

ORNELLA FERRETTI e DIEGO MOLIN (*)

CONCENTRAZIONI DI CARNOTITE IN UN BACINO DIATOMIFERO DEL VITERBESE

RIASSUNTO. — Sono state rinvenute concentrazioni di carnotite entro livelli diatomiferi compresi in formazioni vulcaniche alcaline quaternarie.

Il bacino diatomifero, esteso per circa 8 Km², è impostato nella depressione tra i complessi vulcanici Cimini e Vulsini, a monte della culminazione costituita da un horst del substrato flyschoid (immediatamente a NW di Ferento, circa 8 Km a N di Viterbo).

Del bacino diatomifero vengono riferiti gli studi eseguiti su circa un chilometro di affioramento determinato da un allineamento di cave di farine fossili (Legarelle).

38 campioni prelevati su diverse sezioni dell'affioramento sono stati analizzati per U, Ra, V, sostanze organiche, Fe, Ti, Mn, Pb, Zn e Cu. Vengono discusse le relazioni fra questi elementi.

I dati geochimici della serie mineralizzata e quelli sull'equilibrio radioattivo del minerale di uranio e della roccia ospite, fanno risalire la formazione della carnotite alla debole ossidazione di una precedente concentrazione uranifera a basso tenore.

ABSTRACT. — Some concentrations of carnotite in diatomaceous layers occurring in Quaternary alkaline volcanic formations were discovered.

The area of the diatomaceous basin is extended about 8sq Km and it is localized in the depression between the Cimini and Vulsini volcanic groups at the western side of a culmination flyschoid substratum (immediately NW Ferento, about 8 Km N Viterbo).

Studies were carried out on about 1 Km of the outcrop represented by a series of open pits of diatomite.

38 samples, taken from different sections of outcrop, were analyzed for U, Ra, V, organic matters, Fe, Ti, Mn, Pb, Zn, Cu. The relations among these elements are discussed.

Both geochemical data and radioactive equilibrium data of uranium mineral and host rock suggest that the occurrence of carnotite is due to incipient oxidation of a preexistent low grade uraniferous concentration.

(*) Laboratorio Geominerario del CNEN, CSN della Casaccia. S. Maria di Galeria, Roma.

1. - Introduzione.

Nello svolgimento del programma di ricerche per elementi radioattivi nelle vulcaniti del Lazio Settentrionale, eseguito da un gruppo del Laboratorio Geominerario del CNEN, è stato rinvenuto un giacimento di carnotite. $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$.

I parametri geometrici di questo giacimento non sono ancora noti e le nostre conoscenze si limitano a circa un chilometro lineare di affioramento, lungo il Fosso delle Legarelle (fig. 1), di alcuni banchi diatomiferi entro i quali si concentra la carnotite. Detto affioramento è determinato dall'allineamento di sei cave per lo sfruttamento dei banchi diatomiferi, altrimenti difficilmente visibili data la peneplanizzazione della zona.

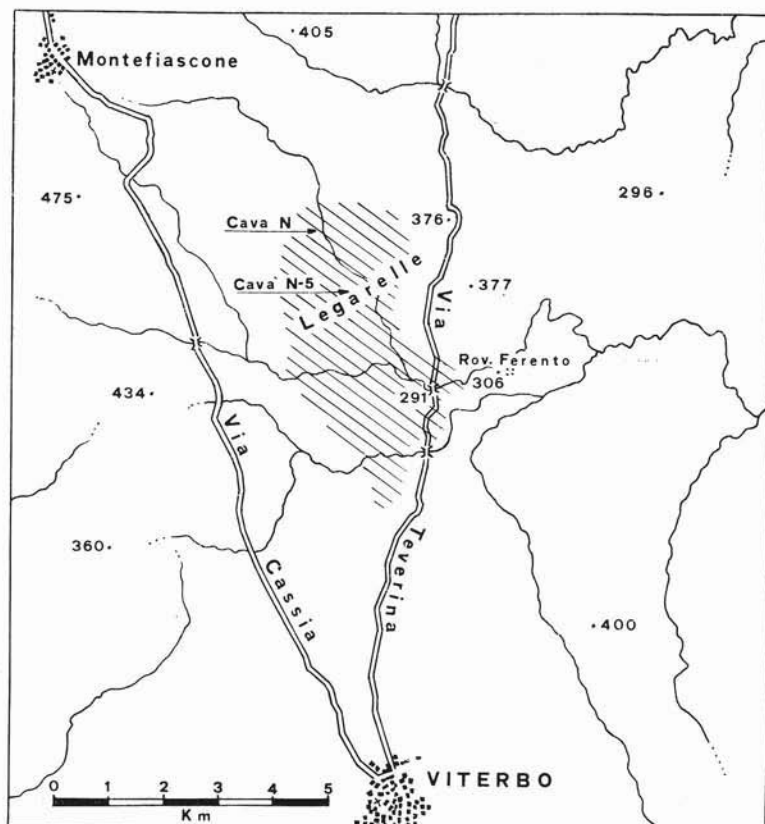


Fig. 1. — Ubicazione del bacino diatomifero delle Legarelle e della zona esaminata.

