

P. P. MATTIAS *, C. CANEVA **

MINERALOGIA DEL GIACIMENTO DI CAOLINO DI MONTE SUGHERETO - SANTA SEVERA - ROMA ***

RIASSUNTO. — Viene studiato il giacimento di caolino di Monte Sughereto, Sasso di Furbara, che risulta essere il maggiore e più importante del Lazio e di tutta l'Italia Centrale, mediante RX, IR, ATD, TG, SEM, TEM ed analisi chimiche.

Si tratta di un giacimento rientrabile, secondo la classificazione di KUZVART (1977), unicamente fra quelli di origine « solfatarico-idrotermale », formatosi essenzialmente a spese di rioliti, trachiti e quarzolatiti, vulcaniti « acide » facenti parte del Gruppo Vulcanico dei Monti Ceriti, dove anche alcune rocce del basamento sedimentario marino risultano interessate dal processo di alterazione. Dall'alterazione delle rioliti, trachiti e quarzolatiti facenti parte del rilievo di Monte Sughereto si è avuta la formazione di un caolino che viene ampiamente coltivato. In esso si è riscontrata caolinite con diversi gradi di cristallinità (dal tipo pM al tipo T), dickite, illite aperta ed un minerale a strati misti del tipo I-MO, quarzo ed in tracce alunite, jarosite, marcasite, feldspati, etc..

Solamente il feldspato ed in parte il quarzo vengono considerati come minerali residuali ovvero come provenienti direttamente dalla composizione delle rocce originarie, mentre, i rimanenti, invece, sono di neoformazione.

Si è constatato che, nel giacimento, manca una significativa distribuzione selettiva delle varie specie mineralogiche (se si eccettua forse quella della marcasite), cosicché nell'ambito di pochi centimetri s'incontrano associazioni mineralogiche diverse seppure con il predominio di termini caolinitici.

Tali notevoli differenze tra punti anche molto vicini vengono considerate come il risultato sia di una variazione chimico fisica verificatasi nel tempo dai fluidi di alterazione, sia del diverso grado di porosità e microporosità della roccia originaria, sia infine da diversi gradi di aggredibilità.

Le rocce argillose del basamento sedimentario, a parte alcuni lembi rimasti inclusi nella vulcanite e che perciò hanno subito una prevalente azione termica, hanno risentito soprattutto dell'azione dei fluidi, anche su un'area alquanto estesa, che ha provocato una parziale modifica della loro composizione mineralogica.

Nel prodotto dell'alterazione mentre risultano ancora presenti quarzo, calcite, dolomite e feldspato, sono scomparsi clorite e smectite, che erano fra i minerali più abbondanti.

L'illite compare con un termine « aperto » e negli strati misti di tipo I-MO caolinite si aggiunge, nei prodotti alterati, anche talvolta dickite.

A conclusione del lavoro si può pertanto affermare che il processo di alterazione ha generato gli stessi minerali argillosi nelle vulcaniti e nei sedimenti marini; ciò conferma che siano le condizioni ambientali più che la natura delle rocce madri silicatiche a determinare la genesi dei minerali di alterazione.

Infine il giacimento di caolino di Monte Sughereto rientra nel quadro dei processi di alterazione che hanno portato per il Lazio alla formazione di vaste aree di rocce, oltre caolinizzate, anche silicizzate ed alunitizzate.

* Istituto di Geologia Applicata, Facoltà di Ingegneria, Università di Roma - Centro di Studio per la Geologia Tecnica - C.N.R. ** Istituto di Chimica Applicata, Facoltà di Ingegneria, Università di Roma. *** Lavoro eseguito nel quadro dei programmi di ricerca del Centro di Studio per la Geologia Tecnica del C.N.R.

ABSTRACT. — The kaolin deposit of Monte Sughereto (Sasso di Furbara) is studied. This is the major kaolin deposit of Latium and of all central Italy, based on RX, IR, DTA, TG, SEM, TEM and chemical analyses.

This deposit has a « solfatara-hydrothermal » origin, according to KUZVART classification (1977), and formed essentially at the expense of rhyolites, trachytes and quartzlatites « acid » volcanites belonging to the volcanic group of Monti Ceriti.

Some rocks of the marine sedimentary basement show a process of alteration. The alteration of rhyolites, trachytes and quartzlatites belonging to the relief of Monte Sughereto led to the formation of a kaolin which is largely exploited. Inside this relief, kaolinite with different degree of crystallinity (from pM to T types), dickite, open-layer illite and a mixed-layer mineral of the I-MO type, quartz, traces of alunite, jarosite, marcasite, feldspars, etc. are found.

Only the feldspar and, in part, quartz are considered as residual minerals, i.e. as originating directly from the composition of the original rocks while the remaining minerals are considered as newly-formed.

It was noted that, in the deposit, there is no significant selective distribution of the various mineralogic species (except perhaps for marcasite). Consequently, within few centimeters, different mineralogic associations are found, though with dominant kaolinitic terms.

Such considerable differences between even very close localities are regarded as the result of a chimico-physical variation occurred with time from alteration fluids and of the different degree of porosity, microporosity and alterability of the original rock.

As to the argillaceous rocks of the sedimentary basement, apart from a few portions which remained included in the volcanite and which, therefore, underwent a prevalent thermal action, they were mainly affected by fluids, even over a quite extensive area. This brought about a partial modification of their mineralogic composition.

In the alteration product, chlorite and smectite, which were among the most abundant minerals, disappeared, whereas quartz, calcite, dolomite and feldspar are still present.

Illite is present in open- and mixed-layers of the I-MO type.

In conclusion, it can be stated that the process of alteration generated the same argillaceous minerals in volcanites and marine sediments; this confirms the opinion that the genesis of the alteration minerals was less determined by the nature of the silicatic parent rocks than by environmental conditions.

Introduzione

È nota da diverso tempo l'importanza del giacimento di caolino di Monte Sughereto, in località Sasso di Furbara, posto nel comune di Cerveteri, provincia di Roma, e rientrante nel distretto vulcanico dei Monti Ceriti.

Per le dimensioni e per i processi estrattivi che, anche se a periodi alterni, si susseguono da diversi decenni, rappresenta, attualmente, il giacimento di maggiore interesse dell'Italia continentale, sia dal punto di vista giacimentologico sia soprattutto dal punto di vista minerario perchè per la sua composizione costituisce una materia prima pregiata per la fabbricazione di ceramici di ottima qualità, particolarmente richiesti dalle industrie elettriche, chimica, meccanica etc..

I primi studi di carattere geologico sul giacimento sono dovuti a TITTONI (1885) e BUCCA (1886) in epoca recente MORETTI e PERETTI (1938) e DE CARLI (1939) hanno trattato principalmente la metodologia, le condizioni di coltivazione della miniera ed il trattamento del caolino; anche SABELLA (1954) ha fornito alcune utili indicazioni.

Altri studi riguardanti l'aspetto geologico e vulcanologico dell'area del giaci-

mento si debbono a NEGRETTI e MORBIDELLI (1963) ed a MATTIAS e VENTRIGLIA (1970).

CORDERA (1973) riassume brevemente le condizioni giacimentologiche e geologiche del deposito in un conciso lavoro sulle caratteristiche tecnologiche del prodotto finito in rapporto alla sua utilizzazione nel campo dell'industria ceramica.

Nella monografia del Gruppo Italiano dell'A.I.P.E.A. del 1974 e riguardante le argille ceramiche in Italia viene descritto pure questo deposito (VENIALE e PALMONARI, 1974).

FIELD e LOMBARDI (1972) e LOMBARDI e SHEPPARD (1975) studiando le vulcaniti acide alterate del Lazio settentrionale si sono soffermati con considerazioni petrografiche e genetiche anche sul giacimento di M. Sughereto.

Altri studi più recenti di MATTIAS (1977, 1978), LOMBARDI (1977) e LOMBARDI e MATTIAS (1979) hanno dato ulteriori informazioni mineralogiche, giacimentologiche ed anche genetiche inserendo il giacimento in un contesto generale. Si terrà anche conto qui di alcuni risultati ancora inediti di MATTIAS, relativi al basamento sedimentario dei dintorni di M. Sughereto e dello studio sul basamento marino di FAZZINI et al. (1972).

Ubicazione geografica e cenni geologici

Il giacimento di caolino di M. Sughereto (m. 378) è ubicato in prossimità del piccolo centro di Sasso di Furbara e rientra nel comune di Cerveteri in provincia di Roma, F.° 143 - III - SO. Ha le seguenti coordinate riferite rispetto a Monte Mario: $0^{\circ}25'50''$ W - $42^{\circ}03'10''$ N ed è localizzato all'estremità occidentale del gruppo dei Monti Ceriti in corrispondenza della cupola acida di M. Sughereto.

La zona è caratterizzata dal punto di vista geologico dalle seguenti successioni: i terreni più antichi, che costituiscono il basamento della regione, appartengono al « Mesozoico Carbonatico-Evaporitico » della serie Toscana. Si tratta di calcari, calcari marnosi a volte con livelli selciferi dove possono risultare presenti intercalazioni di livelli evaporitici, gesso ed anidrite essenzialmente del Trias (FAZZINI et al., 1972).

Essi in genere per l'intensa fratturazione e per la presenza di cavità dovute alla dissoluzione dei minerali solfatici mostrano un'elevata permeabilità.

Questi terreni nell'area in esame sono molto poco rappresentati in affioramento; tuttavia si ritrovano in alcuni lenti circa 2 km a N-E della cima del rilievo di M. Sughereto.

Seguono, sovrapponendosi ai precedenti, i sedimenti, alloctoni, di una formazione flyschoides, costituiti da più unità e di età comprese fra il Cretacico Superiore ed il Paleocene («serie dei Flysch Tolfetani »).

Accanto a calcari, calcari detritici, calcari marnosi, marne, sono presenti argilloscisti e termini schiettamente argillosi con spessori dei singoli litotipi estremamente vari (FAZZINI et al., 1972).

Le dislocazioni subite accentuano con evidenza la caoticità d'assieme del complesso, che presenta un comportamento perciò, nei riguardi della permeabilità,

molto variabile; si passa cioè da zone fortemente permeabili a zone dove la permeabilità è praticamente assente.

Nella zona di M. Sughereto si hanno vasti affioramenti di tali terreni soprattutto nel settore N-E.

Completano la serie locale dei terreni sedimentari marini le formazioni mioplioceniche costituite da argille, argille marnose, limose grigiastre e talora giallastre con lenti di gesso, arenarie, sabbie e conglomerati pliocenici di spessore altamente variabile e gli affioramenti più significativi, nei dintorni di M. Sughereto, si hanno soprattutto nella zona a S-O. I litotipi argillosi sono da considerare impermeabili, mentre a permeabilità varia sono le sabbie e le ghiaie.

In età tardo-pliocenica, sui terreni sedimentari si sono sovrapposte le vulcaniti a chimismo «acido» dei Monti Ceriti.

Masse laviche, riolitiche, trachitiche, quarzo latitiche, generalmente biotitico-piroseniche, fuoriuscite attraverso sistemi di faglie, hanno dato luogo a cupole laviche ⁽¹⁾ che costituiscono un insieme che si estende complessivamente per 8-9 km con andamento appenninico e per 3-4 km in direzione antiappenninica; attualmente si presentano anche intensamente fratturate ed in taluni punti mostrano la tipica fessurazione colonnare.

Nel versante N-E e S in età quaternaria poi si è avuta la sovrapposizione di lembi di piroclastiti alcalino-potassiche appartenenti ai vulcani sabatini, che si riscontrano attualmente soprattutto alla base delle cupole laviche.

È infine da ricordare l'esistenza di placche di travertino che talvolta, anche con dimensioni considerevoli, si sovrappongono ai sedimenti soprattutto flyschoidi nell'area a N-O del rilievo di M. Sughereto in località Pian Sultano.

In tutta quest'area pre-appenninica sono evidenti dislocazioni tettoniche, sia con direzione appenninica ed anti-appenninica, che con direzione N-S ed E-O.

Materiali

Il giacimento di caolino di M. Sughereto ha dato luogo a due distinte aree di estrazione; la prima attualmente abbandonata, posta a settentrione del rilievo, si sviluppa per circa 200 m in lunghezza, con fronti di estrazione dell'altezza di 15-20 m, disposti su due livelli (fig. 1). La seconda, più a Sud, ha dimensioni decisamente maggiori e ricade in corrispondenza della cima di M. Sughereto, dove sono stati effettuati sbancamenti di vasta portata che hanno determinato la formazione di un piazzale di circa 200 m di larghezza (fig. 2).

