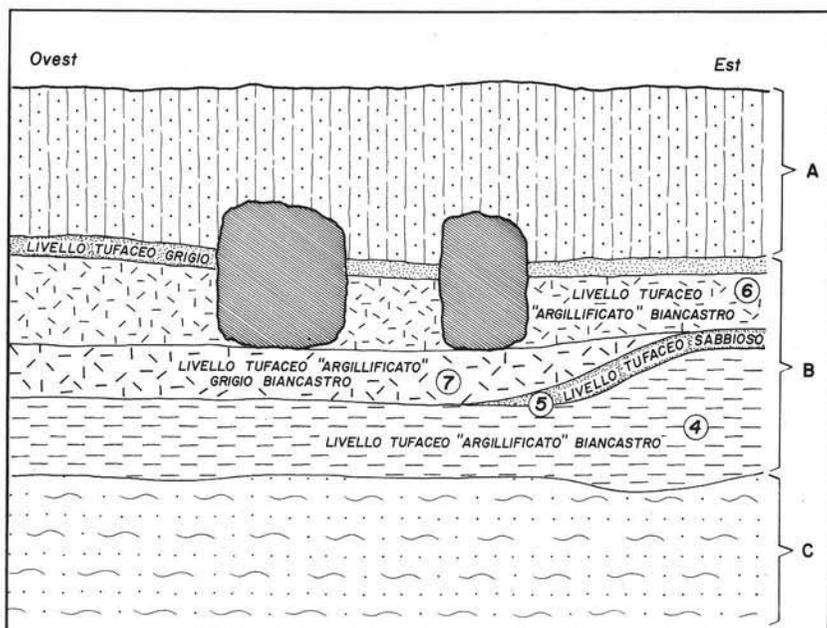


Fig. 2. — Schizzo schematicizzato della campionatura effettuata nella zona a Sud di M. Loreto. (A = « Tufo rosso a scorie nere »; B = « Complesso dei tuffi stratificati varicolori di Sacrofano e C = Basamento sedimentario prevulcanico plio-pleistocenico).

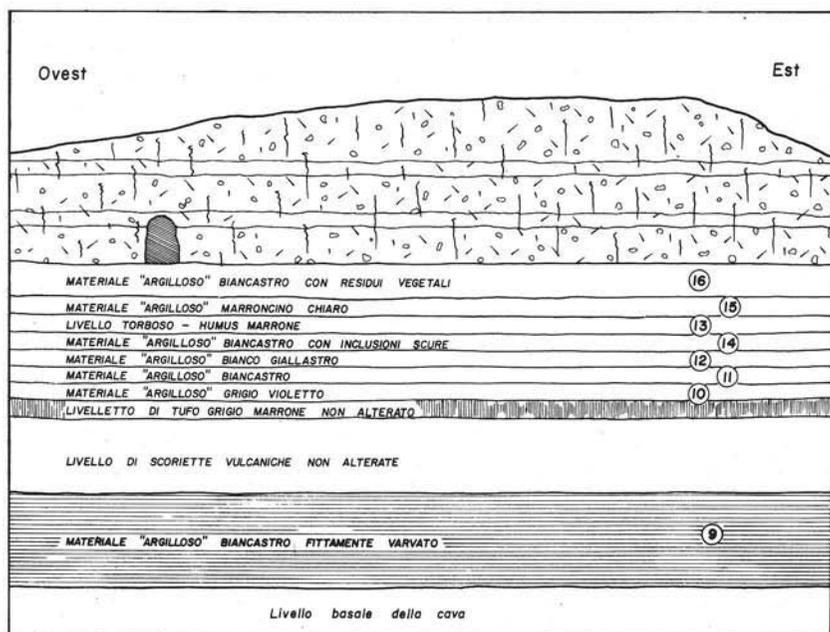


Fig. 3. — Schizzo schematicizzato della campionatura effettuata nella « cava di diatomite » di Cornazzano.

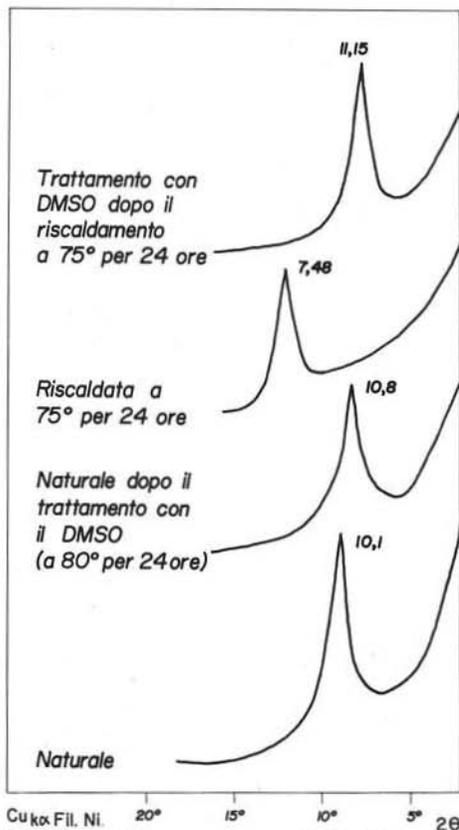


Fig. 4. — Trattamento con il liquido polare DMSO e la temperatura per l'halloysite - 10 Å.

secondo la metodologia già esposta in un precedente lavoro da uno degli AA. (M.) (POZZUOLI, MATTIAS e GALAN, 1973), ma impiegando il glicerolo (G), al posto dell'alcole glicoletilenico (G.E.).

Dato che è stata riscontrata anche la presenza della halloysite -10 Å, per il suo studio si è ricorso al riscaldamento del campione alla temperatura di 80° C, in modo da osservare — per il suo riflesso basale — il passaggio dai valori intorno a 10 Å, a valori di circa 7,5 Å, e, poi, alla sua interazione con i liquidi polari: glicerolo (G), dimetilsolfossido (DMSO) e, talvolta, n-metilformammide (NMFA). L'halloysite una volta disidratata è stata posta in atmosfera di DMSO o NMFA, per circa 24 h ed alla temperatura di 75° C allo scopo di provocare la formazione del « complesso » e quindi della sua espansione caratteristica. I risultati concordano perfettamente con quelli ottenuti da MARTIN VIVALDI et al. (1972) per questo minerale (Fig. 4).

Per il riconoscimento degli altri minerali si sono confrontati i valori dei principali picchi con quelli riportati dalle schede ASTM e dalla letteratura.

Il totale è stato preparato, macinando con le dovute cautele, una parte rappresentativa del campione e facendola passare al vaglio di un setaccio ASTM 270 (pari a 53 μ). Per la separazione delle frazioni si è seguito il metodo della sedimentazione in mezzo acquoso senza disperdente, ripetendo più volte l'operazione. La frazione così ottenuta, essiccata a temperatura fra i 20° ed i 35° C, è stata successivamente passata al vaglio di un setaccio ASTM 270 per la sua ulteriore omogeneizzazione.

Analisi diffrattometrica

Per tale tipo di indagine è stato impiegato un diffrattometro mod. Philips P.W. 1050 con contatore proporzionale, con l'unità discriminatrice inserita. Riguardo ai metodi seguiti ed alle condizioni di funzionamento del diffrattometro ci si è attenuti a quanto ormai standardizzato per lo studio delle sostanze argillose. Con il metodo delle polveri (« random ») si sono ottenuti i diffrattogrammi del totale e delle frazioni fini (AON),

Analisi spettrometrica all'infrarosso

È stato impiegato uno spettrometro Perkin-Elmer mod. 577 che permette di esaminare il campione con radiazioni da 4000 a 200 cm^{-1} . Il campione, una volta essiccato in condizioni ambientali, è stato diluito con una sufficiente quantità di KBr, nella proporzione di circa il 2÷3% e, successivamente, per la preparazione della pastiglia, è stato sottoposto a pressione opportuna, per rendere trasparente la pasticca e, con i necessari accorgimenti, per ottenere un campione non orientato.

I tempi di scansione sono stati di 15 minuti e di 1 ora. Quando è sembrato necessario, si è inserito l'apposito dispositivo di controllo della frequenza, allo scopo di accertare meglio il valore delle bande di assorbimento (FARMER, 1974). L'analisi spettrometrica all'infrarosso è stata limitata soltanto ai campioni che l'indagine diffrattometrica aveva indicato come i più rappresentativi.

Analisi termica differenziale

Si è fatto uso di un'apparecchiatura Deltatherm-2000 D con capsule in platino e sono stati sottoposti a tale analisi i materiali che i risultati diffrattometrici avevano indicati come i più rappresentativi. La velocità di riscaldamento è stata di 1000° C/h.