L'associazione vanadati di uranio-farine fossili è peculiare, non solo per quanto si conosce dalla letteratura specifica, ma anche per quanto si è potuto finora rilevare nel contesto minerogenetico laziale. Infatti, tra i principali giacimenti a farina fossile esaminati, questo è l'unico che manifesta non solo tracce di radioattività, ma addirittura concentrazioni monomineraliche di uranio.

Ne risulta l'opportunità di esaminare più da vicino le caratteristiche geologico-stratigrafiche e quelle geochimico-minerogenetiche associate ai depositi di carnotite.

Il bacino diatomifero con carnotite associata è compreso nel settore orientale della depressione che divide i rilievi vulcanici Cimini e Vulsini. Le vulcaniti che gravitano entro questo bacino appartengono alla serie alcalino-potassica mediterranea classica (Vulcani Vulsini e di Vico). Esse sono rappresentate in genere da prodotti piroclastici più o meno rimaneggiati, talora depositati in ambiente palustre-lacustre. Facies lacustri prevalgono verso lo sbocco del bacino (zona di Ferento) in corrispondenza ad uno sbarramento costituito da un pilastro tettonico del substrato flyschoid.

In questo ambiente hanno potuto svilupparsi a più riprese depositi di diatomee la cui esistenza era favorita dall'apporto in silice derivante dalla attività di piccoli apparati vulcanici coevi che gravitano nello stesso bacino.

L'età dei depositi diatomiferi è compresa tra gli 0,5 milioni di anni, datazione della coltre ignimbratica (Evernden e Curtis 1965, Nicoletti 1969) che copre il complesso diatomifero con tufi intercalati e gli 1,2 milioni di anni, età più recente del substrato sedimentario costituito da argille pleistoceniche. Precedentemente alla copertura ignimbratica si è avuta una profonda erosione e paleosuolizzazione delle rocce costituenti il bacino. L'età probabile del bacino lacustre è vicina al limite superiore dell'intervallo di tempo sopra indicato. Le determinazioni classiche del Blanc e Trevisan hanno attribuito ai depositi diatomiferi della zona un'età corrispondente all'interglaciale Mindel-Riss (0,4-0,2 milioni di anni).

2. - Identificazione del minerale di Uranio.

Il minerale radioattivo è stato riconosciuto mediante ricerche roentgenografiche. Non è stato possibile effettuare esami ottici, morfologici ed analisi chimiche in quanto il minerale si presenta sotto forma di aggregati submicroscopici intimamente legati alla farina fossile.

L'esame roentgenografico è stato eseguito con apparecchiatura XRD6 General Electric adottando le seguenti condizioni di lavoro:

- radiazione $\text{Cu}_{K\alpha}$, filtro nikel 18 MA 36 KV,
- fenditura 0,1; 0,02 per alte risoluzioni,
- velocità del goniometro 4° al minuto; 0,2° al minuto,
- TC 0,5-8,
- velocità della carta 1 inch/minuto; 1 inch/10 minuti.

Nella tabella seguente sono riportati gli effetti di diffrazione dovuti al minerale in esame confrontati con lo spettro di una carnotite fornita dall'indice ASTM (scheda ASTM 8-317).

TABELLA 1.

Minerale di uranio di Legarelle		Carnotite ASTM	
d	I	d	I
6,48	100	6,56	100
5,12	10	5,12	10
—	—	4,53	5
4,23	20	4,25	30
3,52	60	3,53	50
3,21	20	3,25	30
3,12	60	3,12	70
2,71	10	2,71	10
2,59	5	2,59	5
2,56	15	2,57	20
2,15	10	2,15	30
2,02	5	2,03	10
1,939	10	1,942	10
1,835	5	1,831	10
1,670	5	1,678	10
1,655	5	1,655	10
1,610	5	1,613	10
1,530	5	1,531	10
1,500	5	1,508	10
1,455	5	1,455	10

3. - Stratigrafia e giacitura del bacino mineralizzato.