Poichè nella zona della vecchia coltivazione si riscontra una maggiore differenziazione di litotipi, si è provveduto ivi ad eseguire una più intensa campionatura ⁽²⁾.

⁽¹⁾ In tale area alcuni AA. segnalano la presenza di strutture ignimbriche.

⁽²⁾ I campioni che vengono citati rappresentano quelli che sono stati considerati come i più significativi. Essi provengono: *Camp. 1*: dalla base della zona centrale della vecchia mi-



Fig. 1. — Miniera abbandonata di caolino di M. Sughereto. In questa zona l'estrazione è stata condizionata notevolmente dalla presenza dei solfuri di ferro impregnanti la roccia. La massa scura alla base della rupe a sinistra si caratterizza per una forte presenza di marcasite.

niera; biancastro di aspetto scheggiato e pulverulento. *Camp. 2*: dal piazzale della vecchia miniera; bianco-giallastro di aspetto francamente « argilloso ». *Camp. 3*: dal versante Nord del fronte di coltivazione della vecchia miniera; bianco-crema di aspetto da massivo litoide a pulverulento. *Camp. 4*: dalla parte alta del fronte di coltivazione della vecchia miniera; biancastro e grigio perla di aspetto massivo spesso pulverulento. *Camp. 5*: dal sentiero che dalla parte bassa della vecchia miniera porta alla parte alta; bianchissimo con aspetto da massivo litoide a pulverulento. *Camp. 6*: come sopra; nerastro, massivo con frattura scheggiata. *Camp. 7*: dalla parte alta della vecchia miniera, alla base del fronte di estrazione, bianco perla, di aspetto da massivo litoide a pulverulento. *Camp. 8*: come sopra e sovrastante il campione precedente; nerastro, di aspetto massivo, facilmente scheggiabile. *Camp. 9*: come sopra e direttamente sovrastante il campione precedente; biancastro, litoide, si frantuma in forma di granuli con facilità. *Camp. 10*: dalla zona della nuova miniera sul fronte di estrazione; bianchissimo, massivo tende a frantumarsi facilmente in un materiale pulverulento. *Camp. 11*: come il campione 9, da cui dista in direzione Sud di circa 10 m. *Camp. 12*: come il campione 9; biancastro, si frantuma con facilità. *Camp. 13*: come il campione precedente, tuttavia risulta essere sovrastante stratigraficamente; grigiastro, compatto, tende a frantumarsi in scaglie. *Camp. 14*: dal versante nord della nuova miniera; biancastro, di aspetto massivo, facilmente disaggregabile. *Camp. 15*: come sopra. *Camp. 16*: dalla parte basale della vecchia miniera; bianco crema, di aspetto pulverulento, molto incoerente. *Camp. 17*: lungo la strada asfaltata in prossimità de « il cimitero »; grigio-biancastro, si scheggia con discreta facilità. *Camp. 18*: lungo la strada asfaltata; giallo-biancastro, si scheggia con facilità. *Camp. 19*: lungo la strada asfaltata in prossimità di uno spaccato; grigio-biancastro, di aspetto litoide apparentemente non alterato. *Camp. 20, 21 e 22*: lungo il sentiero; grigio-biancastro, di aspetto massivo e frattura scheggiata. (I campioni 17, 18, 19, 20, 21 e 22 non rientrano nella Carta Geologica schematizzata ed hanno le seguenti coordinate: *Camp. 17*: 0°24'32" (W)-42°03'23" (N); *Camp. 18*: 0°25'12" (W)-42°01'45" (N); *Camp. 19*: 0°24'50" (W)-42°02'55" (N); *Camp. 20, 21 e 22*: 0°24'05" (W)-42°03'18" (N)).

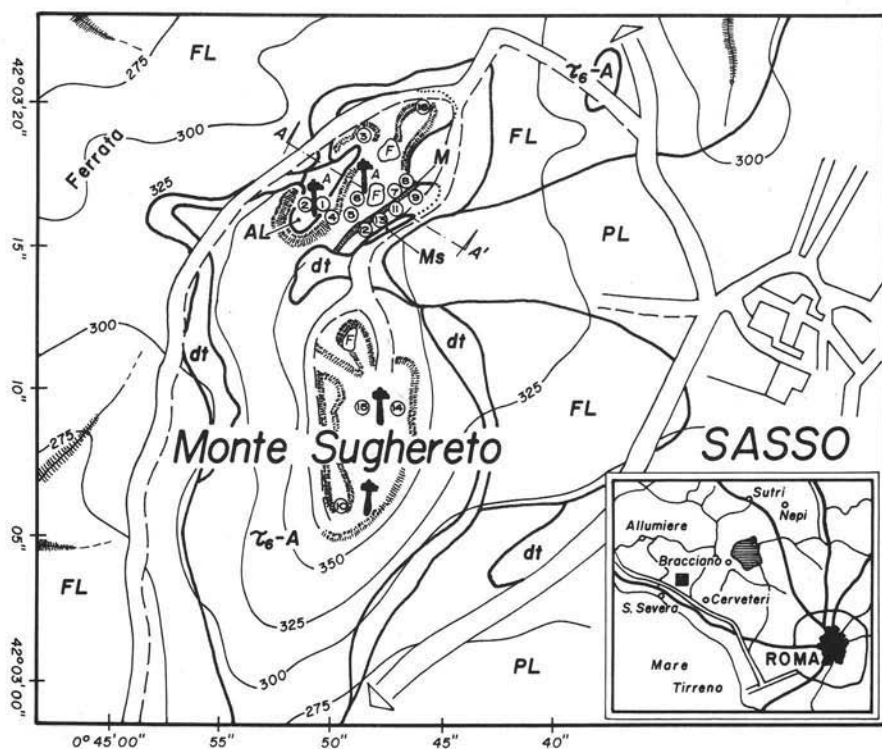


Fig. 2. — Attuale zona di estrazione di M. Sughereto. La coltivazione viene effettuata preferibilmente secondo gradoni, mettendo in evidenza talvolta gli andamenti di vecchie gallerie.



Fig. 3. — Nella zona alta della vecchia miniera si osservano alcuni lembi del basamento sedimentario clastico che risultano intercalati fra i prodotti alterati di origine vulcanica. Livello nerastro intermedio, M.

Negli spaccati del versante orientale di questa zona si nota che sulla « vulcanite principale o di base alterata » (τ_6-A) che costituisce la quasi totalità del rilievo



LEGENDA

— Strade

—300— Isoipse

① Ubicazione dei campioni

— Fossi ed incisioni

— Spaccati e fronti di miniera

— Limiti di formazioni

T Miniera di caolino

TA Miniera di caolino abbandonata

— Sezione

dt Detrito e discarica

F Zone con impregnazioni di solfuri (marcasite)

AL Alluvione del piano di miniera

Ms "Livello argilloso superiore"

Ts "Vulcanite superiore alterata"

M "Livello nerastro intermedio"

Ts-A Vulcanite "principale o di base" alterata

PL Sedimenti clastici marini di età mio-pliocenica (argille, argille sabbiose, ecc.)

FL Sedimenti clastici marini di età prevalentemente cretacea in facies di flysch (calcari, calcari marnosi, ecc.)

Fig. 4. — Carta geologica schematizzata del settore del giacimento di caolino di M. Sughereto con l'ubicazione dei campioni più rappresentativi considerati.

si sovrappone un « livello nerastro intermedio » (*M*) dello spessore di qualche metro, che si segue per un centinaio di metri specialmente in prossimità del bordo orientale della vecchia coltivazione. Il materiale si presenta grigionerastro omogeneo a

struttura compatta, da litoide ad incoerente e molto spesso fratturato tende a formare scaglie di qualche cm (fig. 3).

Segue una « vulcanite superiore alterata » (τ_s), ancora dello spessore di qualche metro, prevalentemente biancastra, da litoide a facilmente disagregabile in granuli. Nonostante si presenti chiaramente alterata, rivela con chiarezza la sua origine vulcanica.

Infine si ha un « livello argilloso superiore » (M_s) dell'ordine del metro che si sovrappone alla « vulcanite superiore alterata » con caratteristiche macroscopiche del tutto analoghe a quelle del livello nerastro intermedio.

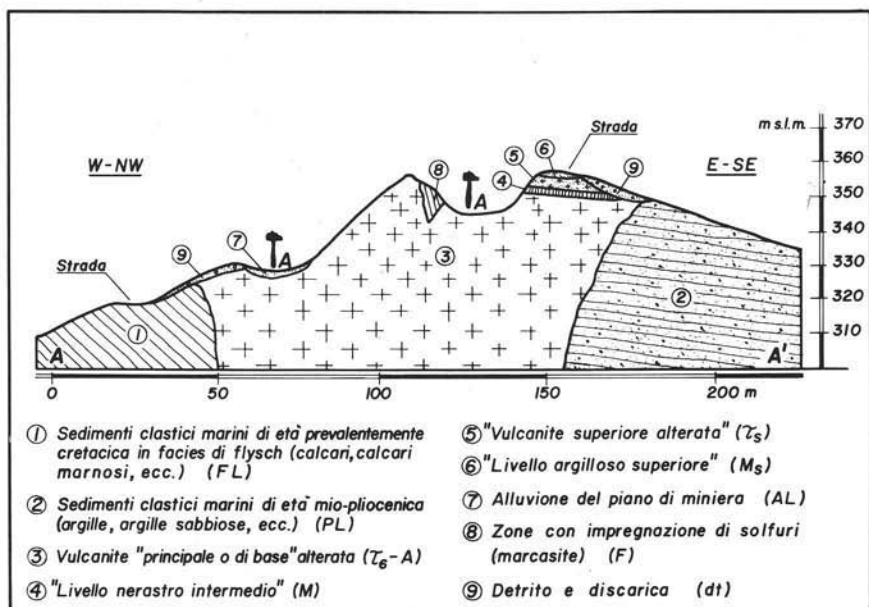


Fig. 5. — Sezione geologica schematizzata del rilievo di Monte Sughereto, Santa Severa - Roma.

I livelli « nerastro intermedio » ed « argilloso superiore » sono interpretati come lembi argillosi del basamento strappati e coinvolti dal processo effusivo.

Si sono esaminate anche talune vulcaniti prossime al giacimento che, macroscopicamente, non presentavano segni di alterazione, come pure per alcuni termini argillosi del flysch ed argillosi del basamento sedimentario marino mio-pliocenico che, prossimi al giacimento, mostravano evidenti segni di alterazione. Ciò allo scopo di una diretta informazione della variazione della composizione mineralogica in relazione al processo di alterazione.

Nella fig. 4, inoltre è rappresentato uno schema della situazione geologica e la localizzazione geografica dei campioni scelti; nella fig. 5 è riportata una sezione della parte settentrionale del rilievo di M. Sughereto comprendente l'area della coltivazione abbandonata.

Metodi sperimentali

I campioni del giacimento di caolino e del basamento sedimentario marino sono stati esaminati in «toto» ed anche, nei casi dove era possibile attuare la separazione, nelle frazioni «limo» ($2-20\ \mu\text{m}$) ed «argilla» ($< 2\ \mu\text{m}$).

Per la preparazione del campione in «toto» si è proceduto facendolo dapprima asciugare all'aria in condizioni ambientali a temperatura sicuramente inferiore a 50°C , successivamente una porzione rappresentativa è stata macinata in un mortaio d'agata con le dovute precauzioni e passata totalmente al vaglio di un setaccio ASTM 270.

Le frazioni $2-20\ \mu\text{m}$ e $< 2\ \mu\text{m}$ sono state preparate separandole mediante sedimentazione in mezzo acquoso senza l'uso del disperdente.

In taluni casi poichè non si realizzava un'immediata dispersione del materiale, una volta immerso nell'acqua distillata, si è provveduto a ripetuti lavaggi. La frazione del finissimo, isolata ed asciugata, è stata passata totalmente al vaglio del setaccio per la sua omogeneizzazione.

I materiali così preparati sono stati sottoposti dapprima ad esami diffrattometrici X, nelle condizioni di «random», cioè di lamine non orientate, e successivamente con l'orientazione preferenziale delle lamine dei fillosilicati formando aggregati orientati (AON).