Microscopia elettronica

Alcuni campioni, per i quali persistevano delle incertezze, sono stati esaminati anche con un microscopio elettronico Philips EM 300 ed uno Siemens, in visione diretta, per trasmissione.

Con tale metodologia, oltre a confermare i minerali già riconosciuti con i metodi diffrattometrici, è stata messa in evidenza anche la presenza di alcuni minerali subordinati e/o sostanze allo stato amorfo (BEUTELSPACHER et al., 1968).

Risultati

Una prima osservazione che si può fare è che tutti i materiali studiati sono direttamente collegati con episodi vulcanici.

Si tratta di piroclastiti sicuramente messe in posto in presenza di ambienti acquei, come bacini lacustri o palustri ovvero in presenza di acque leggermente acide, tali da avere provocato sicuramente un « attacco » del materiale con la lisciviazione dei cationi più mobili e con una conseguente premessa per la formazione di minerali di tipo halloysitico. In certi casi i materiali vulcanici, una volta depositati, hanno subito un processo di rimaneggiamento con una successiva rideposizione.

A) Metodi diffrattometrici

Con l'analisi diffrattometrica si è determinata la presenza dei principali minerali, come è osservabile nella tab. 2, ed è stata evidenziata anche la sostanza amorfa.

Vista la notevole varietà di minerali, fra cui quelli del gruppo delle zeoliti, non si sono potute fornire indicazioni semiquantitative numeriche, ma solo convenzionali (tab. 2).

Nella tabella 2 è da rimarcare che sono presenti minerali argillosi in tutti i

TABELLA 2

Composizione mineralogica indicativa

		H 10	H 7	MO	M	CH	AN	QZ	FD	P	A	ALTRI
LM 25	TOT 2-20 μ < 2 μ			++	++	+++	++	+			++	CALCITE(++) CALCITE(++) CALCITE(++)
LM 4	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	+	+		++	+	+	+	++	+++	IDROSSIDI DI FE
LM 5	TOT 2-20 μ < 2 μ	+	+	+	++	++	++	++	++	++	+++	IDROSSIDI DI FE IDROSSIDI DI FE
LM 6	TOT 2-20 μ < 2 μ	+	+	+	++	+++	+	++	++++		+++	SALGEMMA
LM 7	TOT 2-20 μ < 2 μ	++		+		++	++	+	+	++	+++	
LM 8	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	+	+		++	++	+			+++	IDROSSIDI DI FE SALGEMMA
LM 23	TOT 2-20 μ < 2 μ	++		+		+	+	+			+++	
LM 22bis	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	+	+				+			+++	CALCITE(++) CALCITE(+++) CALCITE(+)
LM 24	TOT 2-20 μ < 2 μ	+			+	++	+++	+	++	++	++	
LM 1	TOT 2-20 μ < 2 μ	+++				+	++	+	++	++	+++	IDROSSIDI DI FE
LM 2	TOT 2-20 μ < 2 μ	++				+		++	++	++	+++	
LM 9	TOT										++++	
LM 10	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	+			++	++	++	++	++	+++	
LM 11	TOT 2-20 μ < 2 μ			++				+			++++	
LM 12	TOT 2-20 μ < 2 μ			++							++++	
LM 13	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	++	+		+	+	++	+		+++	SALGEMMA
LM 14	TOT			+++	+			+			+++	DAHALLITE
LM 15	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	++					++	+		+++	
LM 16	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	++		+				++		+++	
LM 17	TOT 2-20 μ < 2 μ	++	++			++	+	++	++	++	+++	

(H 10 = halloysite - 10 Å; H 7 = halloysite - 7 Å; MO = smectite; M = mica, illite; CH = chabazite; AN = analcime; QZ = quarzo; FD = feldspato; P = pirosseno e A = sostanza amorfa)

campioni, eccettuato i campioni LM 9 e LM 14; infatti oltre alla predominante halloysite 7-Å e 10-Å compare una smectite ed un minerale a struttura micacea, illite aperta.

In associazione con i minerali argillosi sono presenti delle zeoliti (chabasite ed analcime) (Figg. 5 e 6).

Sono stati identificati anche quarzo (come calcedonio probabilmente), feldspato, calcite, idrossidi di ferro, pirosseno, salgemma e sostanza allo stato amorfo.

In un solo campione è stata riscontrata la dahllite (fosfato calcico) (Fig. 7).

Dall'esame dei diffrattogrammi, si può evidenziare che l'halloysite 10-Å, il più delle volte si presenta mal cristallizzata, come dimostra il picco relativo al primo riflesso alquanto «frangiato» ed allargato e che è sottoposta ad un processo naturale di disidratazione per la comparsa del termine a 7-Å.

Il minerale smectitico, quando presente, risulta chiaramente di tipo diottaedrico e perciò appartenente alla serie beidellite-montmorillonite (Fig. 8), con un

valore del $\frac{v}{p}$ estremamente vario oscillante nella frazione $< 2 \mu$ da +0,16 a +0,41 e

nella frazione 2-20 μ da +0,22 a -0,41. Per la sua caratterizzazione si è fatto ricorso all'impiego di liquidi organici (DMSO, NMFA e G) e successivamente riscaldando il campione a temperatura opportuna (MARTIN VIVALDI et al., 1972) (Fig. 9).

Il materiale a struttura micacea, scarsamente presente, risulta nel complesso molto mal cristallizzato, indicando una struttura di tipo «aperto».

Nell'ambito dei minerali zeolitici la chabasite è risultata con un rapporto

Si

compreso tra 0,73 e 0,75 e quindi abbastanza ricca in Ca e tra le (Si + Al + Fe)

meno acide delle zeoliti (PASSAGLIA, 1970; LENZI-PASSAGLIA, 1974).

Per il feldspato potassico, sanidino, utilizzando il metodo di Wright (WRIGHT, 1968) si è determinato nel campione con maggiore presenza di questo minerale, un contenuto di circa il 15 % in molecola albitica.

I rimanenti minerali sono: calcite, idrossidi di ferro, salgemma e dahllite.

La sostanza amorfa, presente in molti campioni è messa in evidenza, nei diffrattogrammi da un caratteristico «rigonfiamento» del fondo (Fig. 7). Tuttavia non può escludersi che, accanto al prevalere della struttura opalina amorfa vi siano già degli elementi di cristobalite, secondo quanto proposto da Giuseppetti e Veniale (GIUSEPPETTI-VENIALE, 1967 e 1969).

Esaminando il contenuto mineralogico delle frazioni, si può constatare che per la frazione 2-20 μ non si hanno delle notevoli differenze, con quanto osservato per il totale, tranne un maggior contenuto di minerali siallitici e di sostanza amorfa. Nella frazione $< 2 \mu$, invece, i minerali presenti sono quasi tutti di tipo siallitico e la sostanza amorfa, sempre presente, risulta molto più abbondante della frazione limosa (Fig. 10).

B) Spettrometria all'infrarosso

Con l'analisi spettrometrica all'infrarosso si sono ottenuti gli spettri relativi ai campioni più significativi per le frazioni $< 2 \mu$ (Fig. 11).

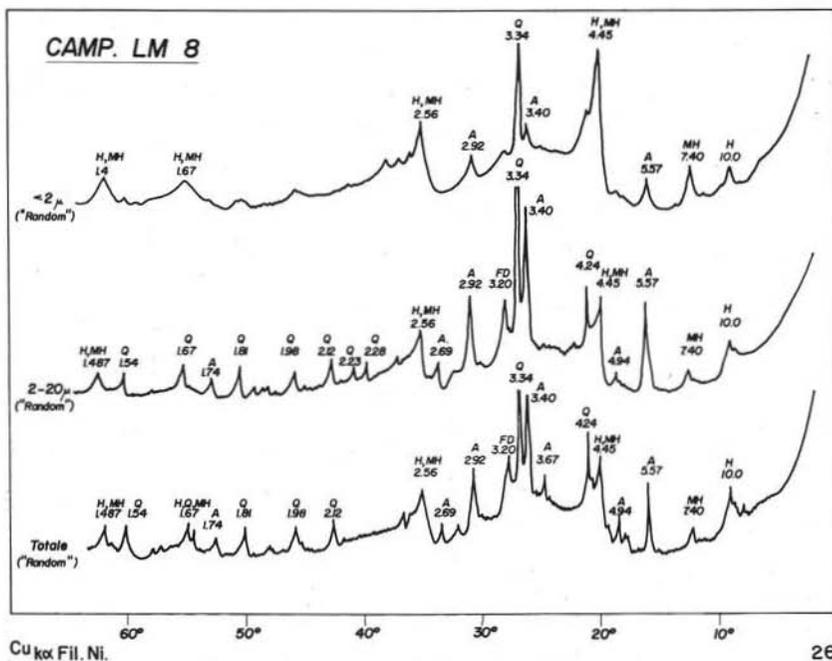


Fig. 5. — Camp. LM8. Diffattogrammi relativi al totale ed alle frazioni $2 \div 20 \mu$ e $< 2 \mu$. (H = halloysite -10 Å; MH = halloysite -7 Å; A = analcime; Q = quarzo; FD = feldspato).