Come indicato in fig. 2, la serie litologica affiorante inizia con una serie basale di tufi subaerei con lave intercalate, provenienti dai Vulcani Vulsini. La serie lacustre soprastante poggia su una superficie di erosione e si compone di tre livelli principali di diatomiti (potenza 0,6-1 metri) intercalati da prodotti piroclastici provenienti da piccoli apparati vulcanici siti immediatamente a nord del bacino. La serie soprastante al terzo livello a farine fossili (*c* nella fig. 2) è ricca di materiale organico alternato a limi, argille, sabbie con intercalati sottili e discontinui livelli diatomiferi, e denuncia un ambiente palustre. Da questa serie si hanno transizioni graduali ad una serie piroclastica subaerea che chiude l'episodio lacustre-palustre. Un periodo di erosione e paleosuolizzazione divide i prodotti vulcanici della « ignimbrite » vicana soprastante dalla serie lacustre.

La radioattività è anomala nel settore compreso tra il livello *b* e il livello *a* della serie lacustre; i valori più alti e continui si riscontrano nel livello basale (*a*), discontinua è invece la radioattività nel livello *b*. La carnotite si rinviene irregolarmente diffusa nei due livelli inferiori di farine fossili, soprattutto in letti paralleli alla stratificazione (vedi figg. 3 e 4); talora riempie fessure trasversali il banco o più raramente delle discontinuità nei livelli piroclastici immediatamente sottostanti gli orizzonti diatomiferi.

Poichè la presenza di diatomiti di per se stessa non giustifica le concentrazioni di carnotite ad esse associate, si è tentato di rilevare, nella serie litologica, eventuali modificazioni subite dopo la sua messa in posto, ed in particolare quelle che possono denunciare un atto minerogenetico. Tra queste le più significative sembrano consistere nelle deboli concentrazioni a solfuri di ferro presenti nei settori più profondi delle serie esposte, in associazione a tufi caolinizzati. Relitti di una analoga concentrazione, ormai quasi completamente obliterata dall'ossidazione, si riconoscono nella parte alta della serie e nei banchi diatomiferi stessi.

4. - Distribuzione di U, V, Fe e Ti nella serie mineralizzata.

La presenza della carnotite consegue a concentrazioni di vanadio e uranio in un ambiente adatto alla cristallizzazione del minerale che li contiene nella forma più ossidata. Ci si è pertanto proposti di stu-