Allo scopo di una conferma o specificazione dei risultati si è fatto ricorso ad esami, mediante spettrofotometria all'infrarosso (IR), termici (ATD e TG), di microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e di microscopia elettronica a scansione (SEM).

Di taluni materiali inoltre, si è ritenuto opportuno procedere ad un'analisi chimica, per completare la caratterizzazione.

I campioni delle vulcaniti non alterate sono stati sottoposti ad un normale esame petrografico ed anche ad un esame diffrattometrico X.

Risultati

In considerazione della notevole diversità dei materiali studiati si ritiene di dover esporre i risultati ottenuti in funzione delle diverse metodologie di indagine.

Nell'illustrazione dei risultati ove possibile verranno fornite anche indicazioni relative all'evoluzione che i materiali esaminati hanno subito, per dare una visione unitaria del processo di alterazione che ha portato alla formazione del giacimento di caolino di M. Sughereto.

ANALISI OTTICA AL MICROSCOPIO

Con questa metodologia sono stati esaminati unicamente i materiali appartenenti alle vulcaniti non alterate (τ_0).

L'osservazione ottica al microscopio in sezioni sottili ha accertato che le vulcaniti presentano una struttura da ipocristallina a vitrofirica in quest'ultima si osserva sovente una fessurazione perlitica, ed una tessitura pseudofluidale, fluidale e

talvolta isotropa. Fra i fenocristalli sono risultati presenti, in ordine di abbondanza, sanidino, quarzo, plagioclasio di tipo andesitico-labradoritico, biotite e pirosseno rombico (tipo bronzite); nella massa di fondo sono stati riconosciuti: feldspati, biotite e pirosseno monoclini.

L'esame ottico ha permesso di riconoscere che le vulcaniti non alterate affioranti in prossimità del giacimento di caolino sono lave passanti da rioliti a trachiti e quarzolatiti, generalmente con biotite e pirosseno.

Tale conclusione costituisce una conferma di quanto riconosciuto da NEGRETTI e MORBIDELLI (1963) per le vulcaniti fresche dei Monti Ceriti.

ANALISI DIFFRATTOMETRICA X

L'analisi diffrattometrica è stata effettuata su tutti i campioni utilizzando un diffrattometro Philips mod. 1050 PM con un contatore proporzionale e con inserita l'unità discriminatrice ⁽³⁾.

I materiali in toto sono stati esaminati unicamente nelle condizioni di « random » mentre le frazioni fini oltre che in « random » sono state preparate secondo gli AON allo scopo di effettuare la serie di trattamenti, prevista dalla metodologia già descritta da uno degli AA. (POZZUOLI et al., 1972).

a) *Vulcanite non alterata*

Si è effettuata questa indagine soprattutto per confermare l'eventuale presenza di prodotti di alterazione su materiale in toto ed in condizioni di « random ».

Mentre i diffrattogrammi di alcuni campioni (20, 21 e 22) hanno confermato quanto accertato per via ottica e cioè l'assenza di alterazioni, in altri, raccolti nelle zone più prossime al giacimento, hanno mostrato evidenti segni di alterazione, fra cui il camp. 19.

Nei campioni, non alterati, sono stati riconosciuti sanidino, plagioclasio, quarzo, pirosseno e biotite mentre nei campioni che presentavano segni di alterazione si è accertato solamente caolinite (tipo *pM*) associata a quarzo (55-60 %) indicando perciò una chiara silicizzazione. Una particolare indagine è stata effettuata sul sanidino e sul plagioclasio dei materiali non alterati.

Per il sanidino si è determinato, con la misurazione dell'angolo 2θ della $\bar{2}01$, secondo WRIGHT (1968), che il contenuto di molecola Ab presente nella fase potassica è circa il 15 % ed inoltre la sua appartenenza alla serie Albite-Sanidino di alta temperatura.

Per la determinazione del tipo di plagioclasio sono stati seguiti i criteri esposti da SPADEA (1971), e da SMITH e GAY (1969) accertando che trattasi di un tipo andesitico ⁽⁴⁾.

⁽³⁾ Radiazione $\text{CuK}\alpha$ filtrata con una lamina di Ni, alle condizioni di 36 Kv e 20 mA; velocità di scansione da $\frac{1}{2}^\circ$ a 1° al minuto e velocità della carta 5×120 mm/ora; attenuazione 4 e 1×10^8 colpi/sec.

⁽⁴⁾ Per questa determinazione le condizioni di scansione sono state le seguenti: velocità goniometro $\frac{1}{4}^\circ$ al minuto, velocità carta 5×120 e 5×240 mm/ora. Per ciascun picco è stata ripetuta la scansione almeno cinque volte.

b) Vulcaniti alterate

Vengono descritte quelle rocce che visibilmente rivelano la loro origine ignea e che il processo di alterazione ha profondamente trasformato in un materiale di solito pulverulento incoerente di colore prevalentemente biancastro. In alcuni casi tuttavia il prodotto dell'alterazione conserva una sua struttura originaria ed anche una sua evidente tenacità.

Alla descrizione del materiale legato alla vulcanite principale o di base alterata che costituisce la quasi totalità del rilievo di M. Sughereto, si aggiunge anche la descrizione della vulcanite superiore alterata.

1) «Vulcanite principale o di base alterata» (τ_6-A)

Nella tab. 1 vengono riportati i risultati e le stime semiquantitative, per il totale e per le frazioni 2-20 μm e $< 2 \mu\text{m}$ dei materiali più significativi; si osserva, accanto ai sempre presenti minerali del caolino, caolinite e dickite, anche quarzo, illite aperta ed il minerale a strati misti I-MO in vario rapporto a cui si aggiungono jarosite, alunite, feldspato in un ammontare sempre limitato o in tracce.

Quarzo, alunite, jarosite, feldspati, cristobalite e marcasite ⁽⁵⁾ sono stati riconosciuti facilmente nei diffrattogrammi in funzione dei loro picchi caratteristici. Il riconoscimento della dickite, si è presentato più difficoltoso data la sovrapposizione di alcuni suoi picchi con quelli di altri minerali.

Dickite — È stata evidenziata, quando è stato possibile, mediante il suo picco caratteristiche a 2,93 Å, dalla diversità dell'intensità dei riflessi a 4,14, 1,94, 1,78 e 1,62 Å (DOUILLET e NICOLAS, 1969) ma soprattutto dalla persistenza di un evidente picco a 7,15 Å dopo un trattamento per oltre tre ore tra 550° e 580° C (fig. 6).

Che si tratti di dickite è stato inoltre confermato ponendo i campioni, dopo il trattamento termico, in atmosfera di dimetilsolfossido (DMSO); dal diffrattogramma appare evidente l'assetto della spaziatura basale da 7,15 Å a 11,2 Å, in accordo con quanto accertato per la dickite da MARTIN VIVALDI et al. (1972).

Infine i campioni, posti a temperature superiori, hanno mostrato una graduale scomparsa di tutti i riflessi caratteristici del minerale, comportamento questo che è tipico della dickite, ove la distruzione del reticolo si verifica a 680°-700° C.

Illite «aperta» — È stato riconosciuto, in numerosi campioni un minerale a struttura micacea con pacchetti parzialmente aperti. Il primo riflesso basale è sempre molto allargato e frangiato oscillando fra 10 Å e 11,2 Å. Il secondo riflesso, con valori di poco superiori a 5 Å, è molto meno evidente, aparendo con una banda talvolta appena accennata. L'illite aperta di alcuni campioni, sottoposta a tutti i normali trattamenti di indagine, non ha modificato sostanzialmente la sua spazia-

(5) In alcune zone è visibile la marcasite con abito cristallino di qualche mm o in masse, impregnanti il caolino.

TABELLA 1

Composizione mineralogica semiquantitativa dei principali campioni della zona alterata con riferimento alla componente cristallizzata

CAMPIONE		K	I	I-MO	Q	A L T R I
V U L C A N I T I		A L T E R A T E				
1) - VULCANITE	PRINCIPALE	O D I	BASE	ALTERATA (γ_6 -A)		
1	TOTALE	50	5		40	F(<5); A ; J.
	2-20 μ m	85-90	tr		10	
	<2 μ m	90	<10		tr	
2	TOTALE	20	?	35-40	40	J(tr).
	2-20 μ m	75	?	10-15	10	J(tr).
	<2 μ m	45	?	45-50	5	J(tr).
4	TOTALE	45	25-30		35-40	J(tr).
	2-20 μ m	95	tr			J(tr).
	<2 μ m	95	tr		tr	
5	TOTALE (+)	95			tr	J(tr).
7	TOTALE (+)	50	tr		~50	
10	TOTALE	40	tr	25	30	A(tr).
	2-20 μ m	70-75	tr	10	10-15	A(tr).
	<2 μ m	50-55		45	tr	A(tr).
14	TOTALE	70	tr	tr	35	A(tr).
	2-20 μ m	85-90	tr	tr	10	A(tr).
	<2 μ m	95	tr	tr		A(tr); J(tr).
15	TOTALE	45	tr		50-55	J(tr).
	2-20 μ m	75-80	tr		20-25	J(tr).
	<2 μ m	95	<5			J(tr).
16	TOTALE	95-100				J(tr).
	2-20 μ m	~100				
	<2 μ m	95-100				J(tr).
2	TOTALE	65-70	tr	10	20	J(tr).
	2-20 μ m	70-75	tr	5	20	J(tr).
	<2 μ m	50-55	?	45		J(tr).
2) - VULCANITE	SUPERIORE	ALTERATA (γ_5)				
9	TOTALE	20-25	tr	25	~50	J(tr).
	2-20 μ m	45-50	tr	35	10	J(tr).
	<2 μ m	50	tr	30-35	5-10	J(tr).
12	TOTALE	5	5		85	A(tr).
	2-20 μ m	5	10		80	A(tr).
	<2 μ m	5	30		60	A(tr).
S E D I M E N T I M A R I N I A L T E R A T I						
3) - "LIVELLO NERASTRO	INTERMEDIO "	(M)				
6	TOTALE (+)	50-55	tr	tr	40-45	A(tr).
8	TOTALE	tr	85-90		10	A(tr); Go.
	2-20 μ m	tr	90		5	A(tr).
	<2 μ m	tr	90		5	A(tr); M.
11	TOTALE	tr	tr	75-80	15-20	A(tr); J(tr).
	2-20 μ m	tr	tr	80-85	10-15	A(tr); J(tr).
	<2 μ m	tr	tr	85	10	J(tr).
4) - "LIVELLO ARGILLOSO	SUPERIORE "	(M _s)				
13	TOTALE	tr	tr		95	J(tr).
	2-20 μ m	5	tr		90	J(tr).
	<2 μ m	<5			90	F(<5); Cr(tr).
5) - "FORMAZIONE FLYSCHOIDE "	(F I)					
17	TOTALE	25	15	20-25	10-15	Ca(20-25); Sa.
	2-20 μ m	25	15	20-25	10-15	Ca(20-25).
	<2 μ m	20	15-20	45	10	Ca(10).
6) - SEDIMENTI CLASTICI MIO-PLIOCENICI (P I)						
18	TOTALE	20	35-40	5-10	15	Ca(10); Do(5).
	2-20 μ m	15-20	30-35	5-10	20-25	Ca(10); Do(<5).
	<2 μ m	30	50	5	10	Ca(<5).

K = caolinite e/o dickite; I = illite aperta; I-MO = minerale a strati misti del tipo illite-montmorillonite; Q = quarzo; A = alunite; J = jarosite; F = feldspato; Ca = calcite; Do = dolomite; Cr = cristobalite; M = marcassite; Go = goethite; Sa = salgemma.

