

BRUNO PIGORINI e FERNANDO VENIALE

ANATASIO AUTIGENICO  
IN PRODOTTI DI ALTERAZIONE ATMOSFERICA  
DI ROCCE GRANITICHE

**Riassunto.** — Nei materiali corrispondenti a vari gradi di alterazione di diverse facies delle formazioni granitoidi della Val Sessera (Vercelli) è stata notata una relazione fra grado di alterazione della biotite e tenore di anatasio, ossia l'anatasio aumenta in relazione alla sequenza: biotite fresca → biotite decolorata (alterata) → clorite. Sono riportati esempi di laminette di clorite cui sono ancora accollati cristalliti tabulari di anatasio. L'assenza di anatasio nelle rocce fresche e la perfezione dello sviluppo dei granuli di anatasio osservati nei prodotti di alterazione, ad abito costantemente tabulare sia isolati che ancora attaccati alle lamine di clorite, fanno concludere per una genesi autigena di questo minerale durante i processi di alterazione atmosferica.

**Abstract.** — A sympathetic relationship has been noted between the grades of alteration of biotite and the anatase content in materials corresponding to various grades of weathering of different facies of the granitoid rocks from Val Sessera (Vercelli Province, North Italy), i.e. the anatase increases with the sequence: biotite → bleached (altered) biotite → chlorite. Some chlorite lamellae show small tabular crystals of anatase even on the surface. The lack of anatase in unweathered rocks and the perfection of the crystallographic morphology of this mineral within the weathering products, where it has tabular habitus either isolated or associated with chlorite lamellae, suggest that the anatase is authigenically originated by the weathering processes.

### Introduzione

I risultati qui riportati fanno parte di un programma di ricerche, sovvenzionate dal C.N.R., sui minerali pesanti accessori delle formazioni granitiche sub-alpine che si estendono dal Lago Maggiore al Canavese, di cui erano già stati pubblicati alcuni risultati preliminari (PIGORINI-SOGGETTI-VENIALE, 1964a), ed uno studio morfologico-statistico sugli zirconio accessori dei graniti del massiccio dei laghi (stessi AA., 1964b).

Dall'analisi della distribuzione dei minerali pesanti accessori in alcune facies fresche ed alterate della Val Sessera si è notato che l'ana-

tasio ha una singolare posizione in relazione con l'intensità dell'alterazione atmosferica subita dalle rocce ed in particolare con il grado di alterazione della biotite. Lo studio dettagliato delle sequenze di trasformazione, a partire dai minerali delle rocce fresche originariamente contenenti titanio (principalmente biotite) sino agli attuali polimorfi del  $\text{TiO}_2$  osservati nei prodotti di alterazione, e l'interpretazione dei relativi processi genetici costituiscono l'oggetto di questa nota.

### Metodologia

I prodotti di alterazione incoerenti vengono separati in varie frazioni per setacciamento, a partire dal prodotto naturale. Per le rocce fresche compatte si procede alla loro frantumazione con il metodo già descritto in dettaglio in PIGORINI-SOGGETTI-VENIALE (1964 b).

500 gr. di materiale di dimensioni  $< 0,5$  mm vengono setacciati in cascata mediante agitazione ottenuta con un vibratore meccanico regolabile; la serie di setacci è costituita da elementi con luce delle maglie: 0,420 - 0,210 - 0,105 - 0,050 mm. Si eliminano così i granuli di dimensioni minori di 0,050 mm, che passano sotto all'ultimo setaccio. Si eseguono ripetute levigazioni con acqua onde arrivare all'eliminazione completa delle particelle  $< 0,050$  mm. Si procede poi all'essiccamento in stufa a  $\sim 80^\circ\text{C}$ . Vengono utilizzate le frazioni 0,210 — 0,105 mm. e 0,105 — 0,050 mm.; è stata considerata anche la frazione più grossolana (0,210 — 0,420 mm.) la quale è risultata però priva di minerali pesanti accessori del tipo preso in considerazione in questo studio.

Dal materiale essiccato vengono presi  $\sim 50$  gr. e posti in un becker insieme ad una soluzione acquosa di  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  al 10% e si lascia per circa 15' su bagno-maria; successivamente, dopo accurati e ripetuti lavaggi con acqua, si trattano i granuli a freddo con  $\text{HCl}$  0.1N e si lava ancora ripetutamente con acqua ed infine si essicca in stufa. Questo trattamento elimina le patine superficiali di ossidi e idrossidi di Fe.

La separazione è fatta in bromoformio ( $D = 2,89$ ) ed i granuli della frazione pesante vengono lavati con alcool e poi essiccati.

I granuli vengono infine fissati su vetrini con balsamo di Canada.

Il conteggio per la determinazione della distribuzione relativa dei vari minerali pesanti viene fatto secondo il procedimento descritto da EDELMAN-DOEGLAS (1932) e DOEGLAS (1940). Esso consiste nel determinare al microscopio, con l'ausilio del tavolino integratore, dapprima la

percentuale di minerali opachi su 100 granuli e poi, considerando anche i granuli non opachi compresi nei primi cento già conteggiati, la percentuale di minerali non opachi su 250 granuli. Si fa scorrere completamente il preparato in senso verticale (od orizzontale) dopo ogni spostamento di 1-2 mm. (a secondo della concentrazione dei granuli ottenuti) e si conteggiano solo i granuli che vengono successivamente a passare per il centro del crocifilo del campo del microscopio.

Questo procedimento per il conteggio dei granuli presenta diversi vantaggi rispetto agli altri metodi in cui vengono contati tutti i granuli visibili nel campo del microscopio. Infatti il granulo da determinare, essendo situato al centro del campo, è identificabile molto più semplicemente e può essere considerato interamente anche se di grosse dimensioni, cosa che resterebbe dubbia o meno facile per granuli al bordo del campo o parzialmente fuori campo. Inoltre viene diminuita la influenza dovuta ad una irregolare distribuzione dei granuli nel preparato, che potrebbe portare ad alterare maggiormente le effettive percentuali in peso, già di per se impossibili da determinare in modo assoluto.