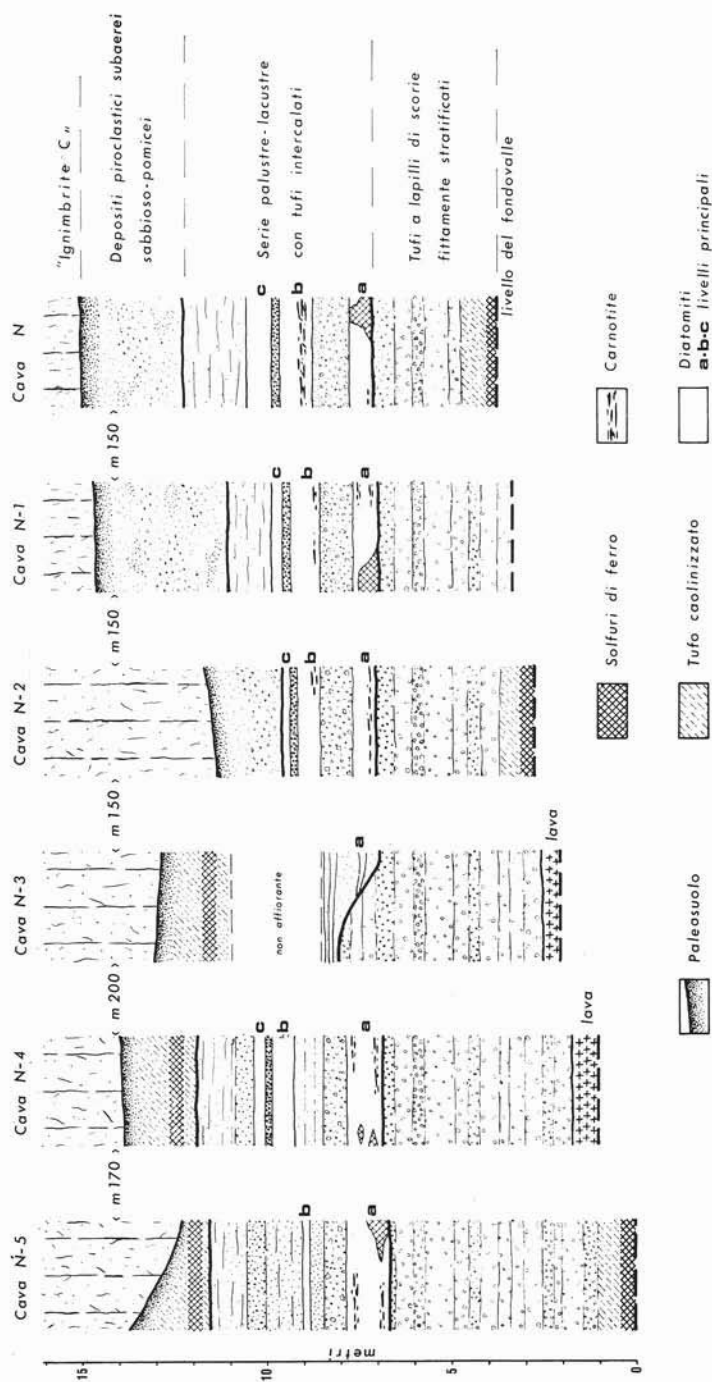


Fig. 2. — Schema stratigrafico del bacino delle Legarelle.



Fig. 3. — Giacitura della carnotite nel livello *b* della cava N.



Fig. 4. — Giacitura della carnotite in un campione prelevato nel livello *a* della cava N-1.

TABELLA 2.

Camp.	U ppm	V ppm	Fe %	Ti %	U/rU	Ubica- zione (*)	Tipo litologico
1	470	1200	5,4	0,28		N/b	tufo sabbioso intercalato
2	2000	4900	11,2	0,24		N/b	diatomite rossiccia con tracce di carnotite
3	5700	2150	5,2	0,10		N/b	diatomite grigio-bruna con carnotite
4	1580	1450	2,2	0,10		N/b	diatomite grigio-chiara con carnotite
5	25	240	2,0	0,06		N/b	diatomite grigio-chiara
6	32	650	8,6	0,17		N/c	diatomite grigio-bruna
7	54	240	8,0	0,10		N/a	diatomite giallo-chiara
8	350	1400	7,2	0,21	2,0	N/a	diatomite rossiccia
9	770	350	4,3	0,60		N/a	diatomite grigia mista a sabbie con tracce di carnotite
10	670	6400	39,0	0,30		N/a	diatomite rossiccia
11	80	600	5,7	0,20		N-1/b	diatomite giallo-chiara
12	820	2000	5,0	0,10		N-1/b	diatomite rosso-chiara con tracce di carnotite
13	500	1950	9,0	0,41	1,2	N-1/b	tufo sabbioso intercalato
14	1630	1300	7,5	0,10	2,0	N-1/a	diatomite grigia con carnotite
15	450	950	5,7	0,33		N-1/a	diatomite grigia mista a sabbie con tracce di carnotite
16	1000	3950	37,0	0,24	1,7	N-1/a	diatomite rossiccia
17	120	1600	9,0	0,32		N-1/a	diatomite giallo-chiara
18	30	400	5,7	0,18		N-4/e	diatomite grigia

(*) Le sigle da N a N-5 indicano l'ubicazione delle cave da quella più settentrionale a quella più meridionale; con le sigle a-b-e i tre livelli diatomiferi principali (vedi Fig. 2).

(continua tabella 2)

Camp.	U ppm	V ppm	Fe %	Ti %	U/rU	Ubica- zione (*)	Tipo litologico
19	45	500	11,2	0,11		N-4/b	diatomite rosso-chiara
20	700	450	1,8	0,11	3,4	N-4/b	diatomite grigio-chiara
21	315				1,0	N-4/b	tufo sabbioso intercalato
22	293	750	2,7	0,35		N-4/b	diatomite grigio-chiara mista a sabbie
23	330	230	1,8	0,08	3,0	N-4/a	diatomite grigia con tracce di carnotite
24	1350	1000	2,3	0,09	2,7	N-4/a	diatomite grigio-chiara con carnotite
25	2400	1950	2,0	0,18	3,4	N-4/a	diatomite rosso-chiara mista a sabbie con carnotite
26	1250	2000	3,2	0,06	3,1	N-4/a	diatomite rossiccia con tracce di carnotite
27	300	160	1,4	0,09	3,0	N-5/a	diatomite grigia con tracce di carnotite
28	800	900	7,0	0,15	2,5	N-5/a	diatomite rossiccia mista a sabbie con tracce di carnotite
29	10700				3,6	N/b	concentrato di carnotite
30	3000				4,3	N-1/b	concentrato di carnotite
31	5900				5,4	N-1/a	concentrato di carnotite
32	3000				6,0	N-4/a	concentrato di carnotite
33	500				1,4	N-5	tufo caolinizzato e mineralizzato a solfuri di ferro
34	1000				1,5	N-5(**)	tufo caolinizzato e mineralizzato a solfuri di ferro
35	350				1,6	N-5(**)	tufo caolinizzato e mineralizzato a solfuri di ferro
36	550				1,0	N-1/b	tufo sabbioso intercalato
37	300				1,2	N-1/a	tufo pisolitico alla base del livello a
38	1600				2,3	N-1/b	diatomite rossiccia