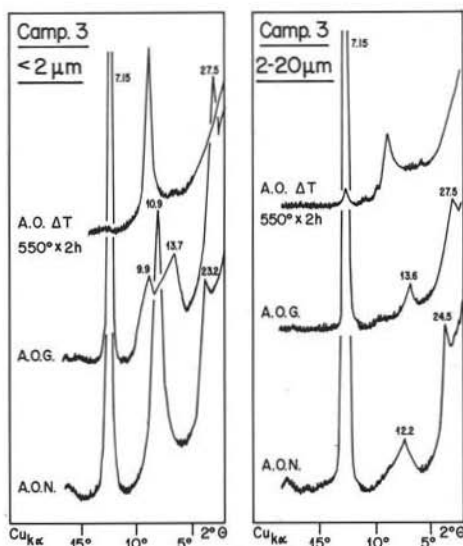
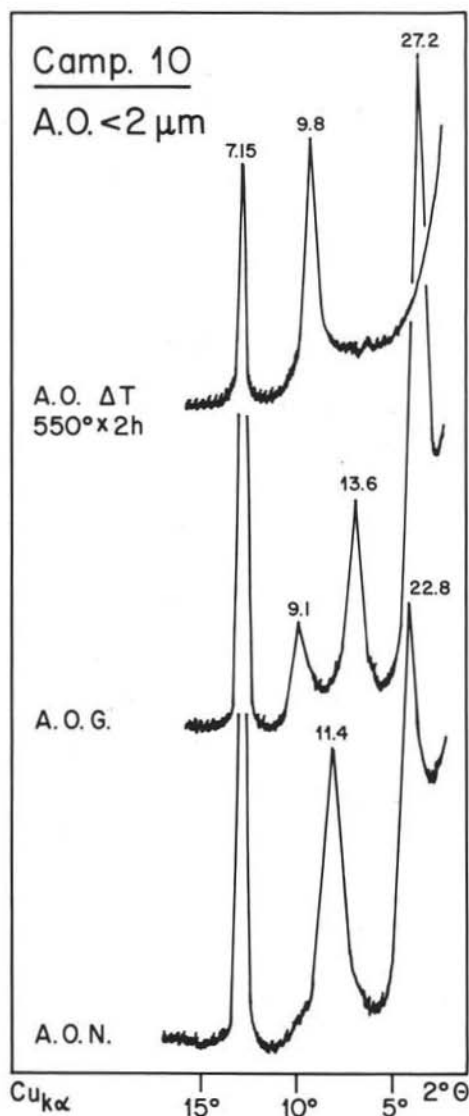


Fig. 7. — Diffattogrammi del materiale orientato delle frazioni < 2 μm e 2-20 μm del campione 3; dal loro confronto si evidenzia come nella frazione più piccola vi sia una maggiore presenza di illite aperta e di minerale a strati misti del tipo I-MO.

Fig. 6. — Diffattogrammi relativi a frazioni < 2 μm del camp. 10 in condizione di aggregato orientato normale e successivi trattamenti. In particolare si ha dopo il trattamento termico a 550° C il persistere del picco a 7,15 Å attribuibile alla dickite. A temperature superiori (700° C) tende gradualmente a sparire.

tura e ciò soprattutto quando il valore basale si approssimava a quello della illite normale (micacea). Solo con il trattamento termico a 550° C per due ore si è constatata una maggiore acutezza del riflesso intorno a 10 Å. In altri campioni il trattamento con il glicerolo (G) ha provocato uno sdoppiamento del picco basale a 12,6 Å e 9,8 Å. Con il DMSO si sono osservati risultati analoghi anche se meno evidenti, con il primo picco a 13,2 Å. È stato constatato inoltre che il trattamento termico riduce la spaziatura basale per tutte le illiti dei campioni a valori intorno a 9,8-10 Å. Tale comportamento conferma che nel minerale illitico sono presenti pacchetti a comportamento smectitico disposti secondo un andamento proba-

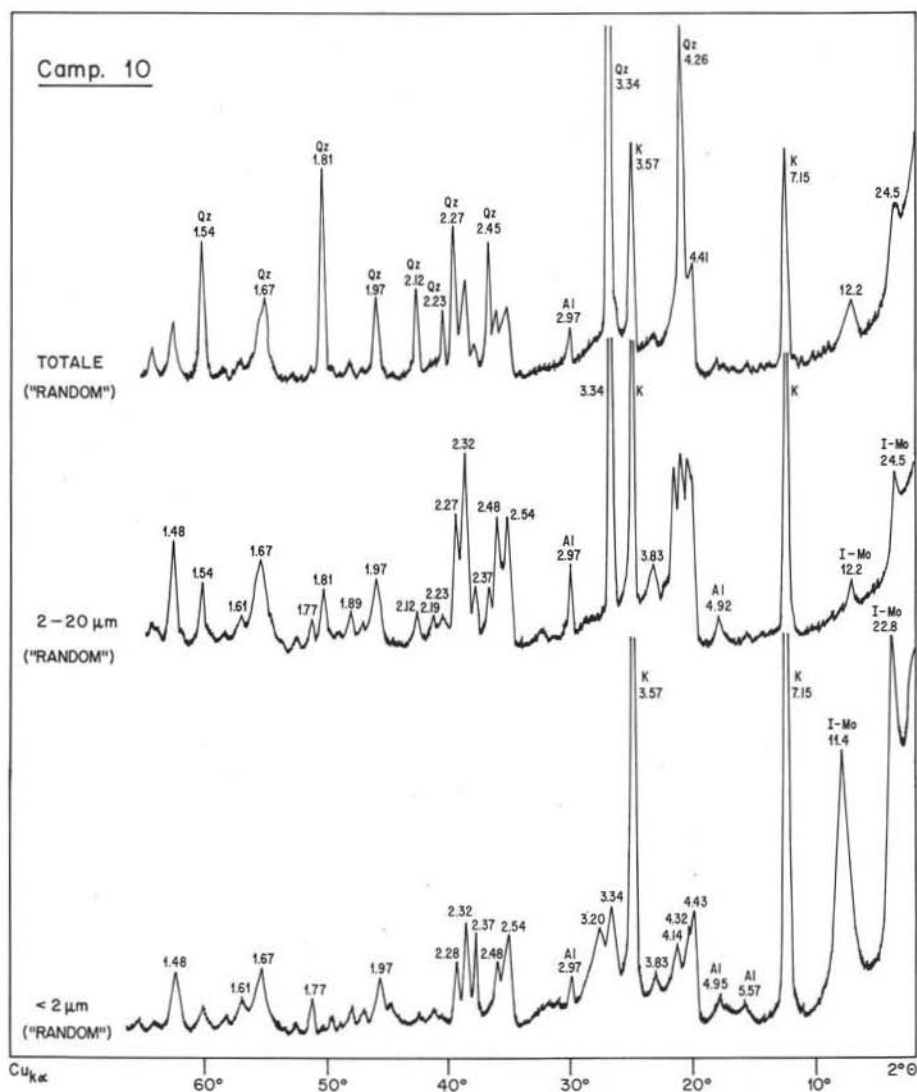


Fig. 8. — Diffratogrammi di materiale in condizione di «random» del totale e delle frazioni del campione 10.

bilmente irregolare e che hanno la possibilità di espandere sia con il DMSO che con il glicerolo.

Minerale a strati misti del tipo I-MO — Nei diffratogrammi di altri campioni è risultato chiaramente presente un picco a valori da 22 Å a 24 Å. Nell'ipotesi che si trattasse di un minerale a strati misti di tipo illite-montmorillonite (I-MO) da regolare ad irregolare, si è voluto esaminare il suo comportamento sia in atmosfera di liquidi polari che con il riscaldamento alla temperatura di 550° C per due ore (fig. 7). Con il G il picco basale si sposta a 27,5 Å, mentre con il

DMSO si ottiene un analogo comportamento con il primo riflesso a circa 29 Å. L'azione termica produce la comparsa di un solo riflesso a circa 10 Å. Questi risultati confermano che si tratta di un minerale a strati misti del tipo I-MO. Infatti il pacchetto MO ha la capacità di espandersi a 17 Å con il G ed a 18-19 Å con il DMSO; se a questi valori si aggiunge i 10 Å del pacchetto di tipo I si ottengono i valori riscontrati.

Si è voluto dare una stima semiquantitativa dei singoli componenti mineralogici pur tenendo presente le limitazioni insite nei metodi diffrattometrici. Tali stime sono state utili per riconoscere l'andamento delle variazioni dei vari minerali in rapporto sia con la classe granulometrica considerata sia con la zona di provenienza.

Per i poteri riflettenti si sono utilizzate indicazioni di SCHULTZ (1964) e soprattutto i criteri proposti da GALAN HUERTOS ed ESPINOSA DE LOS MONTEROS (1974).

Poichè detti AA. non riportano i valori dei poteri riflettenti dell'illite aperta e dell'I-MO, allo scopo di permettere una quantizzazione, si è convenuto di dare un potere riflettente unitario sia per l'area del primo picco dell'illite aperta che per l'area del secondo riflesso della I-MO.

Per quanto riguarda la distribuzione in funzione della granulometria, si constata che il quarzo tende a diminuire nelle basse granulometrie fino a risultare assente nella frazione $< 2 \mu\text{m}$ di molti campioni.

Una distribuzione inversa si manifesta per i minerali del caolino, per l'illite aperta e per il minerale a strati misti I-MO (fig. 8).

Il grado di cristallinità dei minerali del caolino è molto vario anche in uno stesso campione; talvolta nelle granulometrie $< 2 \mu\text{m}$ prevale il tipo *pM* mentre, nella frazione 2-20 μm , vi è la prevalenza del tipo *T* o della stessa dickite.

L'illite aperta mostra in certi casi, un'evidente variabilità: nella granulometria 2-20 μm assume infatti una spaziatura basale più elevata di quella nella frazione $< 2 \mu\text{m}$ dello stesso campione.

L'I-MO nelle frazioni 2-20 μm talvolta presenta valori prossimi a 24 Å, mentre nella frazione $< 2 \mu\text{m}$ risulta di tipo irregolare variando intorno a 22 Å (fig. 8).

2) *Vulcanite superiore alterata* (τ_s)

La composizione mineralogica è risultata estremamente varia e solo il quarzo è presente in forti percentuali; inoltre si è constatato che nei campioni dove è presente il termine illitico, aperto, manca quasi totalmente il minerale a strati misti I-MO e viceversa. Infine i minerali del caolino tendono ad essere più abbondanti nelle frazioni a granulometria più bassa. Completa l'associazione mineralogica tracce di alunite, jarosite e sostanze allo stato amorfo (tab. 1).

c) *Sedimenti marini alterati*

Nell'area di M. Sughereto sono presenti, come si è già accennato, anche materiali del basamento sedimentario marino che sono stati interessati da processi di alterazione.

Alcuni di questi si rinvennero nella zona della vecchia miniera e sono stati interpretati come lembi del basamento coinvolti dall'evento vulcanico ed attualmente compresi nella massa lavica, altri invece si rinvennero nelle immediate vicinanze del giacimento di caolino solitamente alla base del rilievo stesso.

3) « *Livello nerastro intermedio* » (M)

Il materiale appartenente a questo livello mostra un'estrema variabilità composizionale: il solo quarzo è risultato sempre presente in tutti i campioni tendendo a diminuire alle granulometrie più basse a vantaggio dei componenti fillosilicatici. Quest'ultimi sono rappresentati dai minerali del caolino, illite aperta ed il minerale a strati misti I-MO, in rapporti reciproci estremamente vari tanto da essere anche assenti in taluni casi.

È stata riscontrata anche la presenza di tracce di alunite, jarosite e sostanze allo stato amorfo (tab. 1).

4) « *Livello argilloso superiore* » (M_s)

Il materiale appartenente a questo livello risulta essere costituito nelle sue fasi cristalline quasi esclusivamente da quarzo, dove i minerali del caolino ed eventualmente l'illite aperta sono del tutto subordinati.

Sempre in tracce sono riconosciuti: jarosite, feldspato, cristobalite e sostanza allo stato amorfo (tab. 1).

5-6) « *Formazione flyschoidale* » e *sedimenti clastici mio-pliocenici* (FL e PL)

I risultati dello studio diffrattometrico con stime semiquantitative relative ad alcuni aspetti argillosi della formazione flyschoidale e delle argille mio-plioceniche affioranti nell'area di M. Sughereto e che visibilmente mostravano segni di alterazione sono sintetizzati nella tab. 1.

Nei campioni di entrambe le formazioni si è riscontrato che i minerali argillosi divengono più abbondanti nelle granulometrie più fini dove quarzo, calcite e dolomite progressivamente diminuiscono. Nell'ambito dei minerali argillosi mentre l'illite aperta sembra essere in eguale rapporto nelle varie granulometrie, i minerali del caolino risultano maggiori nella frazione 2-20 μm che non nella frazione $< 2 \mu\text{m}$.

L'I-MO aumenta chiaramente in corrispondenza della frazione argillosa del flysch mentre diminuisce nella corrispondente frazione mio-pliocenica.

Il grado di cristallinità della caolinite è estremamente vario. È stata riconosciuta anche la presenza della dickite.