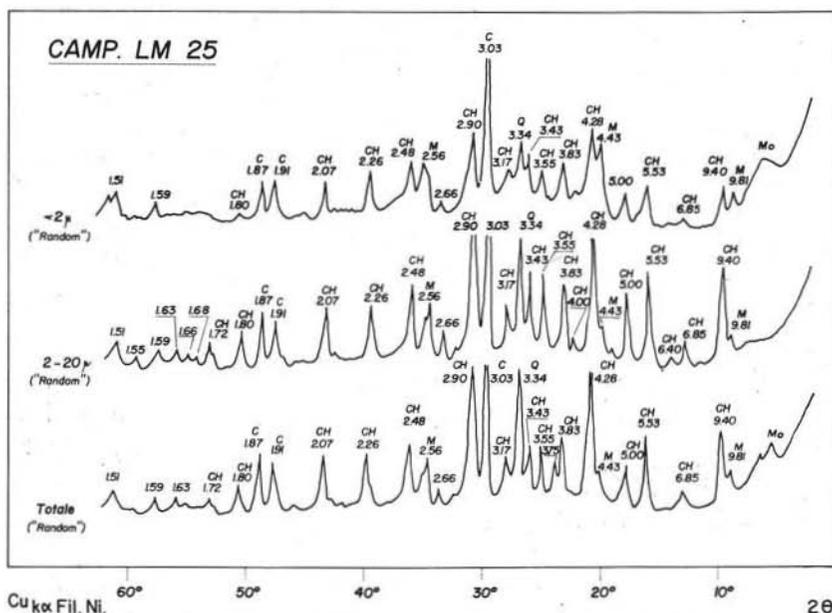


Fig. 6. — Camp. LM25. Diffattogrammi relativi al totale ed alle frazioni $2 \div 20 \mu$ e $< 2 \mu$ (Mo = smectite; M = mica, illite; CH = chabasite; Q = quarzo; C = calcite).

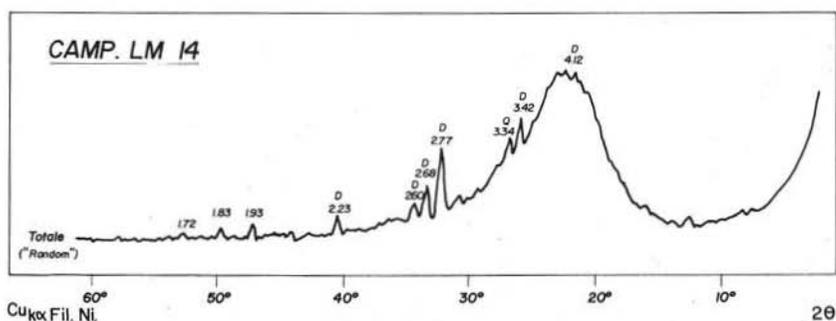


Fig. 7. — Diffattogramma del campione LM14 « in toto ». Sul rigonfiamento dato dal prevalere delle sostanze allo stato amorfo si distinguono i picchi caratteristici della dahllite (D) e quello principale del quarzo (Q).

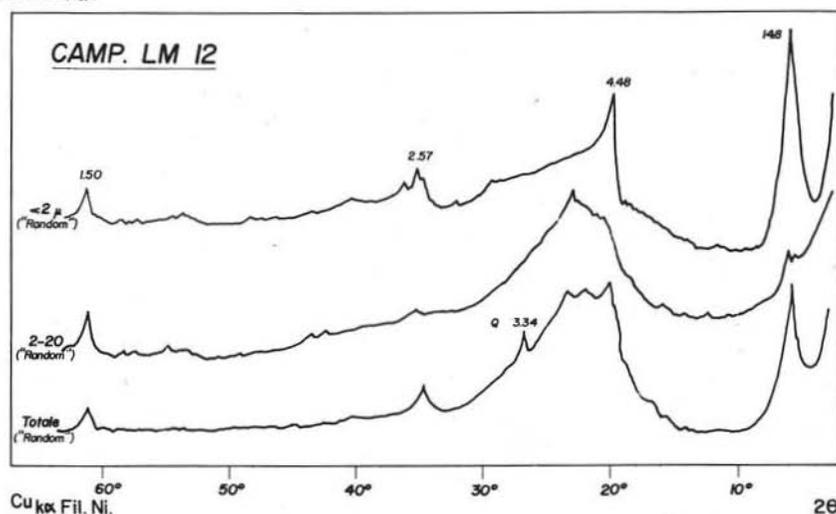


Fig. 8. — Camp. LM12. Diffattogrammi relativi al totale ed alle frazioni 2 ÷ 20 μ e < 2 μ . Si constata il prevalere della smectite nella frazione < 2 μ ; nel totale vi è, oltre alla smectite, sostanza amorfa e quarzo (Q).

Si osservano bande di assorbimento nelle regioni comprese fra 3800 e 3200 cm^{-1} e fra 1800 e 200 cm^{-1} . Nella prima regione si distinguono bande alquanto modeste ai valori 3680, 3610 e 3540 cm^{-1} ed una più intensa a 3430 cm^{-1} . Le due prime sono collegate alla presenza dell'hallowsite, mentre la banda a 3540 cm^{-1} è attribuibile alla presenza della smectite. La banda a 3430 cm^{-1} è collegata alla vibrazione « stretching » dell'acqua adsorbita (O-H). L'intensità delle prime tre bande è direttamente in relazione con il contenuto dei sopracitati minerali.

Nella regione da 1800 a 200 cm^{-1} si hanno bande a 1630 cm^{-1} ancora attribuibili all'acqua (O-H bending), ed in alcuni campioni a 1430, 870 e 710 cm^{-1} collegate alla presenza della calcite. Le bande poste a 1080, 1030, 950, 910, 810, 800, 690, 530, 470, 440, 390 e 320 cm^{-1} si possono collegare principalmente alla struttura dei silicati lamellari.

La dahllite, riconosciuta mediante i metodi diffattometrici (campione LM14

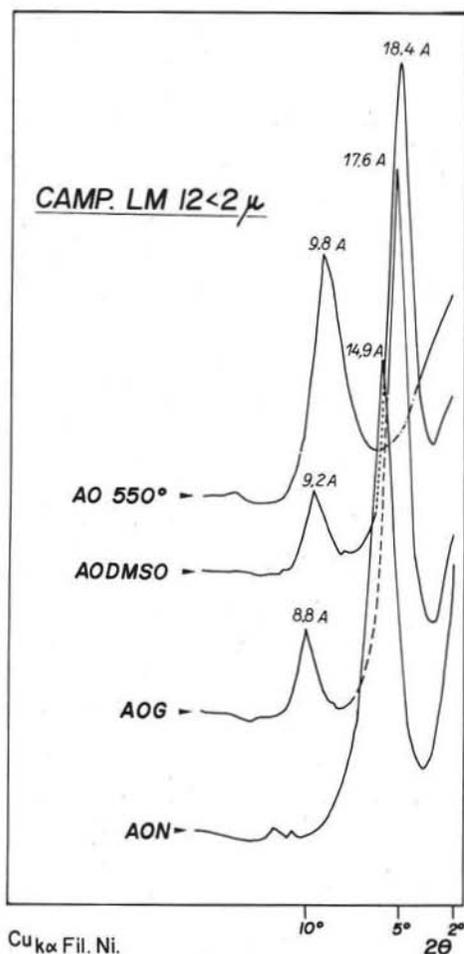


Fig. 9. — Trattamenti eseguiti sulla frazione $< 2 \mu$ del campione LM12 per la caratterizzazione della smectite.

zione nella ricerca dell'imogolite, che, da quanto risulta in letteratura, avrebbe potuto ritenersi riscontrabile in questa zona, con risultati, però, negativi.

Camp. LM1 : notevole presenza di sostanza amorfa identificabile come vetro vulcanico; sono presenti anche minerali di tipo halloysitico di neoformazione (Figg. 13 e 14).