(**) I campioni 34 e 35 sono stati raccolti rispettivamente 350 e 800 metri a valle della cava N-5 lungo il Fosso delle Legarelle.

diare l'origine di questo arricchimento sia seguendo la distribuzione dell'uranio e del vanadio nelle serie, sia esaminando le relazioni tra U e V con gli elementi che possono influenzare la loro dispersione nell'ambiente esogeno quali, Cu, Zn, Pb, Fe, Ti, sostanze organiche, solfuri, Mn (¹).

Tra gli elementi analizzati solo i contenuti di U, V, Fe, Ti variano nella serie in esame. Infatti Pb, Zn, Cu sono distribuiti omogeneamente con tenori intorno alle 200-400 ppm; il Mn si scosta poco dai valori sulle 200-400 ppm; le sostanze organiche rappresentano l'1% di quasi tutti i campioni esaminati; i solfuri si rinvencono in funzione dello stato di ossidazione della serie, più che in funzione della loro originaria distribuzione.

Nella tabella 2 sono elencati i tenori in V, U, Fe e Ti ed i valori dell'equilibrio radioattivo dei campioni di diatomite prelevati dai due gruppi esterni di cave, dei campioni di tufo intercalato e dei campioni di tufo caolinizzato e mineralizzato a solfuri di ferro che affiora alla base delle serie.

La distribuzione degli elementi considerati nei singoli livelli dei due gruppi di cave è rappresentata in fig. 5. Dall'esame di questa figura si possono trarre alcune deduzioni elementari:

- non c'è una differenza sostanziale nella distribuzione degli elementi considerati tra il livello *a* e il livello *b*;
- gli elementi si concentrano preferenzialmente nei settori medio-inferiori di ciascun livello;

(¹) Il Pb, Zn, Cu, Fe, Ti, Mn, V sono stati analizzati per fluorescenza Raggi X e dosati con il metodo dell'aggiunta; per il V il metodo può essere ritenuto semiquantitativo poichè nella rivelazione interferisce il Ti che rende incerto il risultato; l'errore sui contenuti di V è dell'ordine del 20%. Lo U è stato in parte analizzato per fluorescenza (nei campioni a tenore più elevato) ed in parte con il metodo dei neutroni ritardati, che per la sua alta sensibilità si presta all'analisi di campioni con tenori fino a poche parti per milione. Le sostanze organiche sono state analizzate per combustione per via umida con bismato di K e successiva determinazione colorimetrica della quantità di ossidante che ha reagito. L'influenza dei solfuri in questo tipo di analisi è stata valutata mediante diffrattometria ai Raggi X.

— le quantità di U e di V non sempre sono proporzionali. Quando il V si rinviene in eccesso rispetto all'U, tale eccesso è accompagnato da tenori particolarmente elevati di Fe (livello *a* delle cave *N* ed *N-1*).