### **Materiali studiati**

Sono stati studiati i tipi freschi, compatti ed i prodotti di disfacimento atmosferico di alcune facies delle formazioni granitoidi della Val Sessera-Vercelli (VENIALE, 1961). La composizione mineralogica principale dei prodotti di alterazione atmosferica è già stata determinata mediante le tecniche roentgenografiche, termodifferenziali e con l'ausilio della microscopia e diffrattometria elettronica (GIUSEPPETTI-VENIALE 1962-63; GIUSEPPETTI-PECO-PIGORINI-VENIALE 1963).

Le facies studiate qui sono la granodiorite biancastra grossolana del Bocchetto di Guardabosone, la granitite rosea medio-grossolana di Ailoche, il granito alcalino microgranulare a tendenza aplitica di colore roseo del Colle Rola.

I materiali sono stati prelevati, nell'ambito di ogni affioramento, tenendo conto dei gradi differenti di alterazione; cioè, di ogni facies litologica si è studiata una serie di campioni a disfacimento atmosferico crescente. Da tipi compatti freschi con colorazione caratteristica delle singole facies, si passa ad uno stadio incipiente (intermedio) di alterazione con materiali più o meno brunicci leggermente disgregabili al

tatto, sino ad aversi, nello stadio estremo di disfacimento, dei prodotti incoerenti di tipo arcocico (i cosiddetti « sabbioni »), costituiti anche da una frazione argillosa.

### Distribuzione della biotite-clorite e dell'anatasio

La biotite-clorite è relativamente abbondante nella granodiorite e nella granitite mentre è più scarsa nel granito minuto a tendenza aplitica; nella tab. I sono riassunte le distribuzioni percentuali di biotite-clorite, nelle frazioni granulometriche considerate, rispetto al totale della frazione globale di minerali pesanti ed inoltre, per confronto, vengono riportati i valori modalì di biotite-clorite nella composizione mineralogica delle rocce (da VENIALE, 1961):

TABELLA I

		Granodiorite			Granitite			Granito aplitico		
(1)		A	B	C	A	B	C	A	B	C
biotite+clorite	105-210 $\mu$	89	81	76	42	33	22	28	13	10
biotite+clorite	50-105 $\mu$	76	64	44	30	25	16	20	12	9
(% nella roccia misurato al tavolino integratore in sezione sottile)		12-14			8-10			6-9		

Dall'esame di questa tabella risulta che il contenuto di biotite-clorite diminuisce passando dalla roccia fresca ai prodotti di più spinta alterazione; ciò potrebbe essere anche in parte dovuto al minor peso specifico della biotite decolorata e della clorite, per cui alcune laminette restano separate insieme alla frazione leggera.

(1) Le colonne A, B, C in questa tabella, come pure le colonnine A, B, C nella fig. 1, si riferiscono a tre netti e distinti gradi di alterazione: A = roccia compatta o leggermente alterata; B = roccia sfaticcia e disgregabile al tatto; C = roccia totalmente incoerente (« sabbione »).

Si sono distinti quattro diversi tipi di biotite-clorite in funzione del grado di alterazione: *a*) biotite fresca; *b*) biotite poco alterata (decolorata o leggermente cloritizzata); *c*) biotite molto alterata; *d*) clorite.

L'andamento della distribuzione percentuale dei diversi tipi di biotite-clorite si può seguire nelle rappresentazioni istogrammatiche della fig. 1; le percentuali riportate si riferiscono al numero di laminette di biotite-clorite contate nelle frazioni globali di minerali pesanti, poi riportate a 100. Per ciascun tipo di roccia si sono costruiti istogrammi separati per le diverse frazioni ( $50-105 \mu$  e  $105-210 \mu$ ) e per i diversi materiali corrispondenti alla roccia fresca ed ai differenti gradi di alterazione (vedi nota <sup>(1)</sup>).

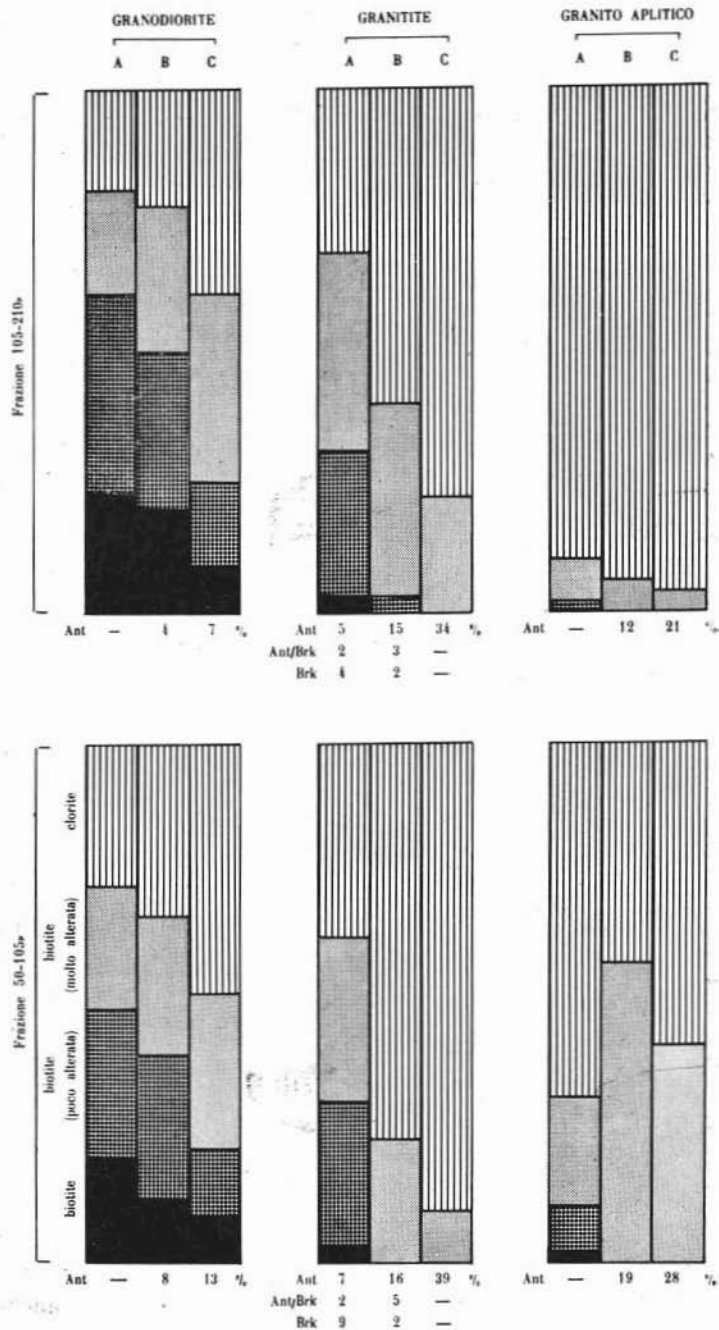
In ambedue le frazioni della granodiorite si osserva un aumento graduale della clorite, contemporaneamente ad una diminuzione della biotite fresca, man mano che si procede dai materiali freschi, o solo leggermente alterati, verso i materiali totalmente disfatti; il contenuto di anatasio, assente nella roccia fresca (colonna A), aumenta in funzione dell'intensità dell'alterazione (colonne B e C).