Camp. LM2 : notevole abbondanza di sostanza amorfa o mal cristallizzata. Si distingue la presenza di halloysite di piccola dimensione e di masse globulari che sembrano di transito da allofane ad halloysite ed anche halloysite mal formata o in fase di formazione (Figg. 15 e 16). È stata confermata anche la presenza di vetro e tracce di montmorillonite.

in toto), viene rivelata all'IR solo per la presenza di bande poste a 870, 1455 e 1415 cm^{-1} , appena accennate data la sua scarsa quantità.

C) Analisi termica differenziale

Con tale metodologia sono state esaminate le frazioni $< 2 \mu$ (Fig. 12) dei campioni più rappresentativi. I risultati ottenuti non hanno apportato nuove conoscenze a quanto già determinato con altre metodologie, anche in considerazione della complessità dell'associazione mineralogica. Tuttavia si nota che in talune curve (LM14, LM8) vi è una evidente presenza di un picco endotermico a temperature di circa 550° C, mentre nelle rimanenti viene appena accennato; inoltre, mentre alcune curve hanno un andamento alquanto regolare (LM14, LM15, LM8), le altre si presentano piuttosto irregolari.

D) Microscopia elettronica

In visione diretta: sono stati esaminati i campioni ritenuti più rappresentativi nelle frazioni $< 2 \mu$ (LM1, LM2, LM4, LM8, LM11, LM13, LM16 ed LM24).

I risultati ottenuti vengono qui appresso descritti in funzione del singolo campione. Si è posta particolare atten-

- Camp. LM4 : situazione analoga a quella del campione LM1; tuttavia in questo campione non può escludersi che nell'intreccio siano presenti anche minuti « capelli » di imogolite (Fig. 17).
- Camp. LM8 : situazione analoga a quella del campione LM2, eccettuata una maggiore quantità di smectite.
- Camp. LM11: notevole quantità di sostanza amorfa.
- Camp. LM13: presenza di abbondanti gusci di diatomee e lamine di un minerale micaceo.
- Camp. LM16: come il precedente, con una maggiore quantità di un minerale micaceo e di smectite.
- Camp. LM24: scarsa quantità di halloysite di piccola dimensione, in masse globulari probabilmente in via di formazione e grande abbondanza di vetro vulcanico o di altre sostanze allo stato amorfo (Fig. 18).

Discussione e conclusioni

I materiali studiati appartengono direttamente ad ambienti vulcanici ed in tutti sono stati riconosciuti minerali argillosi con una composizione nel complesso alquanto varia.

I minerali argillosi sono rappresentati da halloysite 7 Å e 10 Å in un rapporto abbastanza vario, da un minerale espandibile (smectite) che, abbondante in alcuni campioni, in altri può risultare appena accertabile e da un minerale micaceo a struttura alquanto aperta (dissimetria del picco a 10 Å).

Altri minerali presenti sono: chabasite, analcime, pirosseno, quarzo, feldspato, calcite, con salgemma molto di rado e la dahllite presente solo in un campione.

In tutti i materiali, inoltre, si rinviene abbondantissima o addirittura esclusiva la sostanza amorfa soprattutto come vetro vulcanico ed allofane.

A conferma di quanto accertato visibilmente al momento della campionatura, i minerali argillosi sono stati riconosciuti presenti in quasi tutti i campioni.

Il materiale infatti era stato raccolto in zone con chiari indizi di sedimentazione in ambiente acqueo o di un evidente rimaneggiamento delle piroclastiti, con formazione di materiali « argillificati ».

La presenza dei minerali argillosi e più specificatamente della halloysite associata a zeoliti, è già stata segnalata in Italia da diversi AA. (SERSALE, 1961-1962; DI GIROLAMO, 1968; SCHERILLO, 1954-1962 et al.).

Fra questi, SCHERILLO aveva riconosciuto tale associazione nelle piroclastiti del Vulcano Laziale (vedi in FORNASERI et al., 1963).

Egli era propenso a considerare che la genesi delle zeoliti, nei tufi da lui esaminati, fosse avvenuta a spese della halloysite; infatti affermava (loc. pp. 520-521) che: « nel tufo giallastro di Via del Divino Amore, halloysitico e parzialmente zeolitico, le zeoliti formano dei piccolissimi cristalli tutti più o meno delle medesime

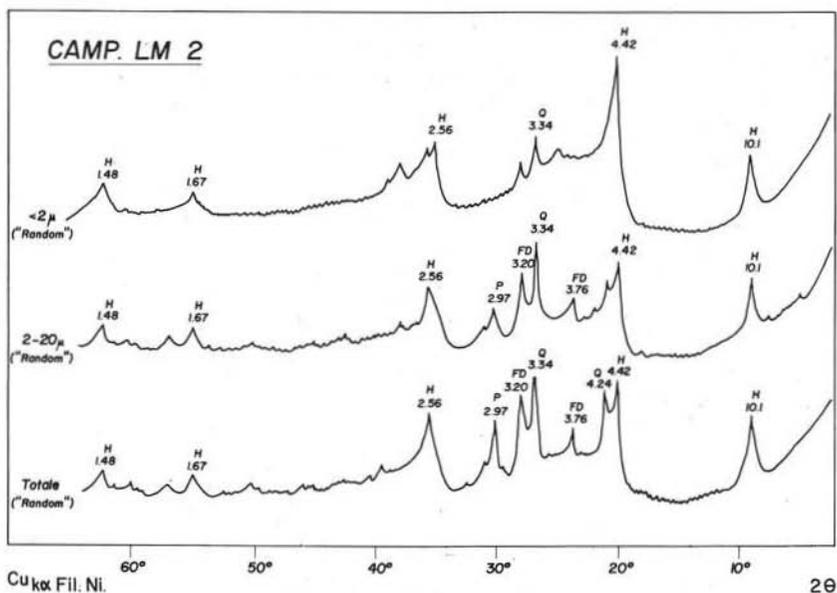


Fig. 10. — Camp. LM2. Diffattogrammi relativi al totale ed alle frazioni 2-20 μ e $< 2 \mu$. (H = halloysite -10 \AA ; Q = quarzo; FD = feldspato; P = pirosseno).

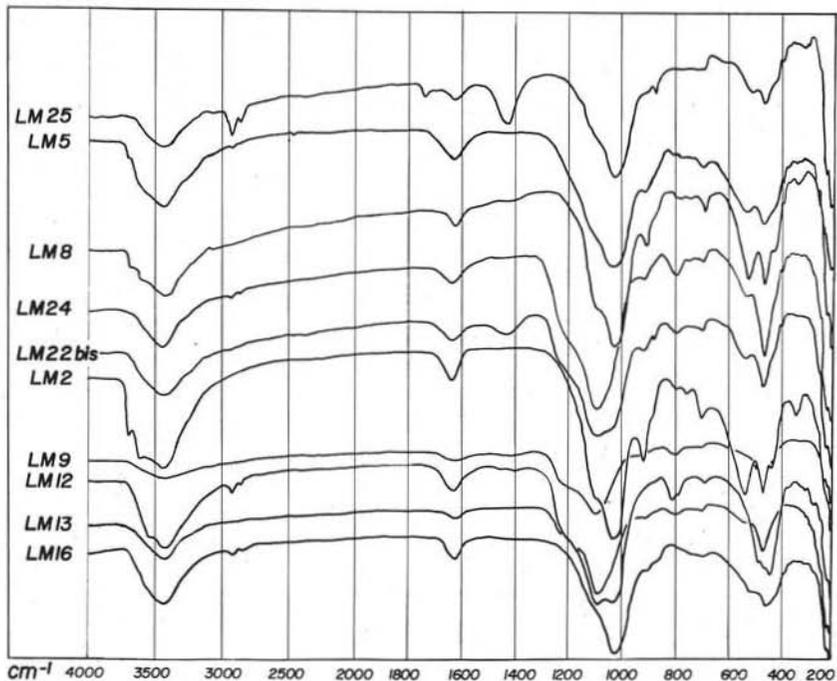


Fig. 11. — Spettri di assorbimento all'infrarosso dei campioni caratteristici per le frazioni $< 2 \mu$.

dimensioni e con un nitido contorno cristallino ed appaiono chiaramente in fase di sviluppo nell'ambiente halloysitico». Tuttavia non escludeva che, in altre condizioni, nell'ambiente dei tufi la formazione dei termini halloysitici potesse procedere a spese della zeolite.

Alcune considerazioni merita la presenza del vetro vulcanico. Nei prodotti piroclastici, infatti, vi è vetro sia nelle parti cineritiche, che in quelle micropomiche e costituisce generalmente il componente principale e più abbondante. Ora la comparsa delle zeoliti avviene in una fase successiva e generalmente la zeolitizzazione può procedere soprattutto a spese del materiale vetroso (AZUMA IJIMA-HAY, 1968; BOCOLA et al., 1968; LENZI-POZZUOLI, 1970).