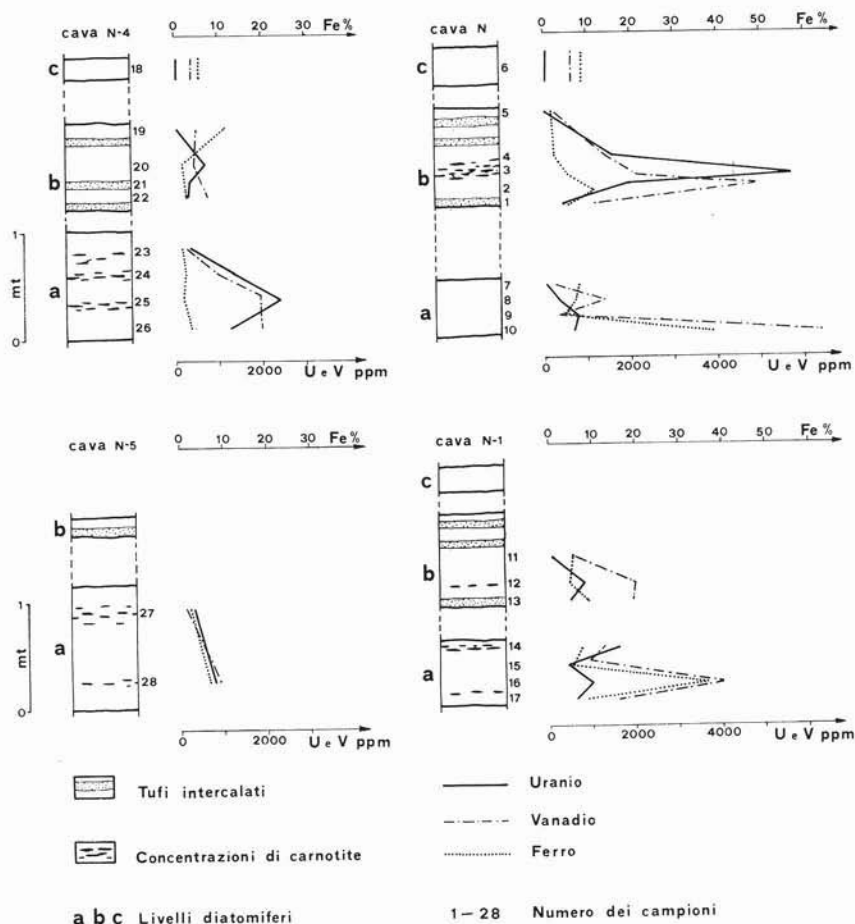


Fig. 5. — Distribuzione di U, Fe e V nei principali livelli diatomiferi.

5. - Correlazione tra U, V, Fe e Ti.

Nella tabella 3 sono riportati i valori delle medie e delle deviazioni standard relative all'U, V, Fe e Ti determinati in 25 campioni di diatomite ed in 2 campioni di tufi intercalati. Nella stessa tabella sono riportati anche i valori dei coefficienti di correlazione lineare in tutte le possibili coppie di elementi.

TABELLA 3.

Elemento	N° Campioni	Medie	Deviazioni Standard	Coefficiente Variazione %
U	27	880	1157	131
V	27	1469	1483	100
Fe	27	11	13	116
Ti	27	0,30	0,20	65

Valore dei coefficienti di correlazione

	V	Fe	Ti
U	0,322	-0,043	-0,167
V		0,765	0,186
Fe			0,250

L'alta dispersione dei tenori dei quattro elementi determinati segnala l'inomogeneità delle mineralizzazioni.

La coppia V-Fe riscontra il più elevato valore del coefficiente di correlazione, e questi elementi si possono considerare geneticamente associati.

La coppia V-U presenta un valore del coefficiente di correlazione significativo, ma basso se si considera la diffusa presenza del minerale carnotite che li contiene entrambi. Lo studio dei legami statistici tra U e V è stato approfondito mediante un'equazione di 2° grado del tipo $U = a_0 + a_1V + a_2V^2$. I risultati del calcolo (programma POLGR della Biblioteca IBM) mostrano come più significativo il legame del 2° grado rispetto a quello del 1° grado. Questo dato indica che i processi gene-

tici dell'U e del V sono differenti, e conferma che la carnotite contiene una limitata percentuale del V e dell'U presente nei campioni. Tale ultima conclusione si illustra bene in un diagramma di correlazione lineare (fig. 6), dal quale risulta l'ampia dispersione del valore

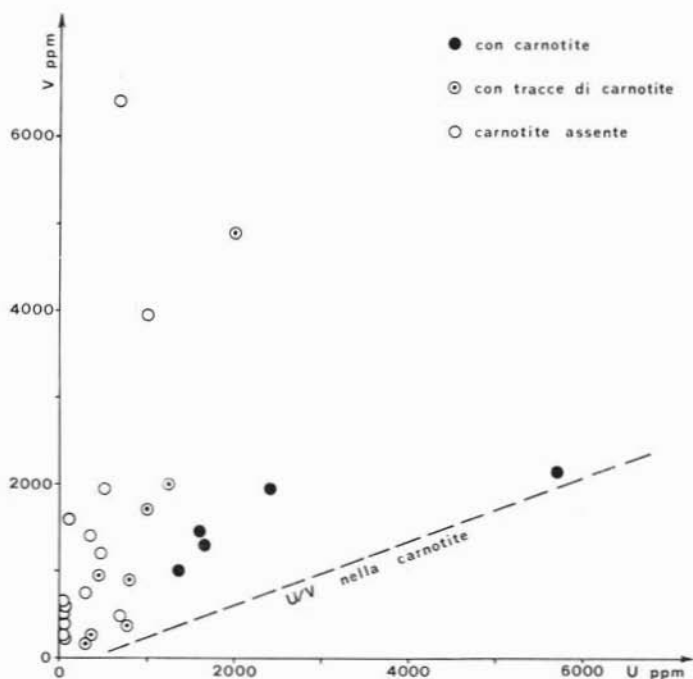


Fig. 6. — Correlazione U/V nei campioni di diatomite.

dei rapporti U/V nei diversi campioni di diatomiti. Differenziando però i campioni secondo il loro contenuto in carnotite (per stima visuale), si delineano tre gruppi di correlazione lineare. I campioni più ricchi in carnotite presentano la correlazione migliore, che si avvicina appunto a quella stechiometrica tra V e U nella carnotite. Gli altri campioni si scostano progressivamente in funzione del diminuito contenuto in carnotite.