Analisi spettrofotometrica all'infrarosso

L'importanza dell'indagine mediante la spettrometria infrarosso dei materiali argillosi è nota da tempo, come pure i risultati che si possono ottenere. Fra i numerosi autori che in epoca recente hanno messo in evidenza tali aspetti si deve ricordare FRIPIAT (1960), OINUMA et al. (1967, 1968), FARMER et al. (1964).

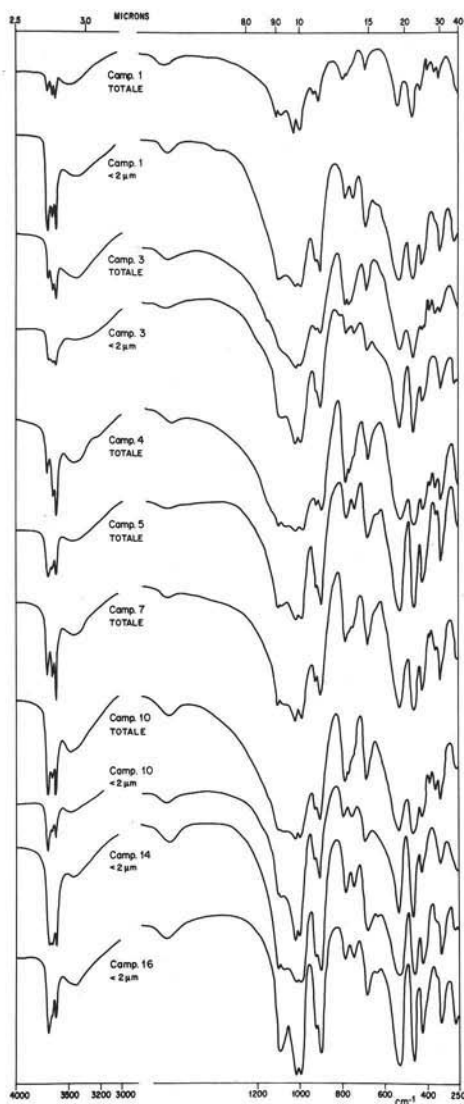


Fig. 9. — Curve di assorbimento all'infrarosso di materiali caratteristici della zona di estrazione delle miniere di M. Sughereto.

caratteristiche e tipiche dovute alle vibrazioni di « stretching » del protone nei riguardi dell'ossigeno legato allo ione trivalente dell'ottaedro. Tali bande ubicate intorno ai valori 3.695 , 3.650 e 3.620 cm^{-1} , vengono influenzate direttamente dal diverso posizionamento del legame idrogeno. Il picco a 3.695 cm^{-1} , in particolare, rappresenta così come viene riportato dalla letteratura, le vibrazioni del gruppo OH più esterno ed ubicato sui bordi della struttura caolinica. Il picco a 3.620 cm^{-1} è legato invece

Si è voluto esaminare con questo tipo di analisi alcuni campioni, ritenuti più significativi e nelle figg. 9 e 10 vengono riportati gli spettri di assorbimento I.R..

È stato impiegato uno spettrofotometro I.R. Perkin Elmer mod. 577 con campo spettrale da 4.000 a 200 cm^{-1} .

Da ciascun campione è stata ricavata, previo essiccamento a temperatura ambiente, una pasticca trasparente in KBr ($1-2\%$), prendendo le dovute precauzioni per evitare un possibile orientamento preferenziale delle lamine dei minerali fillosilicatici (FARMER, 1974; MAREL VAN DER et al., 1976).

La scansione è stata effettuata per tempi da $15'$ a 1 h . Su campioni in toto e nelle frazioni $2-20 \mu\text{m}$ e $< 2 \mu\text{m}$.

È stata posta particolare attenzione alle regioni $3.750-3.500$ e $1.200-900 \text{ cm}^{-1}$ dove compaiono bande che per la loro posizione, intensità e delineazione possono fornire utili informazioni sia per la caratterizzazione dei minerali del caolino che per l'ambiente genetico.

Dall'esame di tali spettri appaiono subito evidenti considerevoli diversità, confermando le indicazioni già rilevate con i metodi diffrattometrici.

In particolare da un primo esame della regione $3.750-3.500 \text{ cm}^{-1}$ si nota che i campioni 8, 12, 13 e 21, risultano essere pressochè privi di minerali del caolino. Infatti è noto come questi minerali presentino in detta regione bande molto

alle vibrazioni OH più interne del reticolo; le vibrazioni intermedie 3.665 e 3.650 cm^{-1} sempre di intensità modesta sono attribuite alle vibrazioni di « stretching » dei gruppi OH della sola superficie della struttura (SERRATOSA et al., 1963; MAREL VAN DER et al., 1969; PARKER, 1969).

Talvolta le due bande intermedie (3.665 e 3.650 cm^{-1}) possono confondersi in una sola e pertanto non essere risolvibili; questi effetti sono in relazione col grado di cristallinità offerto dalla struttura.

Tutte e quattro le bande poi possono subire dei lievi ma significativi spostamenti verso valori più bassi di lunghezze d'onda in funzione della temperatura dell'ambiente genetico; inoltre l'intensità delle bande estreme tende a diminuire (MAREL VAN DER et al., 1976; EL KOLALI et al., 1977).

Nelle strutture di tipo dickitico si osserva logicamente il predominio delle vibrazioni più interne, 3.620 cm^{-1} , su quelle esterne cioè a 3.695 cm^{-1} . Quanto sopra porta al fatto che la banda a 3.695 è sempre meno intensa della banda a 3.620 cm^{-1} (FARMER et al., 1964).

L'altra significativa regione per le determinazioni della caolinite si ha tra 900 e 950 cm^{-1} , dove compaiono generalmente due bande: la prima ai valori circa di 915 cm^{-1} e dovuta alle vibrazioni di tipo O-H-Al (in posiz. ottaedrica), sempre più intensa della seconda posta a valori 940 cm^{-1} . Come risulta dai dati sperimentali della letteratura tale banda tende a scomparire se si porta il materiale a temperature superiori a 100°C (EL KOLALI et al., 1977).

Quanto esposto in precedenza ci permette di analizzare criticamente tutti gli spettri dove compaiono le significative bande dei minerali del caolino. Inoltre per procedere ad un'esatta interpretazione occorre anche tener presente i risultati che l'indagine diffrattometrica X ha messo in evidenza e cioè che molte volte in associazione con i minerali di caolino sono presenti o una illite aperta ovvero un minerale a strati misti del tipo illite-montmorillonite. In entrambi i casi gli spettri di assorbimento, riportati dalla letteratura segnalano che al valore di 3.620 - 3.625 cm^{-1} circa vi è un'evidente banda di assorbimento dovuta alla vibrazione OH (OINUMA et al., 1965; FARMER et al., 1966; MAREL VAN DER et al., 1976).

La posizione e l'intensità di questa banda può risultare determinante nel falsare, sovrapponendosi, i rapporti con le bande che sono state attribuite ai minerali del caolino.

Recentemente GALAN et al. (1977) hanno relazionato la cristallinità determinata anche con i metodi spettrofotometrici e la genesi di alcune caolinitie spagnole in funzione dell'età, trovando come, pur nella dispersione dei dati vi sia una stretta relazione.

La presenza del quarzo, altro minerale che è stato riconosciuto con l'indagine diffrattometrica X, talvolta anche in quantità rilevante, non determina incertezza poichè le bande più caratteristiche risultano poste ai valori di 798 e 780 cm^{-1} e quindi sono in una regione che non interferisce significativamente con le rimanenti.

Tutti gli altri materiali esaminati hanno dato la conferma della presenza dei minerali del caolino. In particolare si può ritenere che nei campioni 6 e 7 vi sia

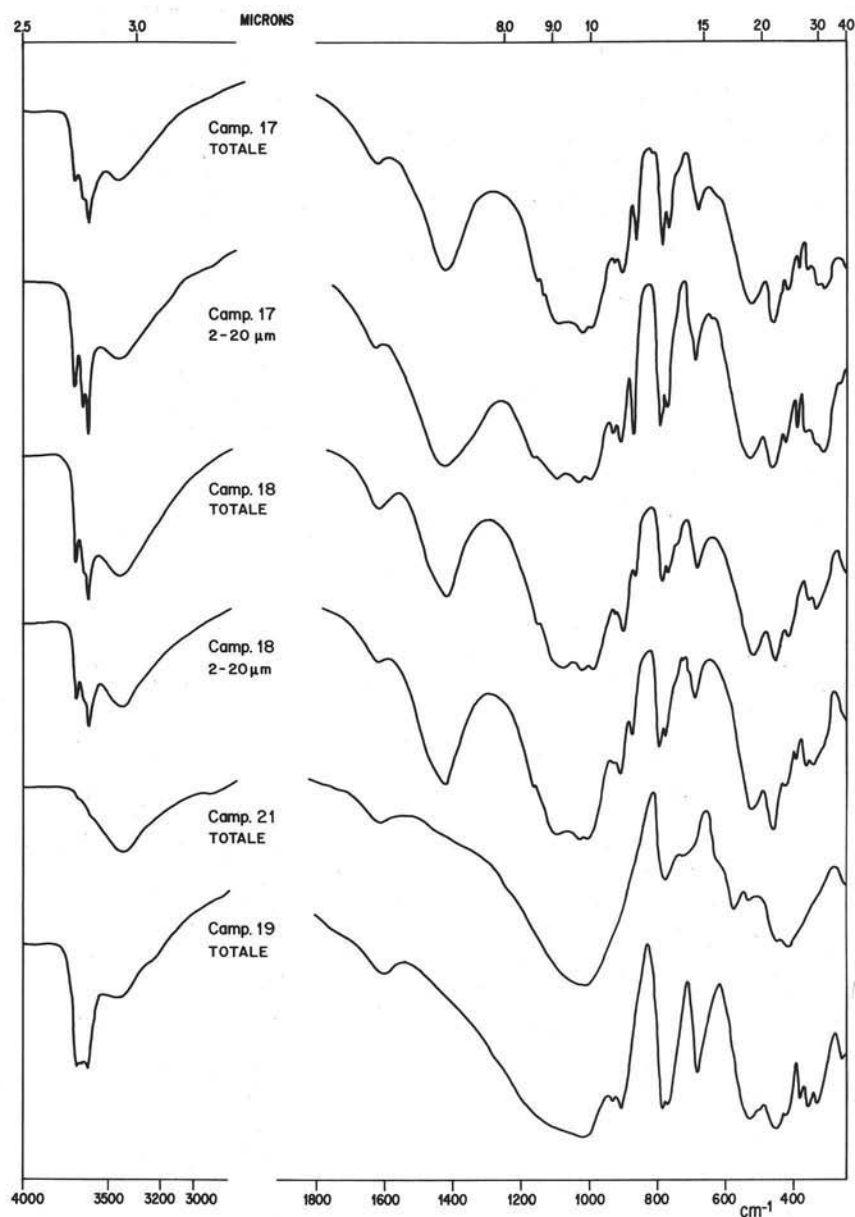


Fig. 10. — Curve di assorbimento all'infrarosso di materiali collegabili all'area di estrazione di M. Sughereto.

della dickite visto il prevalere della banda a 3.620 cm^{-1} sulle altre della stessa regione, con la dimostrata assenza di altri minerali che possano influenzare la banda.