L'aumento del contenuto di anatasio nei prodotti di alterazione, rispetto alla roccia fresca dove è assente, è ancora più accentuato nel microgranito aplitico.

L'andamento di questa relazione antipatetica fra biotite fresca e tenore di anatasio è graduale, anche se non accentuato, nella frazione più grossolana, mentre nella frazione  $105-50 \mu$  sembra, dalla rappresentazione istogrammatica, che si abbia una diminuzione della clorite; in effetti, mentre nella roccia fresca si ha ancora presenza di biotite fresca o poco alterata (anche se in quantità assai scarsa), ciò non si verifica invece nei prodotti di alterazione dove è presente solo biotite molto alterata e clorite. Si vede perciò come anche nella frazione granulometrica più minuta l'alterazione della biotite proceda nello stesso senso della frazione più grossolana.

La stessa relazione antipatetica fra contenuto di anatasio e grado di freschezza della biotite è stato pure osservato nella granitite. In questo campione si è però rinvenuta della brookite nella roccia fresca compatta; il tenore di questo minerale diminuisce nel materiale corrispondente ad un grado intermedio di alterazione, mentre è anche del tutto assente nei prodotti di alterazione estrema.

E' da mettere in evidenza che alcuni granuli hanno caratteristiche morfologiche ed ottiche non chiaramente definibili, di modo che non è



Ant = anatasio; Brk = brokite; Ant/Brk = granuli non distinguibili con esattezza  
 A = roccia fresca; B = roccia sfaticcia (stadio intermedio di alterazione); C = «sabbione»

Fig. 1. — Distribuzione dell'anatasio e della biotite (vari gradi di alterazione)-clorite nelle varie facies litologiche e nei relativi prodotti di alterazione atmosferica. (vedi testo).

possibile una esatta determinazione di quale dei due minerali, anatasio e brookite, si tratti, ed inoltre talora l'abito assomiglia più a quello bipiramidale dell'ottaedrite (vedi in questo stesso volume: PIGORINI-VERNIALE, 1965); essi sono stati indicati nella fig. 1 con il simbolo Ant/Brk.

### Caratteristiche dell'anatasio <sup>(2)</sup>

Sono stati individuati due tipi di anatasio: uno limpido (diversamente colorato) e l'altro opaco, ambedue con abito tabulare per lo più regolare.

La tab. II riassume le proporzioni in numero di granuli (riportate a 100) tra i diversi tipi di anatasio; in essa sono indicate per confronto anche le percentuali di anatasio rispetto alla frazione globale di mine-

TABELLA II

Anatasio (*)		Granodiorite		Granitite		Granito aplitico	
		B	C	B	C	B	C
limpido parzialmente opacizzato opaco % rispetto alla frazione globale di minerali pesanti	105-210 $\mu$	—	6	13	11	7	10
		—	11	4	18	13	6
		100	83	83	71	80	84
		4	7	15	34	12	21
limpido parzialmente opacizzato opaco % rispetto alla frazione globale di minerali pesanti	50-105 $\mu$	24	46	40	37	33	29
		16	4	34	19	16	16
		60	50	26	44	51	55
		8	13	16	39	19	28

(\*) Le colonne B, C hanno lo stesso significato che nella tab. I e nella fig. 1.

(<sup>2</sup>) Sono stati consultati i seguenti manuali e trattati: WINCHELL (1946), DUPLAIX (1948), TRÖGER (1956) e MILNER (1962).

rali pesanti nelle diverse rocce e nelle diverse frazioni. Tenendo presente che le percentuali di anatasio si riferiscono ai granuli isolati, ciò porta a valori più bassi per la granodiorite, perchè si hanno numerosissime laminette di biotite decolorata e di clorite con ancora accollati cristallietti di anatasio (vedi Tav. I - 10) che non è possibile conteggiare.

a) L'*anatasio limpido* ha contorni rettangolari o quadrangolari ben definiti, abito tabulare prevalentemente sviluppato secondo il pinacoide basale  $\{001\}$ , dove però è chiaramente riconoscibile anche la bipyramide  $\{111\}$  (Tav. I - 1, 2, 3, 4). Alcuni cristalli presentano anche le facce del prisma  $\{100\}$  (Tav. I - 1, 4, 5). Si hanno cristalli sia isolati che concresciuti; alcuni esempi di questi ultimi sono riportati nella Tav. I - 4, 6, 12, 13, 14. Negli individui in cui le facce basali sono meglio sviluppate si nota una struttura a strie disposte in serie ad angolo retto tra loro con andamento parallelo ai bordi, le quali possono conferire un aspetto zonare ai cristalli (Tav. I - 1, 2, 12).

Si sono distinte due varietà diversamente colorate di anatasio limpido: una, più frequente, di colore giallo sino a giallo oro, la seconda, più rara, quasi incolore con leggere sfumature bluastre. Un certo pleocroismo si è osservato negli individui più intensamente colorati, da giallo pallido a giallo-oro.