Essa si attua solamente là dove le condizioni ambientali lo consentono e cioè in un ambiente dove, in prima approssimazione, vi è un contenuto alquanto elevato di alcali e di silice (LENZI-PASSAGLIA, 1974).

Anche nei prodotti qui studiati, il materiale zeolitizzato è associato in varia proporzione all'halloysite.

Esaminando la distribuzione dei minerali in funzione della granulometria si osserva che, nelle frazioni $< 2 \mu$ di alcuni campioni, che nel totale contengono zeolite, si ha il predominio della halloysite. Questo fatto sta a significare che la zeolite cioè i suoi elementi cristallini hanno dimensioni superiori a quelli dell'halloysite. Essendoci il predominio dell'halloysite alle basse granulometrie si può considerare che sia proprio questo un minerale di neo formazione.

Solo i minerali di neo-formazione, cioè quelli che si stanno formando in un dato ambiente, risultano predominanti nelle frazioni più piccole, in questo caso nelle frazioni $< 2 \mu$.

Se anche la zeolite fosse stata di neo formazione essa avrebbe dovuto comparire in quantità non trascurabili alle basse granulometrie. Con questo dato si può escluderne una sua genesi in questo ambiente. Inoltre considerata l'elevata abbondanza dell'halloysite e nello stesso tempo la corrispondente diminuzione della zeolite, si può dedurre che vi sia una derivazione genetica dell'halloysite dai prodotti zeolitizzati.

Dallo studio al M.E., sono state riconosciute notevoli quantità di masse allofaniche. Inoltre si è constatato che le masse allofaniche, con una struttura sempre più ordinata, tendono a costituire l'halloysite.

Perchè si attui la genesi dell'halloysite, l'ambiente deve essere caratterizzato da un molto basso contenuto in alcali e terre alcaline: infatti l'halloysite è un minerale di tipo «acido». D'altra parte anche per la formazione della stessa allofane si deve avere già avuta una forte asportazione dall'ambiente di K, Na e Ca.

Da quanto è stato possibile osservare al M.E., inoltre, si nota che, dallo stesso vetro vulcanico si può avere la formazione dell'halloysite (Figg. 13 e 14). Molto spesso si osserva, infatti, che ai bordi delle particelle vetrose, vi è una progressiva variazione morfologica, tale da indicare la presenza di forme globulari e tubiformi, attribuibili chiaramente ad una halloysite di neo formazione.

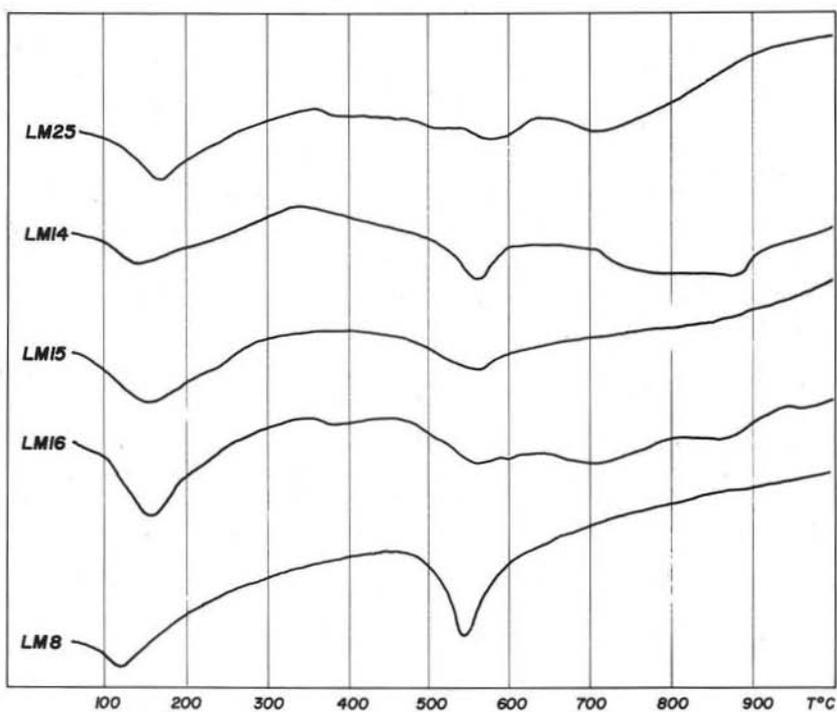


Fig. 12. — Curve relative all'analisi termica differenziale dei campioni più rappresentativi per le frazioni $< 2 \mu$.

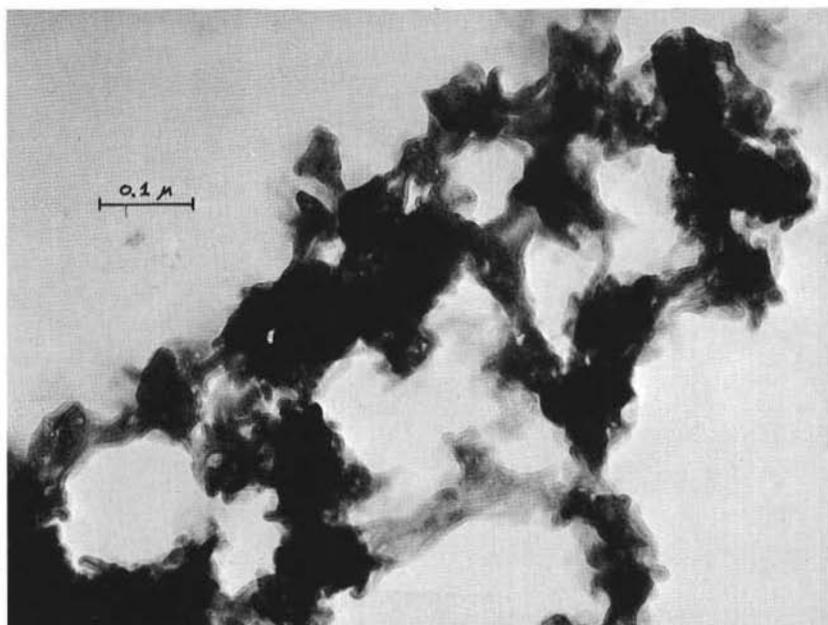


Fig. 13. — Camp. LM1 ($< 2 \mu$). Il vetro vulcanico tende a trasformarsi in materiale halloysitico; particolarmente osservabile nelle bordature.

Pertanto i prodotti piroclastici studiati avrebbero avuto la seguente evoluzione: con l'attività vulcanica vi è stata l'emissione di un materiale che ha portato alla costituzione di elementi cineritici e/o pomicei a prevalente matrice vetrosa, indipendentemente dalla composizione chimica.

Se l'ambiente in cui si vengono a trovare tali materiali è prevalentemente basico le condizioni adatte per il processo della zeolitizzazione del vetro vulcanico (DEF-FEYES, 1959; MASON-SAND, 1960; SERSALE, 1961; HAY, 1963; SERSALE et al., 1963; DI GIROLAMO, 1968; SHEPPARD-GUDE, 1969).



Fig. 14. — Camp. LM1 ($< 2 \mu$). Al bordo della massa amorfa si osserva la neoformazione di halloysite.

Se si modificano le condizioni da basiche ad acide ed interviene la lisciviazione degli alcali e delle terre alcaline, la zeolite può alterarsi generando come primo prodotto masse allofaniche. L'allofane a sua volta immersa in un ambiente acido facilmente dà luogo all'halloysite. Quest'ultima pertanto rappresenta qui un termine estremo nell'evoluzione di tali prodotti (Figg. 15 e 16).

Se viceversa il materiale originario di natura vetrosa si viene a trovare direttamente in condizioni di pH acide, allora si ha il passaggio da vetro vulcanico a minerali halloysitici (Fig. 17).

Dal nostro studio emerge la convinzione che, in alcuni casi, il processo di halloysitizzazione sia proceduto direttamente dal vetro vulcanico, indicando pertanto la mancanza di un ambiente basico (ALIETTI, 1959); ed in altri casi, da materiali che già avevano subito il processo di zeolitizzazione.

In definitiva si può affermare che il pH ambientale deve essere stato estremamente vario nel tempo e nello spazio; dove la genesi dei minerali argillosi a diversa

acidità è condizionata proprio da questo elemento che non dalla composizione chimica e mineralogica delle rocce originarie.

Ora la notevole variabilità delle condizioni ambientali è confermata anche dalla presenza, in molti casi, di un altro minerale argilloso, cioè della smectite.