Nelle altre curve relative ai campioni 3 totale, 4 totale, 2 totale e 9 frazione 2-20 μm , il predominio della banda a 3.620 cm^{-1} sulle altre, in particolare su quella

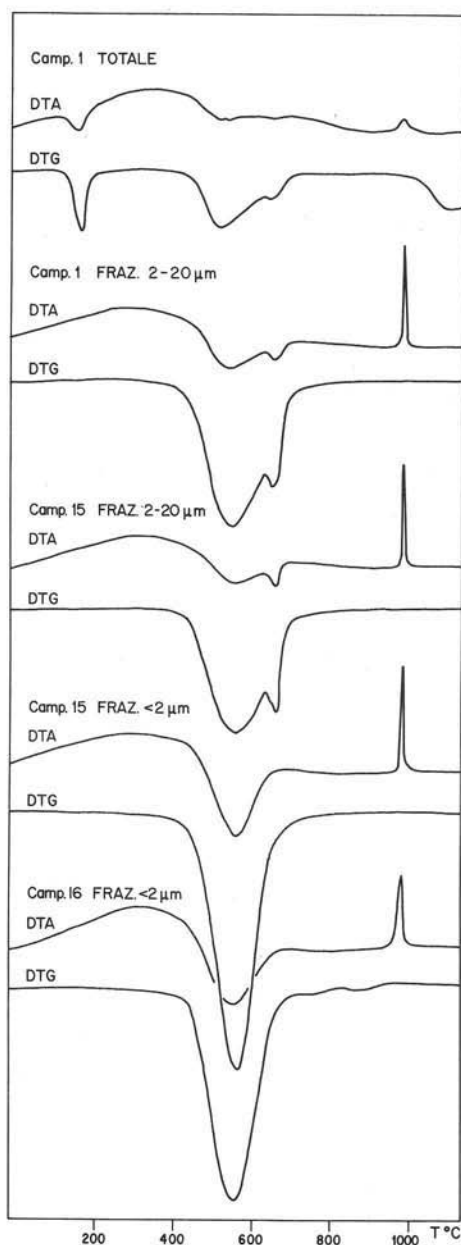


Fig. 11. — Curve relative all'analisi termica differenziale di alcuni materiali caratteristici della zona di estrazione del caolino di M. Sughereto. Il picco intorno ai 630° C rivela in particolare la presenza di dickite.

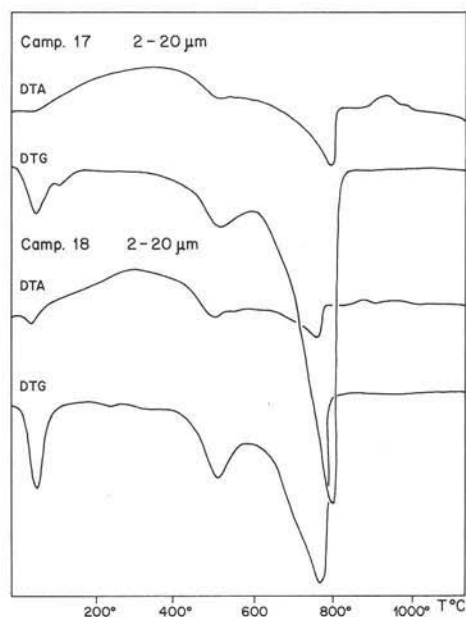


Fig. 12. — Curve relative all'analisi termica differenziale di alcuni materiali del basamento sedimentario marino collegabili all'area di alterazione di M. Sughereto.

a 3.695 cm^{-1} , trova la sua giustificazione con la contemporanea presenza anche di un minerale illitico o a strati misti del tipo illite-montmorillonite.

La stessa osservazione può essere applicata anche ai materiali del basamento sedimentario, camp. 17 e 18 (fig. 10).

Le altre bande significative dei minerali del caolino e cioè quelle a 915 e 940 cm^{-1} sono nel complesso sempre ben distinte anche nei materiali appartenenti al basamento.

Le bande caratteristiche del quarzo (798 e 780 cm^{-1}) in taluni campioni sono ben evidenziate, in altri sono assai poco delineate in diretta funzione della presenza di questo minerale.

Analisi termica differenziale (ATD) ed analisi termogravimetrica (TG)

Le analisi mediante i metodi termici nelle ricerche sui materiali che contengono i minerali del caolino, hanno fornito sempre utili indicazioni per la caratterizzazione della componente caolinica e/o dickitica e pertanto si è provveduto ad esaminare con tali metodi alcuni campioni, o in toto o sulle frazioni che risultavano di particolare interesse; non sempre le condizioni di sensibilità dell'apparato sono state mantenute costanti.

Attenzione è stata posta ai campioni in cui si presupponeva l'esistenza di dickite in associazione con caolinite, poichè dalla misura della temperatura di trasformazione è possibile differenziare con estrema chiarezza i due minerali.

KERR et al. (1948), mediante l'impiego dell'analisi termica differenziale hanno esaminato anche i principali minerali del caolino sia in funzione della granulometria delle particelle che della loro presenza in miscele artificiali, riportando in una serie di evidenti figure i loro risultati.

Nelle figg. 11 e 12 vengono riportate alcune curve significative del « caolino » e del basamento sedimentario, rispettivamente.

Nella fig. 11, in particolare, tutte le curve ATD mostrano un evidente picco ai valori 550° C tipico della caolinite; nella frazione 2-20 µm del campione 15 compare pure un picco alla temperatura di 650° C attribuibile alla presenza di dickite.

Analoghe osservazioni si possono effettuare per il campione 1 nella frazione 2-20 µm.

Le curve ATD del basamento sedimentario evidenziano anche, tra gli altri minerali, la calcite con il tipico picco intorno a 800° C (fig. 12).

Analisi al microscopio elettronico (TEM)

Si è esaminato al microscopio elettronico Philips EM-300, in trasmissione, alcuni campioni particolarmente rappresentativi.

Le osservazioni sono state rivolte in primo luogo a caratterizzare l'abito dei cristalli del gruppo del caolino, il loro contorno etc., ed a constatare l'eventuale presenza di sostanza allo stato amorfo.

Con questa metodologia è stato possibile riconoscere la forma e la dimensione dei cristalli di diversi minerali argillosi, che per dimensione, possono superare anche diversi micron (fig. 13).

La presenza del minerale a strati misti I-MO viene messa in evidenza soprattutto con le forme a « fettuccia allungata » (MAC HARDY, com. pers.) (v. figg. 14 e 15); l'illite aperta è stata riconosciuta con qualche difficoltà.

Si è anche accertata geothite in tracce e sempre con le caratteristiche forme « asteriscate » (fig. 15) insieme a molta sostanza allo stato colloidale; in alcuni casi si è notato con evidente chiarezza sostanza allofanica.



Fig. 13. — Cristalli di caolinite di varia dimensione e probabile presenza di masse allofaniche. In alcuni cristalli di caolinite il contorno si rivela esagonale mentre in altri si presenta fortemente sproporzionato.

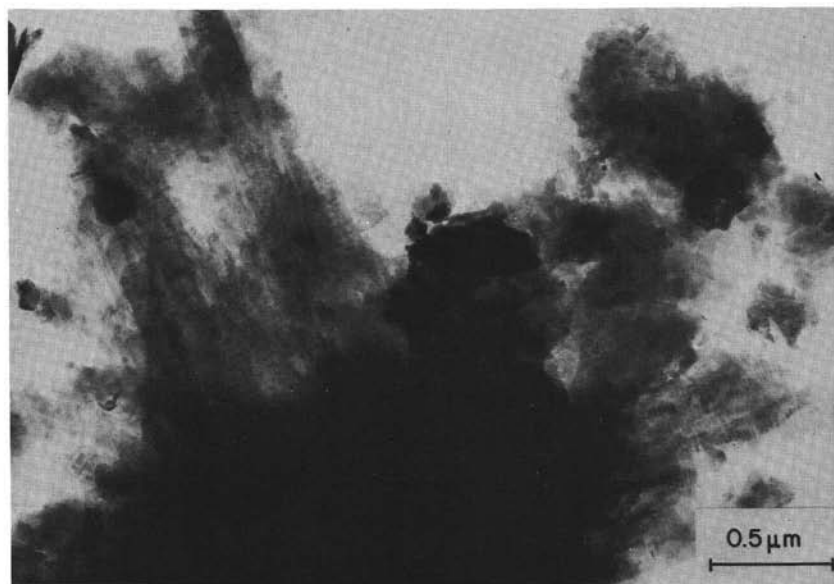


Fig. 14. — Masse probabilmente allofaniche con forme allungate a fettuccia interpretate come minerale a strati misti del tipo I-MO.

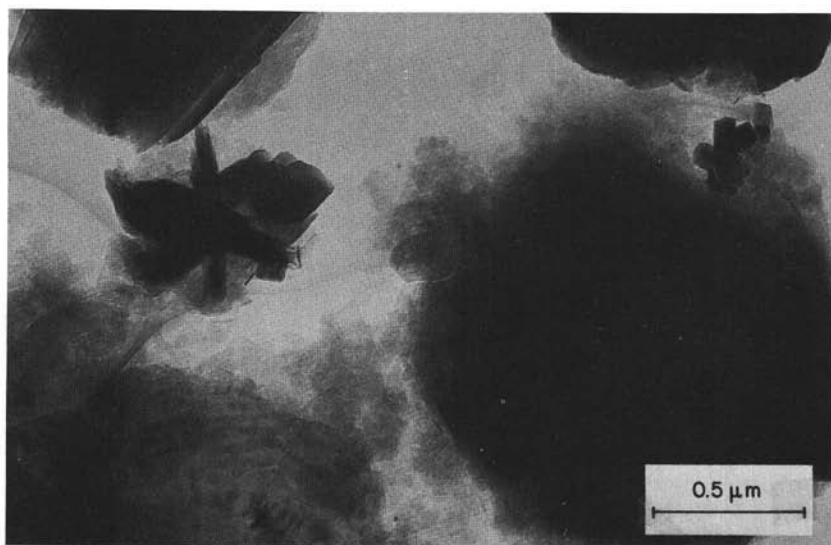


Fig. 15. — Cristalli di caolinite di piccola dimensione, con masse allofaniche e forme a fettuccia del minerale a strati misti I-MO. La forma «asteriscata» si riferisce a goethite.

Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

L'importanza delle osservazioni al SEM dei materiali caolinici è stata recentemente messa ampiamente in evidenza anche negli studi di KELLER (1977) e di KELLER et al. (1977).

In tali studi viene posta particolare attenzione alla struttura, alla reciproca disposizione dei cristalli ed anche ad alcune altre caratteristiche morfologiche, da cui si possono ricavare significative informazioni sugli ambienti genetici.

Pertanto alcuni significativi materiali sono stati visionati solamente in «toto» ad ingrandimenti da 600 a 2.400 volte, a seconda delle particolari condizioni.

Nelle figure 16 e 17, si riportano le micrografie di alcuni campioni rappresentativi. Risulta con evidenza, in esse, come i cristalli a contorno «esagonale» delle caolinita siano disposti in modo tale da conferire un elevato grado di porosità e che mancano del tutto elementi di isorientamento dei singoli minerali argillosi. Questa osservazione testimonia come il caolino non abbia subito processi di rideposizione o di rimaneggiamento tali che ne venga modificata la primitiva struttura, confermando pertanto una genesi «in situ».

I cristalli di caolinite oltre ad avere dimensioni alquanto varie risultano nel complesso molto ben cristallizzati, con bordi ben delineati.

Analisi chimiche

Sono state eseguite anche alcune analisi chimiche sui materiali più rappresentativi.

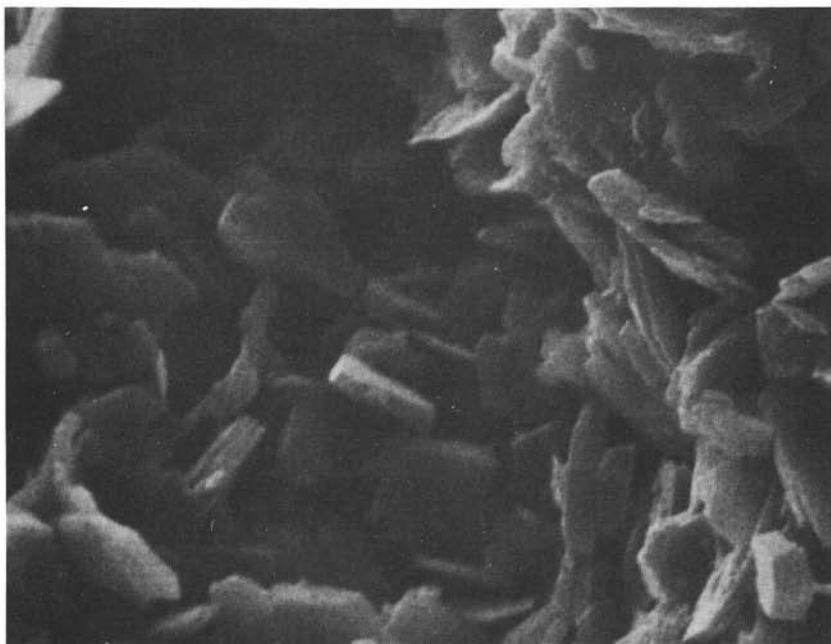


Fig. 16. — Struttura del caolino; si osserva la disposizione spaziale dei cristalli tabulari di caolinite e che conferiscono alla roccia una elevata porosità. (Ingr. X 2.400).