Alcuni cristalli mostrano inclusioni scure molto minute di forma definita, assunti talora l'aspetto di piccoli quadrati o rettangoli (Tav. I - 4, 11). E' da notare che talvolta materiali pulverulenti scuri opachi cicatrizzano fratture interne (Tav. I - 3, 13, 14, 15), o si dispongono lungo i bordi dove questi presentano segni di corrosione (Tav. I - 1, 2, 3, 11, 13, 14, 15). Non è stato possibile definire per via ottica la natura di queste inclusioni opache e neanche l'esame roentgenografico ha permesso la loro individuazione (vedi oltre).

b) L'*anatasio opaco* è in cristalli raramente singoli, ma più spesso si presenta in aggregati e concrescimenti costituiti da grandi e piccoli cristalli tabulari (Tav. I - 5, 6, 7, 8, 9). Non di rado si notano cristalli con inclusioni sotto forma di numerosissime massecoline scure di forma irregolare (Tav. I - 5, 7, 8, 9, 15) che opacizzano parzialmente il minerale.

In certi casi alcuni cristalli sono mascherati parzialmente o anche quasi completamente da patine opache (Tav. I - 5, 6, 7, 8, 9); con ogni



verosimiglianza si tratta in questi esempi di patine di ossidi o idrossidi di ferro che non sono stati allontanati dai trattamenti preventivi descritti nel paragrafo riguardante la metodologia.

Numerose laminette di clorite si presentano con accollati piccoli e minuti cristalli tabulari di anatasio dei due tipi opaco e limpido, generalmente in aggregati o concresciuti (Tav. I - 10).

Si è ritenuto opportuno appurare con maggior precisione mediante i metodi roentgenografici la natura delle particelle tabulari accollate alle lamine di clorite, di stabilire se esistono differenze tra i due tipi di anatasio limpido diversamente colorati e individuare la natura delle masse opache.

I diffrattogrammi delle polveri (vedi Tav. II) sono stati ottenuti in atmosfera di idrogeno utilizzando una camera tipo Favejee con diametro di 55,3 mm. ed utilizzando la radiazione del Co. Data la piccola quantità di minerale a disposizione, la preparazione dei materiali è stata fatta seguendo il metodo di HIEMSTRA (1956); i granuli sono stati isolati manualmente al microscopio e separati dalle impurità di particelle ferrose mediante separatore magnetico.

E' stato eseguito il diffrattogramma di clorite pura (Tav. II - A), di laminette di clorite con accollati cristalliti di anatasio (Tav. II - B) come quella illustrata nella Tav. I - 10, di anatasio limpido (Tav. II - C) ed opaco (Tav. II - D).

Le conclusioni che si possono trarre dalle misurazioni effettuate su questi fotogrammi (vedi tab. III) sono le seguenti:

- 1) le particelle accollate alla clorite sono costituite da anatasio;
- 2) non è stato possibile stabilire una differenza tra l'anatasio opaco e quello limpido giallo, unicamente sulla base dei dati roentgenografici ottenuti con il metodo impiegato; infatti i valori dei  $d$  ottenuti dalle misure effettuate sui diffrattogrammi relativi ai due tipi di anatasio presentano variazioni, rispetto ai dati pubblicati nella scheda n. 4-0477 dell' American Society for Testing Materials, che rientrano nei limiti di errore sperimentale ammessi per questo tipo di misure.

Nel diffrattogramma dell'anatasio opaco sono presenti deboli linee di diffrazione oltre a quelle corrispondenti all'anatasio e presumibilmente sono dovute alle impurità osservate al microscopio; però non è possibile una loro assegnazione precisa, dato anche il loro scarso numero oltre alla loro intensità molto debole.

E' nostra intenzione continuare le ricerche con tecniche roentge-

TABELLA III

Dati roentgenografici dei diversi tipi di anatasio.

Scheda 4-0477 ASTM Anatasio			Anatasio limpido		Anatasio opaco	
I/I <sub>1</sub>	d <sub>o</sub> Å	hkl	I*	d <sub>o</sub> Å	I*	d <sub>a</sub> Å
100	3.51	101	ff	3.48	ff	3.49
					d	3.47
9	2.435	103	dd	2.424	dd	2.442
22	2.379	004	mf	2.370	m	2.376
9	2.336	112	dd	2.319	dd	2.325
33	1.891	200	f	1.880	mf	1.890
21	1.699	105	mf	1.703	m	1.703
19	1.665	211	mf	1.654	m	1.664
4	1.494	213				
13	1.480	204	m	1.473	md	1.479
5	1.367	116	m	1.365	md	1.365
5	1.337	220	m	1.339	md	1.340
10	1.264	215	m	1.263	mf	1.265
3	1.250	301	d	1.245	d	1.251
2	1.171	303	m	1.166	m	1.166
3	1.609	312				
3	1.0869	118				
			md	1.050	dd	1.050
3	1.0433	321	md	1.040	d	1.042
2	1.0173	109	d	1.018		
			d	1.006		
4	.9550	316	mf	.954	m	.956
3	.9461	400	m	.947	m	.946
2	.9189	325	mf	.919	mf	.919
			md	.917		
			mf	.914	mf	.914
			md	.912		
3	.8960	219				
2	.8877	228				
	ecc.					

(\*) Le intensità visuali sono così indicate: ff = fortissima, f = forte, mf = medio-forte, m = media, md = medio-debole, d = debole, dd = debolissima.

nografiche più raffinate e con microsonda elettronica per appurare la natura delle inclusioni e la composizione chimica dei cristalli di anatasio con diversa colorazione allo scopo di poter fornire una interpretazione più sicura della variazione di colore.

### Discussione dei risultati e considerazioni conclusive

Copiosa è la letteratura mineralogica e petrografica, oltre che chimico-fisica, sulle condizioni di formazione e stabilità delle fasi polimorfe del  $TiO_2$ . Ci limiteremo qui a sintetizzare i risultati più salienti e di più stretto carattere petrografico, con particolare riguardo ai fattori che possono avere influito sull'andamento delle trasformazioni mineralogiche che hanno portato, talora attraverso stadi graduali, dai minerali originari a quelli che attualmente si osservano nei materiali studiati.