Il minerale smectitico infatti può trovare un ambiente favorevole di formazione là dove sono presenti fluidi ed acque aventi caratteristiche « non aggressive ». Inoltre si deve rimarcare che essendo un minerale di neo formazione, esso predomina nelle granulometrie più basse.

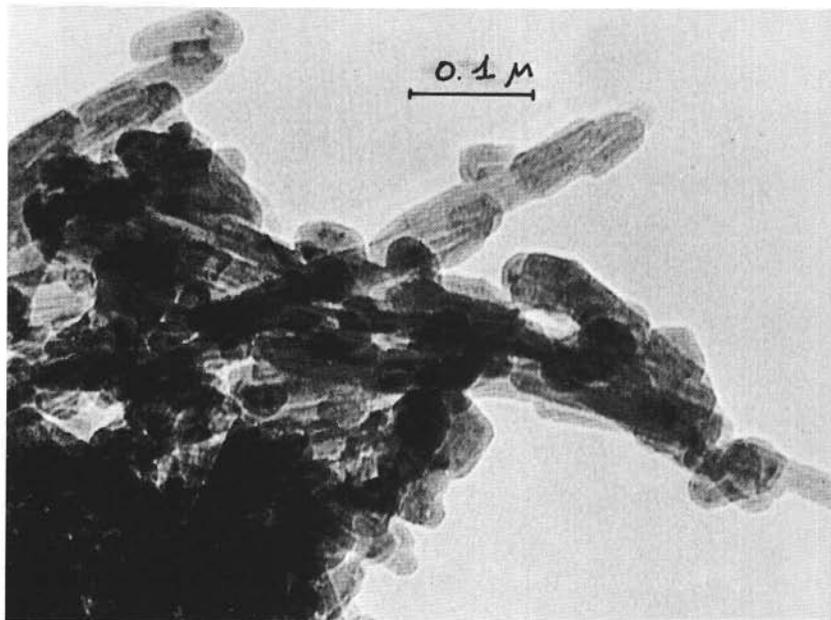


Fig. 15. — Camp. LM2 ($< 2 \mu$). Cristalli di halloysite tubulare alquanto arrotondata ed in globuli sferici.

La presenza della smectite porta a supporre che, durante il processo di halloysitizzazione, localmente, si siano avute delle ulteriori modificazioni del pH e che, fermatasi la genesi della halloysite, la sostanza amorfa residua abbia costituito la « materia prima » per la formazione della smectite e ciò alla luce di considerazioni energetiche.

Causa prima alla modificazione delle condizioni ambientali deve essere ricercata soprattutto nella presenza di « nuove » acque ricche di basi che portarono alla « precipitazione » del minerale smectitico, come è stato accertato per l'isola d'Ischia da SINNO e FRANCO (1962).

Tuttavia, in linea di principio, non si può escludere che per giustificare tale associazione (halloysite e smectite) vi sia stato durante il processo di formazione della smectite, nei bacini lacustri o salmastri, un apporto di materiale « terrigeno »

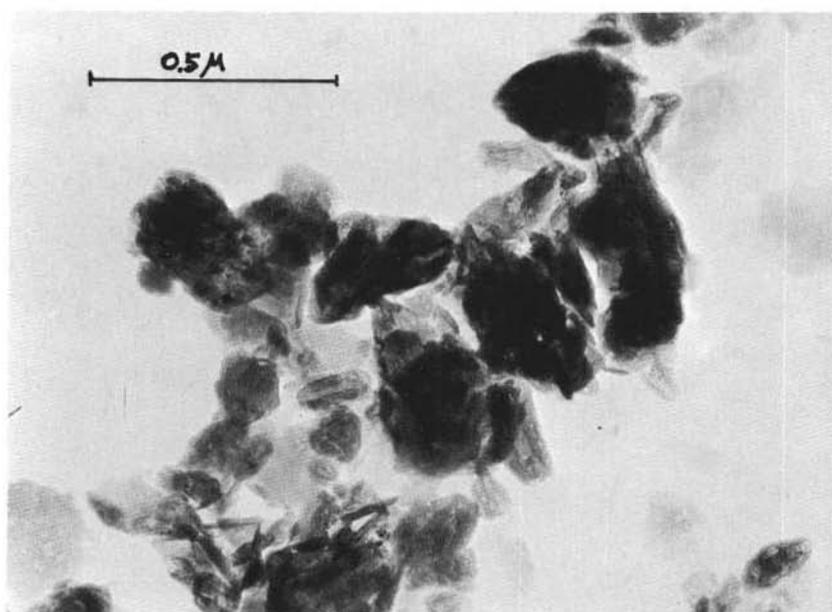


Fig. 16. — Camp. LM2 ($< 2 \mu$). Cristalli di halloysite in formazione a spese della allofane.

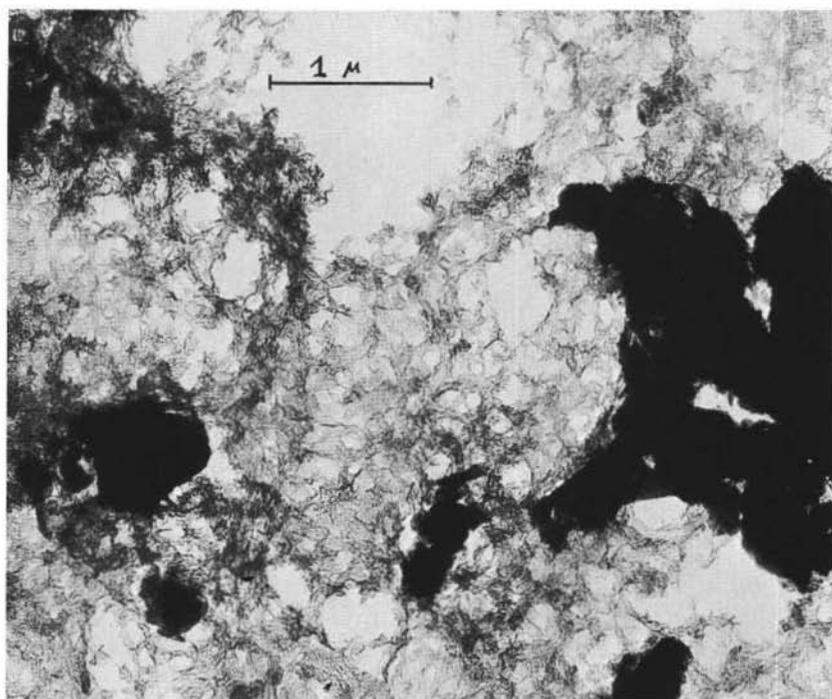


Fig. 17. — Camp. LM4 ($< 2 \mu$). Vetro vulcanico con cenni di parziale trasformazione in halloysite e con sostanza allo stato amorfo e di natura allofanica (parti nerastre). Non si può escludere, per questo campione, che nel fitto intreccio delle « maglie » siano presenti anche minuti « capelli » di imogolite.

di natura halloysitica; anche se le condizioni di campionamento, in molti casi permettono una chiara esclusione.

Riguardo alla presenza del minerale micaceo (illite « aperta ») si può ipotizzare quanto segue:

- a) essa è un residuo della mica di origine primaria ben presente nelle formazioni piroclastiche di questa zona, come è stato osservato al microscopio mineralogico-petrografico (BOENZI-LENZI, 1967; LENZI-PASSAGLIA, 1974);
- b) oppure essa rappresenta il prodotto di una ulteriore evoluzione in un ambiente basico ricco di ioni K del reticolo smectitico secondo un processo di « aggradazione » (POWERS, 1959).

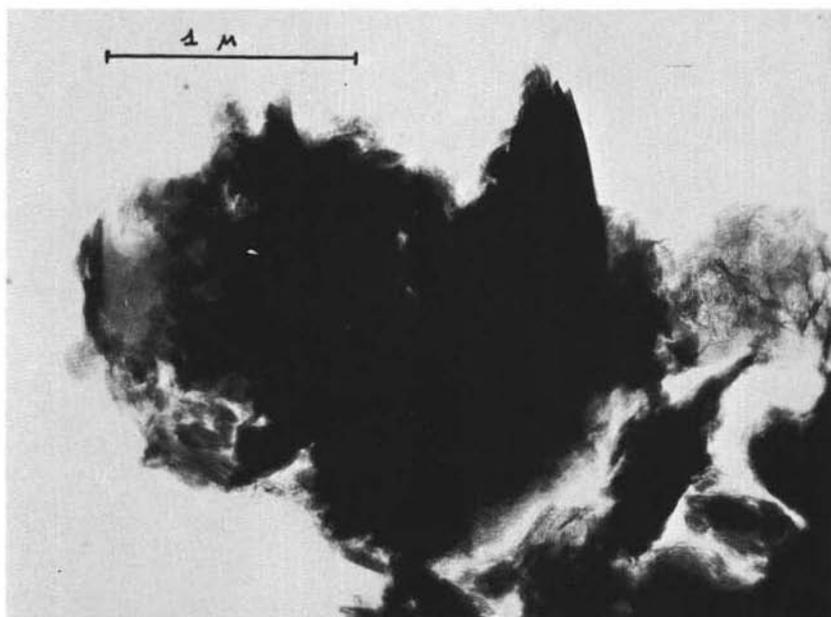


Fig. 18. — Camp. LM24 (< 2 μ). Massa prevalentemente smectitica. Ai bordi si osserva la presenza di halloysite globulare probabilmente in via di formazione a spese dell'allofane, inoltre vetro vulcanico.