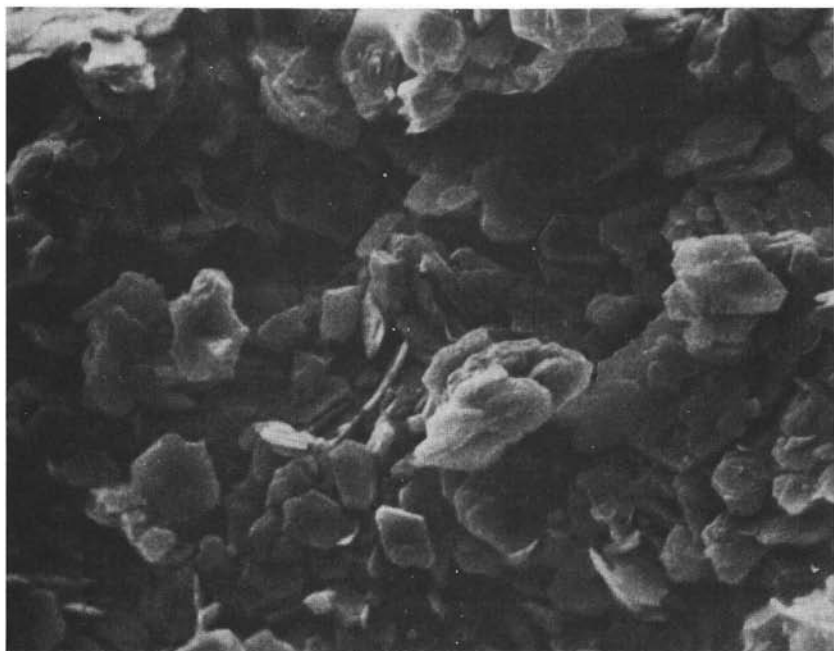


Fig. 17. — Visione d'assieme dei cristalli di caolinite; mancano del tutto indizi di un isoorientamento dei cristalli. (Ingr. X 1.200).

TABELLA 2
*Analisi chimiche relative a materiali dell'area del giacimento di caolino
 di Monte Sughereto*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
SiO ₂	44.42	58.09	63.35	65.68	67.04	67.32	68.69	70.98	71.24	72.84	76.84	76.20	92.58
TiO ₂	0.23	0.23	tr	tr	0.21	tr	tr	tr	0.10	tr	tr	0.17	0.01
Al ₂ O ₃	38.39	27.84		15.82	19.33				20.01			16.	3.55
Fe ₂ O ₃ +FeO	1.12	0.61	26.42	4.09(+)	1.18	23.44	20.55	19.50	0.08	18.35	18.55		0.27
MgO	0.31	1.41	0.15	1.02	1.16	0.11	0.17	0.27	0.67	0.14	0.10	0.13	0.38
CaO	0.28	0.11	0.32	3.00	0.17	0.30	0.41	0.47	0.79	0.30	0.35	0.08	0.26
Na ₂ O	0.25	0.13		3.12	0.18				0.09			0.08	0.10
K ₂ O	0.07	0.18	1.62	5.25	2.88	1.53	3.00	2.41	0.91	2.23	1.28	0.63	0.24
H ₂ O ⁺				1.33									
H ₂ O ⁻	14.52	11.17		0.66	6.88				6.09			5.45	2.50
Perdita al fuoco			8.14			7.30	7.18	6.37		6.57	6.58		
Somma	99.59	99.77	100.00	99.97	99.03	100.00	100.00	100.00	99.98	100.00	99.70	100.06	99.89

1 = Vulcanite principale o di base alterata, camp. 16; 2 = Vulcanite principale o di base alterata, camp. 5; 3, 6, 7, 8, 10 e 11 = « Caolino greggio » da MORETTI e PERETTI, 1938 - analisi effettuate dopo riscaldamento a 105° C, il valore degli alcali è stato dedotto per differenza; 4 = « Liparite non alterata », Sasso quota 410 da NEGRETTI e MORBIDELLI, 1963; 5 = Livello nerastro intermedio M, camp. 8; 9 = Vulcanite principale o di base alterata, camp. 10; 12 = « Caolino greggio » da CORDERA, 1973; 13 = Livello superiore della vulcanite τ_s , camp. 12. (+) FeO = 2,94.

In considerazione dello scopo del presente lavoro si è considerato il ferro unicamente come Fe₂O₃ non mettendo perciò in evidenza il Fe²⁺.

Non sono stati calcolati i valori singoli della H₂O⁺ e della H₂O⁻, bensì il loro insieme, determinato generalmente come perdita di peso al fuoco includendo eventualmente anche SO₃.

Nella tab. 2 sono state riportate le analisi chimiche di taluni campioni caratteristici, appartenenti tutti alla zona di estrazione del caolino; per confronto vengono anche riportate le composizioni, tratte dalla letteratura, di campioni provenienti dallo stesso giacimento, ritenute particolarmente significative.

Dal loro esame si riconosce facilmente che il tenore in SiO₂ è estremamente vario (44,42-92,58 %). Il valore più elevato si riferisce ad una roccia particolarmente silicizzata.

Il contenuto in ferro totale, da praticamente assente in alcuni campioni, giunge al massimo a poco più dell'1 % mostrandosi tuttavia sempre in quantità inferiore nei prodotti di alterazione rispetto a quello della roccia inalterata; anche il calcio ed il magnesio sono con valori ridotti rispetto alla roccia originaria. Un altro elemento caratteristico da sottolineare è che gli alcali, come K₂O e Na₂O, sono decisamente inferiori rispetto alla roccia non alterata.

I valori poi dell'acqua totale e della perdita in peso al fuoco sono estremamente vari oscillando dal 2,50 % fino ad un massimo di oltre il 14 %.

Da quanto esposto appare chiaro che il materiale originario è stato sottoposto, in un ambiente acido essenzialmente all'asportazione delle basi ed al conseguente arricchimento in silice ed allumina.

L'estrema dispersione dei tenori dei vari componenti riflette quanto già segnalato dalle altre metodologie di indagine e cioè l'ampia variazione composizionale dell'insieme del caolino.

Discussione e conclusioni

Le cognizioni relative al giacimento di M. Sughereto in base alle osservazioni di campagna ed ai risultati delle analisi effettuate, si possono considerare allo stato attuale pressochè complete.

È stato possibile conseguire questo risultato mediante la complessa metodologia di indagine seguita che, diversamente articolata, ha permesso di focalizzare l'attenzione ora su aspetti chimico-fisici, ora su indizi strutturali. Si è visto in particolare come sia estremamente importante correlare e confrontare i dati di diffrazione X, di assorbimento IR, di analisi termica, etc., per riconoscere ed individuare le diverse fasi presenti nel materiale, nonchè ottenere precise informazioni sulla loro genesi e la loro evoluzione.

Anzitutto si può affermare che il caolino di M. Sughereto oggetto della coltivazione deve la sua origine esclusivamente dall'alterazione delle vulcaniti dei Monti Ceriti.

Lo studio mineralogico ha messo in evidenza l'esistenza nelle vulcaniti alterate dei seguenti minerali: caolinite e dickite, l'illite aperta e un minerale a strati misti del tipo I-MO a cui si associano in minor misura alunite, jarosite e marcasite, tutti quanti minerali di neoformazione. Mentre sono da considerare come essenzialmente « residuali » i feldspati e subordinatamente il quarzo. Si aggiungono a quanto sopra talvolta anche dei quantitativi di sostanze colloidali, pseudo amorfe, che al Microscopio Elettronico a trasmissione sono state identificate soprattutto come allofane.

Le rocce del basamento sedimentario e limitrofe al giacimento di caolino, sono state in parte anch'esse coinvolte dal processo di alterazione.

Infatti mentre nelle rocce originarie risultano presenti quarzo, calcite, dolomite e feldspati fra i « non argillosi », insieme ad illite, caolinite, clorite, tracce di montmorillonite ed un minerale a strati misti, fra gli « argillosi » (MATTIAS P.) nelle rocce alterate si rinvencono illite aperta, caolinite con talvolta dickite e minerali a strati misti I-MO per lo più irregolari.

Tutto ciò porta a ritenere che la zona di alterazione non si debba circoscrivere strettamente all'area del giacimento di caolino di M. Sughereto; anche se rappresenta forse la manifestazione visiva più appariscente.

Si ricorda al riguardo che già dal 1885 il TITTONI segnalava che « la trachite

di M. Sughereto non solo ha rialzato e cotto gli strati di alberese (formazione flyschoidale) riducendolo ad una massa giallastra leggerissima e fessurata ma ha altresì alterato profondamente le marne plioceniche ».

D'altronde anche DE CARLI (1939) ha scritto, riferendosi all'area di Santa Severa, che « evidentemente i depositi di calcari marnosi e quelli non meno importanti di trachiti e tufi vulcanici, costituenti l'ossatura della zona (sono stati) attaccati... dalle acque fortemente termali e acide (solfidriche e carbonatiche) » ammettendo quindi che il processo di alterazione fosse da intendersi di dimensioni molto più ampie.

Circa la natura dei fluidi alteranti i recenti studi di BALDI et al. (1976) hanno evidenziato mediante metodi isotopici che tali fenomenologie sono da inquadrare per il Lazio in un panorama geologico di dimensioni molto più vaste.

Infatti questi fluidi di alterazione sono da intendersi in parte come primari cioè direttamente collegati a fasi esalative tardo-vulcaniche ed in parte, predominante, come collegati ad una « cella convettiva ». In altri termini la presenza di anomalie termiche esistenti nel sottosuolo determina una mobilitazione dei fluidi meteorici ed il contatto di questi ultimi con le rocce facenti parte del complesso « Mesozoico Carbonatico-Evaporitico » provoca una mineralizzazione e quindi una successiva aggressività quando dal sottosuolo risalgono riscaldati verso la superficie.

Diretta testimonianza di tali fenomenologie è la presenza di sorgenti di acque calde tuttora attive, dei vasti affioramenti di travertini, di depositi di solfati (gessi ed alunite) e dei solfuri (marcasite). Ovviamente non sono stati inclusi i livelli e le lenti di gesso intercalati nel basamento mio-pliocenico la cui origine è legata all'ambiente evaporitico marino.

Considerando la zona del giacimento di caolino di M. Sughereto è stato riconosciuto che l'azione aggressiva dei fluidi è stata favorita sicuramente dall'elevato grado di permeabilità delle rocce, sia del substrato sedimentario che delle vulcaniti.

Peraltro il processo di alterazione si è manifestato soprattutto nella vulcanite perchè alla maggiore permeabilità, dovuta anche ad un elevato grado di fessurazione, si è accompagnata una minore resistenza della roccia all'azione dei fluidi termali.

Solo in pochi punti del rilievo di M. Sughereto si riconosce ancora la struttura dell'originaria vulcanite con la caratteristica fratturazione colonnare. Per il rimanente, la roccia si è trasformata in un materiale biancastro, poroso e fortemente pulverulento incoerente. I due livelli caratteristici, nerastro intermedio ed argilloso superiore, riscontrati nella zona della vecchia coltivazione sono stati interpretati come lembi del substrato sedimentario rimasti inglobati nell'episodio vulcanico.

Poichè sono stati i fluidi termali a determinare la « caolinitizzazione » dei feldspati e degli altri componenti della vulcanite originaria, si deve ammettere che il processo di alterazione si sia svolto in condizioni ambientali di chimismo prevalentemente acido (LOUGHNAN, 1969).

Tuttavia si è constatato chiaramente che solo in poche zone o « sacche » si sono formati termini « puri ».

Generalmente il caolino risulta costituito da un assieme di più minerali dove quarzo, illite aperta e I-MO sono con i minerali del caolino i termini più rappresentativi.

L'intima associazione di minerali propri di ambienti a diverso pH, caolinite, dickite, illite aperta e I-MO sembra testimoniare che le condizioni di alterazione hanno avuto delle modificazioni anche notevoli nel corso del processo di alterazione.

Queste modifiche hanno potuto interessare la componente chimica, la termalità e forse, la stessa entità del flusso.