Diversi sono i minerali che, attraverso differenti processi (vedi oltre), possono aver dato origine ad una o più fasi del biossido di titanio, tra questi i più comunemente invocati sono l'ilmenite, la biotite (titanifera) e la titanite o, più di rado, altri minerali contenenti titanio.

Secondo BRAMMALL-HARWOOD (1923), PILLER (1951 a, b; 1954), GONI (1957) e HALBAUER (1961) l'alterazione, talvolta con distruzione della struttura, di minerali titaniferi (biotite, ilmenite, titanite) durante i processi pneumatolitici o pneumatolitico-idrotermali sembra essere la causa principale della genesi di brookite ed anatasio; più specificatamente pneumatolitica è ritenuta la brookite, mentre condizioni idrotermali sembrano più favorevoli per la formazione dell'anatasio (BRAMMALL-HARWOOD, 1927; GRANTHAM, 1928).

Condizioni normali di alterazione atmosferica sono favorevoli alla neoformazione di anatasio; ossidi di Ti amorfi possono lentamente liberarsi da biotite titanifera (BRAMMALL-HARWOOD, 1923; DE LAPPARENT, 1923; BERTHOIS, 1934; PILLER 1954) o da altri minerali titaniferi come ilmenite e titanite (MEIXNER, 1961; SPOTTS, 1962) e diventare cristallini sotto forma di anatasio (vedasi l'ampia bibliografia sull'argomento riportata in un recente lavoro di LEONE, 1962).

PILLER (1951 b) ammette anche per la brookite un'origine per alterazione atmosferica; infatti, in base ai rapporti zirconio/brookite e zirconio/anatasio nei diversi livelli di alterazione superficiale di graniti, egli riscontra, costante restando il conteuto di zirconio, un aumento delle due modificazioni del  $TiO_2$  in funzione del grado di disfacimento delle rocce.

Che l'anatasio abbia carattere autigenico è stato provato anche da BUTTERFIELD (1936) e più recentemente da KONDRATYEVA (1960), TEODOROVICH (1961) e YAPAUDIJAN (1961); tali AA. hanno rinvenuto in sedimenti elastici anatasio con morfologia perfetta, privo di segni di abrasione meccanica ed esso si deve essere quindi originato in ambiente post-deposizionale.

Tra le tre modificazioni cristalline del  $TiO_2$  il rutilo è la più stabile e si forma a temperature considerevolmente alte, rispetto alla brookite ed all'anatasio, che si formano, rispettivamente a temperature nell'ordine dello stadio pneumatolitico (brookite), mentre l'anatasio è di genesi idrotermale ed anche in condizioni di alterazione superficiale.

HARTMAN (1959) ammette anche una genesi a bassa temperatura del rutilo <sup>(3)</sup>, come conseguenza di un riordinamento del reticolo dell'anatasio; ossia per « invecchiamento » gli ioni Ti dell'anatasio, originatosi come primo prodotto durante l'alterazione atmosferica, possono disporsi nelle posizioni più stabili della struttura del rutilo. SIGRIST (1947), cercando di ottenere per riscaldamento a varie temperature trasformazioni della forma meno stabile del  $TiO_2$  in quella più stabile, ha potuto verificare solo il passaggio da brookite a rutilo, ma non quello da anatasio a rutilo anche per riscaldamento prolungato a 1350°C.

Ad ogni modo per gli scopi del nostro studio sono da considerarsi solo le condizioni di alterazione superficiale; purtroppo i fattori che controllano il polimorfismo del  $TiO_2$  a bassa temperatura sono sinora conosciuti in modo imperfetto. Non è nemmeno ancora accertato se queste variazioni siano correlate con differenze nei materiali originari. Forse la diversità di composizione e il pH delle soluzioni responsabili dell'alterazione possono avere influenza sul tipo di minerale che si origina; SCHOSSBERGER (1942) ha difatti mostrato che le impurità e l'ambiente chimico sono importanti nel determinare quale polimorfo del  $TiO_2$  si forma a bassa temperatura. Fattori come pressione, temperatura e polarizzazione non hanno effetti determinanti nel caso di alterazione superficiale; la velocità dell'alterazione, e quindi il tempo, oltre al pH e alle impurità, sembra invece giocare un ruolo decisivo nel senso che, se l'alterazione è rapida gli ioni Ti non possono orientarsi nelle posizioni più stabili e si forma anatasio; ma, come il minerale invecchia,

---

<sup>(3)</sup> Dati sperimentali sulla genesi del rutilo a bassa temperatura ( $\sim 300^\circ C$ ) sono forniti anche da GRUNER (1959) e LYND (1960).

gli ioni Ti possono assumere la configurazione più stabile del rutilo (\*). Anche piccole variazioni del pH possono determinare variazioni dei campi di stabilità dei diversi polimorfi; però, fino a che ulteriori dati sperimentali non saranno disponibili, non è possibile stabilire quale delle differenti fasi è stabile ad un determinato pH.

I dati ottenuti durante lo studio dei materiali corrispondenti a vari gradi di alterazione atmosferica delle diverse facies di rocce granitoidi della Val Sessera hanno messo in evidenza che la trasformazione biotite  $\rightarrow$  (clorite + anatasio) gioca un ruolo importante.

Mettendo in correlazione i dati della tab. I e della fig. 1 risulta evidente che il tenore di anatasio nei prodotti di alterazione dipende dal grado di alterazione della biotite e non dal contenuto iniziale di biotite nella roccia fresca. Difatti nella granodiorite la biotite è presente in quantità maggiori rispetto alla granitite e al granito aplitico, sia nella roccia fresca che nei prodotti di alterazione, però l'anatasio è più scarso nei materiali derivati dall'alterazione della granodiorite e nettamente più abbondante in quelli derivati dall'alterazione della granitite e del granito aplitico. Questo perchè l'alterazione della biotite è meno spinta nella granodiorite (come dimostrano anche le numerose lamine di biotite decolorata e di clorite con ancora accollati cristalliti tabulari di anatasio), mentre nelle altre due facies studiate (granitite e granito aplitico) la biotite fresca è assai scarsa ed anche assente, come ad esempio nella frazione 105-210  $\mu$  del granito aplitico.