Le coppie Ti-Fe e Ti-V indicano un coefficiente di correlazione indicativo, ma non elevato. Considerando il diverso comportamento geo-

chimico di questi tre elementi nell'ambiente esogeno, tale dato si può interpretare attribuendo una origine comune ma una successiva distribuzione selettiva agli elementi considerati.

6. - Origini delle concentrazioni del Vanadio e dell'Uranio.

La giovane età delle vulcaniti ed il chimismo delle acque di circolazione, rendono molto improbabile un arricchimento di V per apporto freatico. Inoltre il vanadio è contenuto in quantità molto limitata nelle rocce che gravitano nel bacino delle Lagerelle (circa 100 ppm.), ed in esse è legato in minerali stabili (principalmente nella magnetite). Per l'arricchimento del vanadio bisogna quindi invocare processi di attacco ben più forti di quelli derivanti dalla normale alterazione superficiale in un periodo di tempo così breve.

Il meccanismo di alterazione e riconcentrazione del vanadio è probabilmente legato alla genesi dei livelli mineralizzati a solfuri di Fe, di cui si rinvencono relitti in tutta la serie considerata.

Infatti i depositi a solfuri di Fe nelle piroclastiti vengono interpretare dal Vighi (1956) come derivanti dalle reazioni tra H_2S (vulcanico) ed idrossidi di Fe; questa serie di reazioni ha inizio con la riduzione a solfuro delle magnetiti presenti nella roccia (Locardi-Mitterpergher 1971). Nella riduzione a solfuro delle magnetiti e soprattutto poi nel corso della ossidazione del solfuro, si ha la mobilitazione degli originari componenti della magnetite, ossia del Fe, Ti, V. Le rocce di tetto del deposito diatomifero, alterate dall'attacco solfidrico e successivamente dall'attacco solforico conseguente all'ossidazione dei solfuri, sono le sorgenti probabili del V concentrato nelle farine fossili. Si spiegherebbero in questo modo le correlazioni osservate tra V, Fe e Ti.

La validità del meccanismo proposto è stata verificata in un deposito diatomifero adiacente, di analoghe condizioni geologiche, ma privo di mineralizzazioni a solfuri: in questo caso le diatomiti non contengono vanadio.

La ragione per cui il V è rimasto concentrato nelle farine fossili, si può ricercare nell'ambiente riducente (per la presenza delle sostanze organiche e dei solfuri) delle diatomiti, come pure nelle loro condizioni di scarsa permeabilità che hanno impedito la rapida ossidazione e rimobilizzazione del vanadio.

Analogamente, l'uranio è stato fissato nei livelli più riducenti della

serie, sia per la presenza dei solfuri, sia per le sostanze organiche. In questo caso l'apporto dell'uranio è derivato in parte dall'attacco acido delle rocce di tetto del bacino (dall' H_2SO_4 di ossidazione dell' H_2S e dei solfuri) ed in parte maggiore dall'acqua di percolazione del bacino a monte (per notizie più esaurienti vedi Locardi-Mitterpergher 1971, e Locardi-Sircana 1967).

7. - Origine della carnotite.

Conclusione di un precedente paragrafo è stata che il bacino diatomifero delle Legarelle rappresenta una generica mineralizzazione ad U e V, e che tali elementi solo in parte entrano a costituire la carnotite.