Tenuto conto della nostra campionatura, si può affermare che laddove è presente il minerale illitico, è sempre anche la smectite, ma non il contrario. Ciò può far supporre che l'illite sia in stretta relazione genetica con la smectite, la qual cosa, se pur necessaria, non sarebbe sufficiente, fin tanto che non si fossero venute a creare condizioni di basicità più elevate, che favoriscono la formazione della illite.

Potrebbe essere di conforto a tale ipotesi il fatto che questa associazione la si ritrova in campioni che provengono da formazioni stratigraficamente più antiche. Non vi è traccia di illite nei campioni delle formazioni più recenti, nelle quali vi è esclusivamente halloysite o piccole quantità di smectite.

Si è propensi pertanto a considerare la seconda delle ipotesi come la più attendibile, anche alla luce dell'elevato contenuto di ioni K dell'ambiente (POWERS, 1959) derivato dall'accumulo di ioni potassici provenienti dal dilavamento delle formazioni potassiche sovrastanti.

Le tracce di salgemma di taluni campioni possono essere giustificate o nella risalita, per capillarità, di soluzioni ricche di NaCl nei tufi leggermente permeabili (essendo tali tracce esclusivamente presenti in materiali a contatto quasi immediato con le formazioni sedimentarie marine), oppure nell'apporto locale di acque mineralizzate ricche di tali elementi.

Osservazioni sui depositi di Cornazzano

Una particolare attenzione è stata posta ai materiali argillificati provenienti dal bacino di Cornazzano, ubicato a Sud del lago di Bracciano, anche perchè era noto dalla letteratura che i suoi depositi si erano formati in condizioni climatico-ambientali aventi caratteristiche diverse (BONADONNA 1964).

In esso si osservano livelli di prodotti tipicamente lacustri e chiaramente argillificati in alternanza con livelli piroclastici non alterati. I campioni studiati provengono esclusivamente dai livelli decisamente argillificati (Fig. 3).

Accanto a notevole quantità di sostanza amorfa, comune a tutti i livelli, anche qui sono stati trovati minerali argillosi associati a minerali di origine vulcanica con zeoliti, quarzo (come calcedonio) e dahllite, fosfato calcico in un solo campione (LM14).

Fra i minerali argillosi sono presenti halloysite 7 Å e 10 Å, ed un termine smectitico, esclusivo di alcuni livelli.

Si è potuto anche, attraverso questi due minerali, halloysite e smectite, seguire parzialmente l'evoluzione ambientale di tale bacino. Infatti mentre nel livello più prossimo al piano di cava si ha unicamente del materiale amorfo, nel livello successivo, dopo i prodotti piroclastici non alterati predomina l'halloysite (camp. LM10), indizio, questo, della presenza di acque di tipo aggressivo. Nei due livelli successivi (camp. LM11 e 12) appare esclusivamente fra i minerali argillosi la smectite, permettendo perciò di constatare l'avvenuta variazione delle condizioni ambientali, e da acque aggressive ad acque di tipo « non aggressivo ». Nel livello successivo (LM14) si rinviene unicamente sostanza allo stato amorfo con tracce di dahllite (fosfato di calcio), come tracce di ossa di animali.

A questo livello si sovrappone un materiale nuovamente contenente in predominio l'halloysite, indicando perciò un ritorno ad acque di tipo aggressivo (camp. LM13). Tali acque debbono essere state sempre più aggressive visto che nei livelli successivi (camp. LM15 e 16) vi è una presenza sempre più determinante dell'halloysite. Con questi materiali si chiude qui, per questo bacino, la serie dei materiali argillificati venendo ricoperti da prodotti vulcanici decisamente non alterati.

BONADONNA (*op. cit.*) esaminando l'aspetto micropaleontologico del bacino aveva

evidenziato che esso si era venuto a formare in un ambiente a temperatura costantemente fredda; tuttavia la salinità delle acque doveva essersi modificata considerevolmente, dato che a livelli formati in ambiente di acque aggressive, dolci, si susseguono livelli di ambiente salmastro di acque « non aggressive ». Tali variazioni dovevano essere imputabili « con la venuta di acque salate provenienti da sorgenti termominerali dovute al vulcanismo » ed « anche per diminuzione del volume delle acque del bacino ».

Quanto sopra si deve ritenere valido anche per altre zone, in cui esistono prodotti piroclastici « argillificati » a composizione halloysitica e smectitica.

In definitiva dallo studio mineralogico dei prodotti argillificati provenienti da piroclastiti si possono fare le considerazioni che seguono:

- 1) il materiale cineritico e micropomico allo stato vetroso, se immerso in un ambiente di acque aggressive, tende ad alterarsi direttamente verso termini halloysitici;
- 2) allo stesso prodotto finale tendono anche i materiali che hanno avuto un processo di zeolitizzazione, tuttavia dando luogo a masse amorfe intermedie di tipo allofanico;
- 3) se immersi in un ambiente di acque non aggressive questi prodotti portano alla formazione di minerali smectitici;
- 4) la formazione dei minerali argillosi è condizionata unicamente dagli aspetti chimico fisici delle acque in cui si vengono a formare;
- 5) il chimismo e la mineralogia dei prodotti originari sembrano non influenzare i prodotti finali dell'argillificazione;
- 6) dallo studio dei minerali argillosi si possono riconoscere e ricostruire taluni ambienti di sedimentazione, come per esempio è avvenuto per il bacino lacustre di Cornazzano.

Con l'ausilio di altre discipline ed il confronto con i risultati di queste, da quanto è stato esposto in precedenza, si può completare la conoscenza di bacini lacustri o salmastri, in particolare se questi ricadono in aree dove il vulcanismo si è manifestato con fasi alterne di emissione.

Ringraziamenti. — Si è particolarmente grati al prof. U. VENTRIGLIA per i consigli forniti durante la stesura del lavoro ed al prof. F. VENIALE per la lettura critica del manoscritto. Si porge anche il ringraziamento al sig. B. DI CATERINO per l'esecuzione di parte delle fotografie al microscopio elettronico a trasmissione.