Risulta dimostrata quindi una relazione antipatetica tra grado di freschezza della biotite e tenore di anatasio, ossia l'anatasio aumenta in relazione alla sequenza biotite fresca  $\rightarrow$  biotite decolorata  $\rightarrow$  clorite. L'assenza di anatasio nelle rocce fresche e la perfezione dello sviluppo cristallografico dei granuli (ad abito unicamente tabulare), sia isolati che ancora attaccati alle lamine di clorite, osservati nei prodotti di alterazione, fanno concludere per una genesi autigena di questo minerale durante i processi di alterazione atmosferica. Questi ultimi portano ad una ossidazione del ferro contenuto nella biotite, accompagnata da perdita di potassio ed aumento del contenuto in acqua con conseguente decolorazione della mica; in seguito si ha l'alterazione in clorite e formazione di ossidi di ferro con espulsione del titanio.

La fig. 1 mostra ancora che non vi sono sostanziali differenze nell'andamento dei fenomeni descritti fra le due frazioni considerate. Ciò

---

(\*) A questo proposito si rimanda alla bibliografia citata in DEER et. al. (1962).

è una conferma che il processo autigenico dell'anatasio, in funzione dell'espulsione del titanio dalla biotite per azione degli agenti atmosferici, ha carattere generale investendo le lamine di biotite di qualsiasi dimensione esse siano.

Si può ritenere perciò che l'anatasio costituisca, almeno nei processi di alterazione atmosferica superficiale piuttosto rapida, la fase mineralogica cristallina del  $TiO_2$  che si forma per prima e che è più stabile in tali condizioni.

E' interessante notare che non si sono incontrati, anche nei prodotti iniziali di alterazione, ossidi di titanio amorfi; gli stessi cristalliti ancora accollati alla biotite decolorata ed alla clorite sono costituiti da anatasio ben cristallizzato. Ciò può essere interpretato come dovuto alla presenza della biotite-clorite quale supporto; l'azione del campo cristallino del fillosilicato impone una riorganizzazione del  $TiO_2$  (eliminato dalla biotite nella sua trasformazione in clorite) già allo stato cristallino fin dall'inizio della sua separazione come individualità chimica. Nel presente studio non è stato preso in esame se i cristalli di anatasio sono in orientazione epitassitica sui cristalli di biotite decolorata-clorite; concrescimenti del tipo come quelli riportati nella Tav. I - 4, 5, 6, 7, 8, 9 fanno pensare che in effetti esistano delle orientazioni reciproche preferenziali.

Se si ritornano a considerare i dati della Tab. II si può notare che nella frazione più grossolana l'anatasio opaco prevale nettamente rispetto a quello limpido e questo in tutti i tipi di roccia studiata, mentre nella frazione 50-105  $\mu$  i rapporti anatasio limpido/anatasio opaco variano tra 1:1 e 1:2. Un dato a nostro avviso ancora più significativo è che, come andamento generale, l'anatasio opacizzato diminuisce nei prodotti di più spinta alterazione (colonna C), corrispondentemente ad un aumento dell'anatasio limpido o con minute inclusioni opache e scure. Se si vuole dare una spiegazione a questo fatto, si potrebbe pensare che l'anatasio che si forma all'inizio sia più opaco per sostituzione di Nb, Ta, Fe e Mn al posto del Ti, come quello segnalato da SEMENOV (1957) e come si ha nelle analoghe varietà rare di rutilo <sup>(5)</sup>; questo anatasio opaco e scuro con l'invecchiamento e l'intensificarsi dell'azione degli

---

<sup>(5)</sup> Recentemente CERNY et al. (1964) hanno revisionato la letteratura sull'argomento. Diversi AA. ritengono che nei minerali di questo gruppo si possa avere un eccesso di Fe non bilanciato da Nb e Ta e la bilancia delle valenze verrebbe compensata, in questi casi, da un adeguato numero di lacune nelle posizioni ossigeno.

agenti atmosferici non è più stabile e si smescolerèbbe, dando luogo alla varietà più limpida con inclusioni minute di minerali di Nb, Ta, Fe e Mn, per il momento non ancora identificati nell'anatasio da noi studiato.

Come hanno mostrato ultimamente BUDDINGTON-LINDSLEY (1964) gli ossidi di Fe e Ti, quali minerali, possono fornire importanti dati paragenetici e possono essere utilizzati come termometri geologici e barometri di ossigeno; processi di ossidazione in superficie di minerali magmatici possono dare origine a magnetite, ematite, pseudobrookite, titano-maghemite, ecc. stabili, come pure metastabili a seconda delle condizioni di temperatura e di pressione dell'ossigeno. Ciò potrebbe spiegare le inclusioni entro l'anatasio, che si formerebbero per smescolamento di soluzioni solide (anatasio opaco) in seguito a fenomeni di ossidazione; bisogna notare che in questo caso non si tratterebbe perciò di uno smescolamento nel senso classico del termine, in quanto la composizione globale del minerale subisce una variazione durante il processo non fosse altro per la saturazione delle lacune di ossigeno.

Le ricerche sono state svolte in parte presso il Department of Pedology, Geology and Mineralogy dell'Università di Wageningen (Olanda), grazie a contributi dell'International Agricultural Centre, cui va la nostra riconoscenza.

Al direttore prof. D. J. Doeglas ed ai suoi collaboratori dr. J. Ch. L. Favejee, dr. D. J. G. Nota, dr. L. van der Plas, Sig.na A. M. G. Bakker e Sig. A. T. J. Jonker esprimiamo il nostro più vivo ringraziamento per la cordiale ospitalità e collaborazione e per le utili discussioni.

Al prof. F. Mazzi, direttore del nostro istituto, che ci è sempre largo di aiuti, siamo grati anche per aver voluto revisionare il manoscritto.

*Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica.  
Università di Pavia, dicembre 1964.*

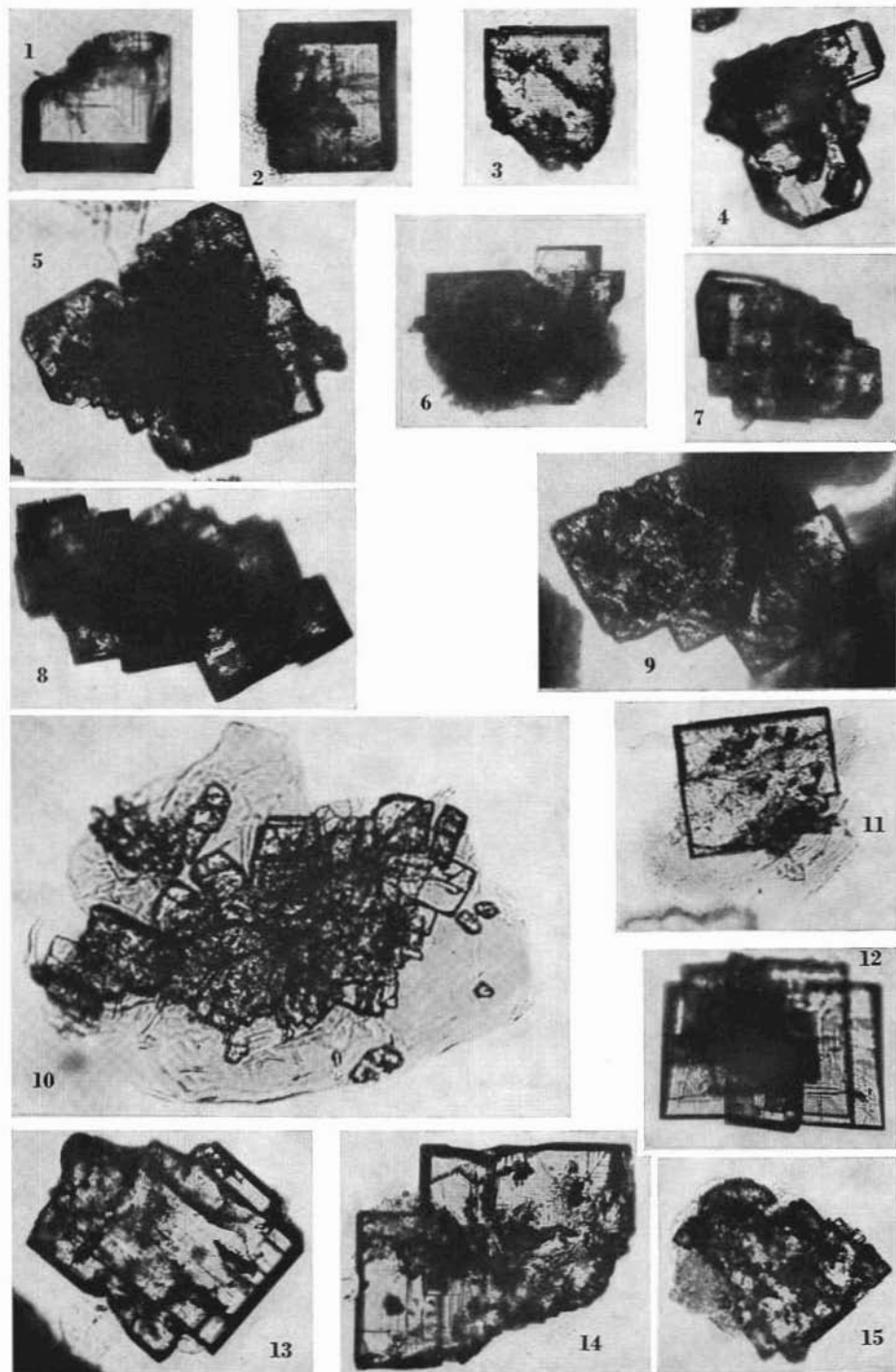
#### BIBLIOGRAFIA

- BERTHOIS L. (1934) - Bull. Soc. Geol. Miner. Bretagne, 1, 207.  
BRAMMALL A. e HARWOOD H. F. (1923) - Miner. Mag., 20, 20.  
Idem (1927) - Miner. Mag., 21, 205.  
BUDDINGTON A. F. e LINDSLEY D. H. (1964) - Jour. Petrol., 5, 310.  
BUTTERFIELD J. A. (1936) - Traus. Leeds Geol. Assoc., 5, 142.