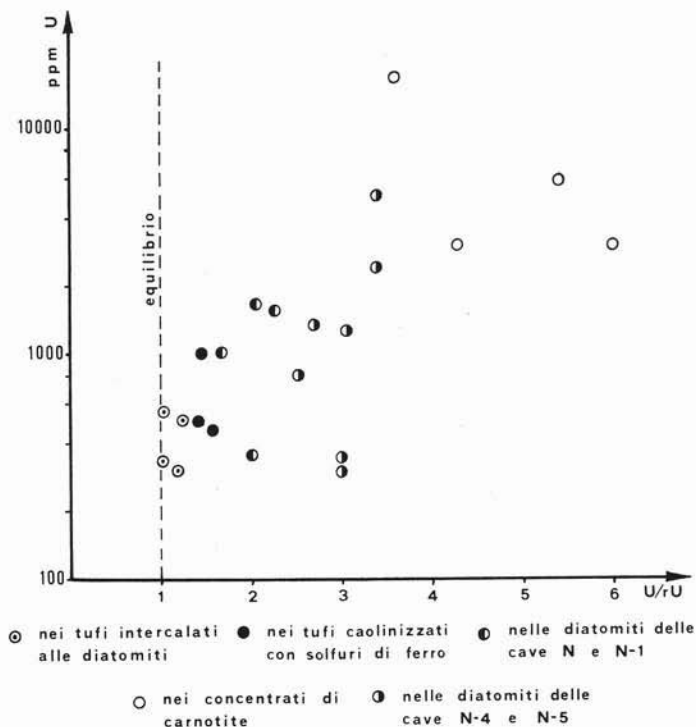


Fig. 7. — Stato dell'equilibrio radioattivo su campioni rappresentativi dei diversi tipi di mineralizzazione (sono stati considerati solo i campioni con più di 300 ppm di U).

L'esame dell'equilibrio radioattivo nei diversi settori dell'area mineralizzata può dare qualche indicazione sulla evoluzione delle mineralizzazioni uranifere e sul momento ed ambiente di formazione della carnotite.

La fig. 7 mette in evidenza alcune popolazioni caratteristiche di un determinato valore dell'equilibrio radioattivo:

- all'equilibrio 1 risultano i campioni di tufo intercalato ai livelli diatomiferi;
- al valore di equilibrio 1,3 i campioni mineralizzati a solfuri di Fe nella parte basale della serie;
- al valore di equilibrio 2 i campioni di diatomiti delle cave più settentrionali;
- al valore di equilibrio 3 i campioni di diatomiti delle cave più meridionali;
- il disequilibrio più forte per eccesso di U (da valore 4 a 6) è dato dai concentrati di carnotite.

Ne risulta, come deduzione più elementare, la giovane età di formazione del vanadato di uranio (equilibrio da 4 a 6) rispetto alle concentrazioni uranifere legate ai solfuri di Fe (equilibrio 1,3).

Un'età intermedia di mineralizzazione si potrebbe attribuire ai depositi diatomiferi, in base ai valori di equilibrio 2-3 rilevati. Più antica sembrerebbe invece la deposizione dell'uranio in associazione ai solfuri di ferro alla base della serie.

In effetti, l'età desunta dal rapporto U/rU per la mineralizzazione legata alle diatomiti rappresenta il valore medio dell'età dell'uranio legato alla originaria mineralizzazione a solfuri di ferro, e dell'età in cui gli stessi depositi venivano interessati dalla ossidazione che ha determinato una parziale mobilitazione dell'uranio presente e la formazione della carnotite.

I livelli diatomiferi, oltre ad offrire un ambiente chimico ricettivo per l'originario arricchimento in uranio e vanadio grazie alla loro scarsa permeabilità, hanno avuto anche la funzione di proteggere dalla ossidazione questi elementi quando il resto della serie ne era investita. Pertanto, mentre nei livelli più permeabili avveniva rapidamente l'os-

sidazione dei solfuri con lisciviamiento ed asporto dell'U e del V ad essi legato, nei livelli diatomiferi semipermeabili l'ossidazione era ritardata e rallentata al punto da permettere la cristallizzazione del minerale stabile in queste condizioni, ossia della carnotite.

Ringraziamo il Prof. E. Locardi che ha riveduto criticamente il lavoro.

BIBLIOGRAFIA

- BLANC A., TONGIORGI E., TREVISAN L. (1953) - *Le Pliocène et le Quaternaire aux alentours de Rome*. INQUA IV Congrès International Rome. Pise.
- EVERNDEN J. F., CURTIS G. H. (1965) - *Potassium Argon dating of late Cenozoic Rocks in East Africa and Italy*. Current Anthropology, 6, 343.
- LOCARDI E., MITTEMERGER M. (1971) - *Exhalative supergenic uranium, thorium and marcasite occurrences in Quaternary Volcanites of Central Italy*. Bull. Vole. (in stampa).
- LOCARDI E., SIRCANA S. (1967) - *Distribuzione dell'Uranio e del Torio nelle vulcaniti quaternarie alcaline del Lazio Settentrionale*. Rend. Soc. Min. Ital. XXIII, pag. 163-224.
- NICOLETTI M. (1969) - *Datazioni Argon Potassio di alcune vulcaniti delle Regioni Vulcaniche Cimina e Vicana*. Periodico di Miner., 38, 1-20.
- VIGHI L. (1956) - *Sulla genesi dei solfuri di ferro e dello solfo nativo solfatarico di alcune località del Lazio*. Boll. Soc. Geol., Vol. LXXX, Fase. 1.