BIBLIOGRAFIA

- ALIETTI A. (1959) - *Argilla halloysitica delle farine fossili di Cerro del Tasca (Monte Amiata)*. Atti e Mem. Acc. Naz. Sc. Lettere ed Arti in Modena, 1, ser. VI, 24-32.
- AZUMA IJIMA, HAY R. L. (1968) - *Analcime composition in tuffs of the Green River formation of Wyoming*. Am. Min., 33, 184-200.
- AZZARO E., BARRESE E., DI SABATINO B., GIAMPAOLO C. (1976) - *Processi secondari su leuciti: l'halloysitizzazione in prodotti lavici a sud-ovest del Lago di Bracciano. Confronto con i dati sperimentali*. Rend. Soc. Ital. Miner. Petrol., Milano, XXXII, fasc. II, pp. 647-659.
- BEUTELSPACHER H., VAN DER MAREL H. W. (1968) - *Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixture*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam.
- BISCAYE P. E. (1965) - *Mineralogy and sedimentation of Recent Deep-Sea Clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans*. Geol. Soc. America Bull., 76, 803-832.
- BOCOLA W., BOENZI D., BRANCA G., LENZI G. (1968) - *Il tufo giallo napoletano nel trattamento di effluenti liquidi radioattivi*. Contr. EURATOM n. 005-65-6 WASI EUR 3922 i.
- BOENZI D., LENZI G. (1967) - *A contribution to the study of the site of the Casaccia Nuclear Research Center (Chemical and mineralogical composition of certain representative samples of tuffs from the vicinity of the Casaccia N.R.C.)*. Progress Report n. 1 RT/PROT(67)7, CNEN (Roma).
- BONADONNA F. P. (1964) - *Studi sul Pleistocene del Lazio. I: Il bacino diatomitico di Cornazzano (Bracciano - Roma)*. Geol. Rom., Roma, 3, 383-404.
- BORZONI G. (1944) - *Le rocce leucitiche di Trevignano (Lago di Bracciano)*. Per. Miner., 5, 62-72.
- BUCCA L. (1886) - *Contribuzione allo studio petrografico dell'Agro Sabatino e Cerite (Prov. di Roma)*. Boll. R. Com. Geol. d'Italia, 17, 211-223.
- CAILLÈRE S., HENIN S. (1963) - *Mineralogie des Argilles*. Masson, Parigi.
- CLERICI E. (1935) - *Carta dei giacimenti diatomiferi dei dintorni di Roma*. Boll. Soc. Geol. It., 54, 223-228.
- DEFFEYES K. S. (1959) - *Zeolites in sedimentary rocks*. Jour. of Sedimentary Petr., 29, fasc. 4, 602-609.
- DI GIROLAMO P. (1968) - *Petrografia dei tufi campani: il processo di pipernizzazione. Petrografia, rilevamento e natura ignimbritica del tufo campano del Casertano*. Rend. Acc. Sc. Fis. Mat. Soc. Naz. Sc. Lettere ed Arti in Napoli, 35, ser. 4, 5-70.
- FARMER V. C. (1974) - *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Soc., London.
- FORNASERI M., SCHERILLO A., VENTRIGLIA U. (1963) - *La regione vulcanica dei Colli Albani*. C.N.R., Roma.
- GIUSEPPETTI G., VENIALE F. (1967) - *Relazione tra la natura dell'acqua, morfologia e struttura degli opali*. Rend. Soc. Min. It., 22, 83-97.
- GIUSEPPETTI G., VENIALE F. (1969) - *Idem, nota 2*. Rend. Soc. Min. It., 25, 407-437.
- HAY R. L. (1963) - *Zeolitic weathering in Olduvai Gorge, Tanganika*. Geol. Soc. of Am. Bull., 74, 1281-1286.
- LENZI G., PASSAGLIA E. (1974) - *Fenomeni di zeolitizzazione nelle formazioni vulcaniche della regione sabatina*. Boll. Soc. Geol. It., 93, 623-645.
- LENZI G., POZZUOLI A. (1970) - *Sul tufo zeolitizzato di Chiaiano (Napoli) e sulla determinazione del suo contenuto phillipsitico*. Atti Acc. Sc. Fis. Mat. Soc. Naz. Sc. Lettere ed Arti in Napoli (Mem. Geominer. sull'Italia Centro-Merid.), 7, ser. 3, fasc. 7, 261-275.
- MARTIN VIVALDI J. L., POZZUOLI A., MATTIAS P. P., GALAN E. (1972) - *The swelling of layer minerals: I - Interaction with DMSO and NMFA*. Preprints of 1972 Intern. Clay Conf., Madrid, 455-468.
- MASON B., SAND L. B. (1960) - *Clinoptilolite from Patagonia. The relationship between clinoptilolite and beulandite*. Am. Min., 45, 341-350.
- MATTIAS P. P., VENTRIGLIA U. (1970) - *La regione vulcanica dei Monti Sabatini e Cimini*. Mem. Soc. Geol. It., Pisa, 9, 331-384.
- MILLOT G. (1964) - *Geologie des Argilles*. Masson, Parigi.
- MODERNI P. (1896) - *Le bocche eruttive dei Vulcani Sabatini*. Boll. R. Com. Geol. d'It., 27, fasc. 1° e 2°, 57-112 e 129-160.

- MORBIDELLI L. (1963) - *Ricerche sulla leucite del fosso della Mola (Regione Sabazia e Cerite)*. Rend. Soc. Min. It., 19, 145-156.
- PASSAGLIA E. (1970) - *The crystal chemistry of chabazites*. Am. Min., 55, 1278-1301.
- PIAZZA M. (1930) - *Idrocraio dei proietti dei Sabatini*. Per. Miner., 1, 8-37.
- PIAZZA M. (1932) - *Forsterite dei proietti Sabatini*. Per. Miner., 3, 167-180.
- PONZI G. (1863) - *Osservazioni geologiche sui Vulcani Sabatini*. Atti Pont. Acc. Nuovi Lincei, Roma, 16 (estratto).
- POWERS M. C. (1959) - *Adjustement of clays to chemical change and the concept of the equivalence level. Clays and Clay minerals*. 6th Conf. Pergamon Press, New York, 309-326 (citato in « Soil Clay Mineralogy ». A Symp. Rich. C. I. & Kunze G. W., Univ. of North Carolina Press, 1964).
- POZZUOLI A., MATTIAS P. P., GALAN E. (1972) - *Mineralogia dei sedimenti abruzzesi: I - Relazione fra depositi « argillosi » miocenici e « quaternari »* Per. Miner., 41, 611-655.
- SABATINI V. (1899) - *Relazione sul lavoro eseguito nel triennio 1896-97 e 98 sui vulcani dell'Italia Centrale e i loro prodotti*. Boll. R. Com. Geol. d'It., 49, fasc. 1°, 145-160.
- SACCO F. (1930) - *Dati geologici di trivellazioni nella Vulsinia (Bolsena) e nel Sabatino (Bracciano)*. Boll. Soc. Geol. It., 49, 145-160.
- SCHERILLO A. (1933) - *Studi petrografici sulla regione Sabazia: I - (Leucotefriti e leucofonoliti tra Bracciano e Trevignano)*. Per. Miner., 4, 267-309.
- SCHERILLO A. (1937) - *Idem: II - Lave del margine orientale*. Per. Miner., 8, 217-246.
- SCHERILLO A. (1940) - *I tufi litoidi a scorie nere della regione Sabazia e Cimina*. Per. Miner., 11, 301-338.
- SCHERILLO A. (1941) - *Studi su alcuni tufi gialli della regione Sabazia orientale*. Per. Miner., 12, 381-417.
- SCHERILLO A. (1943) - *Studi petrografici sulla regione Sabazia*. Per. Miner., 12, 1-11.
- SCHERILLO A. (1944-46) - *I Vulcani Sabatini*. Boll. Soc. dei Naturalisti in Napoli, 55, 125-130.
- SCHERILLO A. (1948) - *La differenziazione magmatica nei vulcani Sabatini*. Schweiz. Mineral. Petrograph. Mitt., 37, 65-70.
- SCHERILLO A. (1954) - *Processi di « argillificazione » in lave, scorie, inclusi del Vulcano Laziale*. Per. Miner., 23, 1, 1-25.
- SCHERILLO A. (1962) - *Piroclastiti ed evoluzione vulcanica: I*. Boll. Soc. dei Natural. in Napoli, 71, 181-200.
- SERSALE R. (1961) - *Ricerche sperimentali sulla costituzione, sulla genesi e sul comportamento chimico dei tufi vulcanici*. Rend. Soc. Min. It., 17, 499-536.
- SERSALE R. (1962) - *Problemi di mineralogia applicata. Costituzione e reattività di tufi, pozzolane e di ceneri della regione vulcanica dei Colli Albani*. Rend. Soc. Min. It., 18, 3-45.
- SERSALE R., AIELLO R., FRIGIONE G. (1963) - *Sulla presenza di orizzonti zeolititici nella serie oligo-miocenica di Garbagna (Alessandria)*. Atti Acc. Sc. di Torino, 97, 1-15.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. J. (1969) - *Diagenesis of tuffs in the Barstow formation, Mud Hills, San Bernardino County, California. (Physical properties, chemistry and origin of silicate minerals, formed in silicic tuffs of a lacustrine deposit)*. Geol. Sur. Prof. Pap. 634 US Govern (Washington).
- SINNO R., FRANCO E. (1962) - *La montmorillonite della « Punta dell'Epitaffio »*. Boll. Soc. dei Naturalisti in Napoli, 70, 3-19.
- STREUVER G. (1885) - *Contribuzione alla mineralogia dei Vulcani Sabatini: I - Sui proietti minerali vulcanici trovati ad Est del Lago di Bracciano*. Atti R. Acc. Lincei, 1, ser. 4, 1-17.
- TITTONI T. (1885) - *La regione trachitica dell'Agro Sabatino e Cerite*. Boll. Soc. Geol. It., 4, 337-376.
- WASHINGTON H. S. (1897) - *Italian petrological sketches: III - The Bracciano, Cerveteri, Tolfa Regions*. Journ. of Geol., Chicago, 5.
- WRIGHT T. L. (1968) - *X-ray and optical study of alcaly feldspar: II - An X-ray method for determining the composition and structural state from of 2 θ values for three reflections*. Am. Min., 53, 88-104.