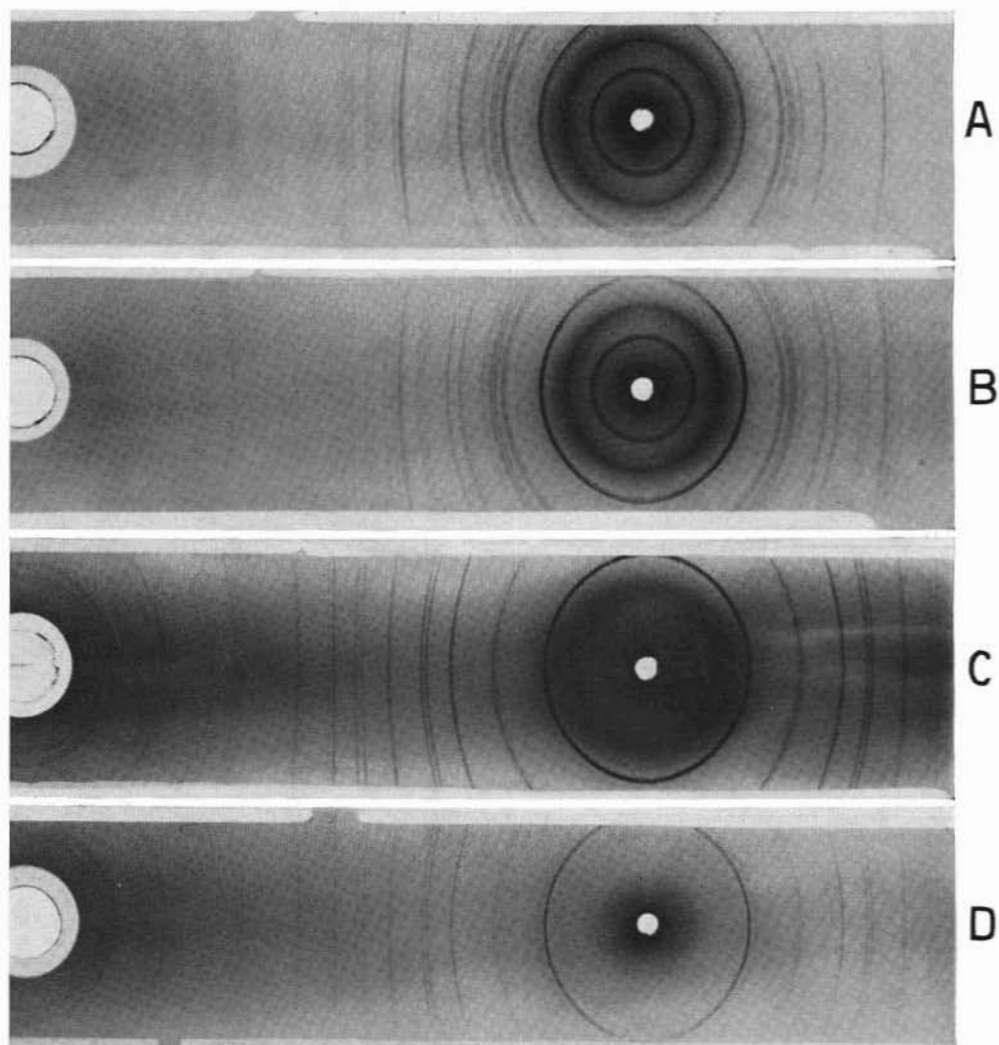


- CERNY P., CECI F. e POVONDRÁ P. (1964) - N. Jahrb. Miner. Abh., 101, 142.
- DEER W. A., HOWIE R. A. e ZUSSMAN J. (1962) - *Rock forming minerals*. Vol. V: *Non-silicates*. Anatase, p. 40-43. Longmans, London.
- DE LAPPARENT J. (1923) - *Leçons de Petrographie*. Masson, Paris.
- DOEGLAS D. J. (1940) - *The importance of heavy minerals analysis for regional sedimentary petrology*. Natl. Res. Council, Washington.
- DUPLAIX S. (1948) - *Détermination microscopique des minéraux des sables*. Beranger, Paris.
- EDELMAN C. H. e DOEGLAS D. J. (1932) - Tsch. Miner. Petr. Mitt., 42, 482.
- GHOSH P. H. (1928) - Proc. Geol. Assoc. London, 39, 332.
- GIUSEPPETTI G. e VENIALE F. (1962-63) - La Ceramica, 12 e 1, risp.
- GIUSEPPETTI G., PECO G., PIGORINI B. e VENIALE F. (1963) - Proc. Internatl. Clay Conf. Sockholm, p. 139.
- GONI J. (1957) - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., 80, 199.
- GRANTHAM D. R. (1928) - Proc. Geol. Assoc. London, 39, 299.
- GRUNER S. W. (1959) - Econ. Geol., 54, 1315.
- HALBAUER D. (1961) - N. Jahrb. Miner. Abh., 97, 35.
- HARTMAN J. A. (1959) - Econ. Geol., 54, 1380.
- HIEMSTRA S. A. (1956) - Amer. Miner., 41, 519.
- KONDRATYEVA M. G. (1960) - Doklady Akad. Nauk. URSS, 135, 1399.
- LEONE M. (1962) - Atti Acc. Sci. Lett. Arti Palermo, 22, 171.
- LYND E. L. (1960) - Econ. Geol., 55, 1064.
- MEIXNER H. (1962) - Aufschluss, 13, 300. [Zbl. Miner. I - 1963, 442].
- MILNER H. (1962) - *Sedimentary Petrography*. 4<sup>a</sup> ed. - 1<sup>o</sup> vol.: *Principles and applications*. 2<sup>o</sup> vol.: *Methods in sedimentary petrography*. Allen e Unwin, London.
- PIGORINI B., SOGGETTI F. e VENIALE F. (1964 a) - Rend. Soc. Miner. Ital., 20, 229.
- Idem (1964 b) - Atti Soc. Ital. Sci. Nat., 103, 18.
- PIGORINI B. e VENIALE F. (1965) - Rend. Soc. Miner. Ital., 21.
- PILLER H. (1951 a) - Heidelbg. Beitr. Miner. Petr., 2, 498.
- Idem (1951 b) - Ibid., 2, 523.
- Idem (1954) - Ibid., 4, 151.
- SCHLOSSBERGER F. (1942) - Zeit. Krist., 104, 358.
- SEMENOV E. I. (1957) - Trans. Inst. Miner. Geochem. Crystalchem. of Rare Elements, No. 1, 41. [M.A. 14-278].
- SIGRIST F. (1947) - Schweiz. Miner. Petr. Mitt., 27, 39.
- SPOTTS J. (1962) - Geol. Soc. Amer. Bull., 73, 1221.
- TEODOROVICH G. I. (1961) - *Authigenic minerals in sedimentary rocks*. Consultants Bureau, New York.
- TRÖGER W. (1956) - *Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale*. 2<sup>a</sup> ed. - Teil I: *Bestimmungstabellen*. Nägele e Obermiller, Stuttgart.
- VENIALE F. (1961) - Rend. Soc. Miner. Ital., 17, 543.
- WINCHELL A. (1946) - *Elements of Optical Mineralogy*. - Part I: *Principles and methods*. Part II: *Descriptions of minerals*. Part III: *Determinative tables*. Wiley, London.
- YAPAUDJIAN M. L. (1961) - Bull. Soc. Franç. Miner. Crist., 84, XXXVII.





Caratteristiche morfologiche dell'anatasio.



Diffratogrammi ai raggi X di:

- A) Clorite
- B) Clorite + anatasio
- C) Anatasio limpido
- D) Anatasio opaco