Si può ritenere che in un primo tempo i fluidi essenzialmente acidi abbiano aggredito la vulcanite in misura maggiore o minore in funzione della permeabilità per porosità di quest'ultima. Tale azione avrebbe provocato, quindi, l'asportazione di parte degli elementi alcalini ed alcalino-terrosi. Si sarebbero create in tal modo le condizioni per la genesi dei minerali del caolino; la presenza contemporanea della caolinite (dal tipo *pM* al tipo *T*) e della dickite indicherebbero poi che anche durante la formazione dei minerali «acidi» si è avuta una qualche variazione delle condizioni ambientali o microambientali. In recenti lavori FERLA et al. (1975) e AMICARELLI et al. (1977), in seguito al rinvenimento di dickite fra i materiali argillosi sedimentari di origine marina, hanno discusso e brevemente sintetizzato le condizioni di formazione di questo minerale. Anche BRINDLEY et al. (1978) recentemente ha messo in evidenza le condizioni per la formazione della dickite, a seguito del suo rinvenimento fra i depositi della Jamaica.

I fluidi in una fase successiva si sarebbero modificati nella loro composizione chimica o per variazione chimica degli apporti o per arricchimento in ioni derivanti dalla precedente fase di alterazione.

Il prodotto di alterazione che si è venuto a formare in questa seconda fase, sempre a spese delle rocce non ancora alterate, è un minerale a struttura essenzialmente micacea; si tratta di una illite, che per la scarsità di ioni K^+ presenta pacchetti che hanno la possibilità di espandere.

In relazione alla maggiore o minore quantità di cationi (K^+ , Na^+ , Ca^{++} etc.) presenti, il minerale formatosi è o una illite aperta o un minerale a strati misti del tipo illite-montmorillonite da irregolare a regolare; come termine estremo per un'ulteriore diminuzione relativa di elementi alcalino-alcalino terrosi si giungerebbe ad un minerale smectitico puro.

I due minerali, illite aperta e I-MO, sono quindi strettamente relazionati fra loro; cosa questa che risulta con evidenza dallo studio dei campioni. Infatti dove prevale un termine, l'altro risulta o assente ovvero in tracce e viceversa.

D'altra parte l'intima associazione di minerali «acidi» e di minerali «basici» può anche essere influenzata in modo determinante dal differente grado di porosità delle vulcaniti, specie se l'entità dei flussi di alterazione è modesta.

Nelle zone dove la porosità è più elevata i fluidi di alterazione hanno potuto agire più ampiamente e provocare, se erano con pH acido, una facile asportazione degli elementi alcalini ed alcalino-terrosi.

Quando i fluidi sono particolarmente aggressivi, in condizioni di facile drenaggio, si può ammettere anche la formazione di fenomeni di silicizzazione.

Nelle zone dove, invece, la porosità è bassa o molto bassa, l'azione dei fluidi, venendo così ostacolata, è stata più lenta.

I fluidi stessi si sono arricchiti di parte dei cationi appartenenti alle stesse vulcaniti, variando quindi il loro chimismo e cambiando il loro pH da decisamente acido a tendenzialmente neutro.

Sono queste le condizioni per la formazione di minerali quali illite aperta ed il minerale a strati misti I-MO.

Dallo studio dei campioni si è accertato che nel rilievo di M. Sughereto mancano del tutto ubicazioni preferenziali dei minerali neoformati.

Ciò sta ad indicare che fluidi hanno incontrato, in tutto il rilievo, una resistenza omogenea almeno iniziale alla loro azione permeante senza che si venissero a formare possibili « zonature » su scala macroscopica e senza voler escluderne alcune possibili su scala microscopica.

I recenti studi di FIELD e LOMBARDI (1972) e LOMBARDI e SHEPPARD (1975) hanno dimostrato che la temperatura di formazione dei minerali del caolino, in quest'area, deve essere stata intorno agli 80° C.

Questo dato permette di acquisire che i fluidi di alterazione agivano in condizioni di termalità alquanto bassa e quindi di energia limitata.

È interessante poi considerare la presenza dei solfati, alunite e jarosite, sebbene in modeste entità o in tracce solamente.

Essi dimostrano indubbiamente che nel giacimento, si erano venute a determinare condizioni ambientali di tipo supergenico (FIELD e LOMBARDI, l.c.) e che nei fluidi dovevano essere presenti ioni S^{--} che hanno avuto la possibilità di reagire con alcuni ioni asportati dalle vulcaniti. La jarosite, in particolare, testimonia soprattutto la mobilitazione di ioni ferro asportati, provenienti dalla distruzione dei minerali femici.

BROWN (1971) studiando il campo di stabilità dei minerali jarosite-goethite, ha accertato che la presenza della jarosite sia condizionata da un pH ambientale decisamente basso (< 3). Se le condizioni portano ad un aumento del pH la jarosite tende ad alterarsi in goethite. Il persistere della jarosite fuori di tali condizioni può essere attribuita solo con il persistere di condizioni di aridità ambientale o di « lentezza » nella reazione jarosite-goethite.

In questo panorama va anche inserita la presenza di zone dove vi è stata l'impregnazione del solfuro di ferro (marcasite) nell'ambito delle zone caolinizzate ⁽⁶⁾.

Le venute dei fluidi ricchi in idrogeno solforato hanno mobilitato il ferro asportato dai minerali femici della vulcanite.

In particolare tale processo si è sviluppato secondo un allineamento che attraversa il rilievo di M. Sughereto; in esso si riscontrano masse impregnate di mar-

(6) La presenza del solfuro di ferro ha condizionato considerevolmente il processo estrattivo del caolino di M. Sughereto.

casite, che hanno interessato la zona della vecchia coltivazione e la parte Nord della nuova coltivazione.

Anche per la formazione della marcasite si deve ritenere che le temperature siano state relativamente basse.

Accanto a questi minerali, il quarzo viene interpretato come residuale, dato che come di neoformazione, nella zona studiata, non si è rinvenuto con sicurezza.

La sostanza amorfa mentre molte volte non è meglio definibile mineralogicamente, in altre è stata riconosciuta al microscopio elettronico (TEM) come sostanza allofanica, talvolta anche molto abbondante. In entrambi i casi si ha la testimonianza di come nel corso del processo di alterazione, ad un intenso attacco chimico, non abbia fatto seguito una totale cristallizzazione. D'altra parte non si può escludere che anche attualmente siano presenti dei processi di modificazione.

Per quanto riguarda i materiali appartenenti al basamento sedimentario e rientranti nell'area di M. Sughereto, lo studio eseguito ha permesso di accertare che anch'essi sono stati interessati dalle azioni dei fluidi.

La loro alterazione ha portato alla formazione degli stessi minerali formati nell'alterazione della vulcanite, anche se in rapporti reciproci alquanto vari. Il dato più significativo che appare dall'esame di questi prodotti è che, nei materiali inglobati nella vulcanite, si è avuta la completa scomparsa dei carbonati.

In particolare il « livello argilloso superiore (M_s) » ha risentito in modo considerevole delle azioni aggressive, visto che è costituito nella sua componente cristallina quasi esclusivamente di quarzo.

Rispetto alla composizione originaria dei minerali del basamento si deve segnalare la scomparsa totale dei termini cloritici e dei puri termini smectitici e la modificazione della illite che da « micacea » passa ad « illite aperta ». Mentre la scomparsa della clorite non desta meraviglia dato che è noto da tempo come questo minerale sia distrutto se attaccato da soluzioni acide (BRINDLEY et al., 1951; MARTIN VIVALDI et al., 1962), la scomparsa della smectite è di più difficile interpretazione: è comunque verosimile che le soluzioni circolanti arricchite di ioni possono aver introdotto alcuni di questi fra i pacchetti, determinando così la trasformazione della struttura in illite aperta o in I-MO.

Questo processo è in accordo ed in un certo senso complementare con quello dove l'illite con l'asportazione di parte dei cationi interlamellari si è trasformata in un termine aperto.

Per completare il panorama si deve segnalare che mentre nel materiale originario del basamento è presente fra i minerali del caolino solo la caolinite, nel corrispondente prodotto di alterazione si è riscontrata anche la dickite, ad ulteriore conferma dell'azione di fluidi termali sul minerale caolinitico (FERLA et al., 1975).

In conclusione il caolino di M. Sughereto deve la sua origine alle azioni di fluidi termali che hanno raggiunto la superficie attraverso fratture, faglie, incrocio di faglie, fluidi che hanno agito sia nelle vulcaniti acide appartenenti al gruppo vulcanico dei Monti Ceriti che sul basamento sedimentario marino.

Le attuali zone di estrazione del caolino si sono sviluppate esclusivamente

nell'area della vulcanite alterata, perchè su questa si è completata come già visto, maggiormente, la caolinizzazione a seguito della più favorevole litologia delle rocce originarie.

Il processo di alterazione ha portato alla completa distruzione dei feldspati, dei minerali femici e della massa di fondo etc..

Si è venuto a formare perciò un caolino di tipo « residuale-in situ » e rientrante — se si considera la classificazione di KUZVART (1977) — solamente fra gli idrotermali-solfatarici.

I minerali di neoformazione sono essenzialmente caolinite e/o dickite, illite aperta, il minerale a strati misti I-MO e solfati, alunite e jarosite, questi ultimi solamente in tracce.

Per essi non si è constatato un significativo andamento della distribuzione nell'ambito della zona alterata, ma si è visto piuttosto un'intima associazione delle diverse fasi mineralogiche, a conseguenza delle condizioni microambientali che si sono venute a determinare.

Ringraziamenti. — Gli Autori ringraziano il prof. U. VENTRIGLIA per i consigli forniti durante tutta l'esecuzione del lavoro, il prof. F. VENIALE per la lettura critica del manoscritto ed il prof. G. LOMBARDI per le utili discussioni. Sono anche grati al prof. R. FUNICIELLO per l'esecuzione ed interpretazione di alcune micrografie al S.E.M. come pure al dr. J. GALVAN per alcune fotografie al T.E.M..

BIBLIOGRAFIA

- AMICARELLI V., BALENZANO F., DELL'ANNA L., MELIDORO G., PETRELLA M. (1977) - *Dickite nelle argille varicolori dell'Italia Meridionale*. Geol. Appl. e Idrogeol., Bari, 12, p. II, 353-368.
- BALDI P., CIVITELLI G., FUNICIELLO R., LOMBARDI G., PAROTTO M., SERVA L. (1977) - *Study of the stratigraphy and mineralization of the deep welk in Cesano geothermal field*. Proc. Int. Cong. on Thermal Waters, Geothermal Energy and Volcanism of the Mediterranean Area, Atene, 1, 71-86.
- BEUTELSPACHER H., VAN DER MAREL H. W. (1968) - *Atlas of electron microscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1-334.
- BRINDLEY G. W., PORTER A. R. D. (1978) - *Occurrence of dickite in Jamaica*. Am. Mineral., Washington D.C., 554-562.
- BRINDLEY G. W., YOULL R. F. (1951) - *A chemical determination of « tetrahedral » and « octahedral » aluminium ions in a silicate*. Acta Cryst., Vojens, Denmark, 4, 495-496.
- BROWN J. B. (1971) - *Jarosite-goethite stabilities at 25° C, 1 ATM*. Mineral. Deposita, Berlin, 6, 245-252.
- BUCCA L. (1886) - *Contribuzione allo studio petrografico dell'Agro Sabatino e Cerite (Provincia Romana)*. Boll. R. Com. Geol. d'It., Roma, 17, 211-223.
- CORDERA G. (1973) - *La roccia caolinica del Sasso (Cerveteri - Roma)*. Rapporto preliminare della Soc. Naz. del Caolino, Milano, pp. 1-7.
- DE CARLI F. (1939) - *I giacimenti di caolino di Santa Severa*. L'Ind. Min. It. ed Oltremare, Faenza, 13, 373-387.

- DIMANCHE F., RASSEL A., TARTE P., THOREZ J. (1974) - *The kaolins: mineralogy, deposits, uses*. Minerals Science and Engineering, Johannesburg, South Africa, 6, 184-205.
- DOUILLET P., NICOLAS J. (1969) - *Les minéraux du kaolin-historique. Reflexions concernant les diverses classifications et nomenclatures; proposition d'une nomenclature nouvelle*. Bull. Soc. Fran. Ceram., 83, 87-114.
- EL-KOLALI A. A., KHALIL E. M. A. (1977) - *Costituzione e spettri di assorbimento all'infrarosso della caolinite del Sinai*. Ceramurgia, Faenza, 7, 140-147.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D. (1964) - *The infrared spectra of layer silicates*. Spectrochim. Acta, London, 20, 1149-1173.
- FARMER V. C., RUSSEL J. D. (1966) - *Effects of particles size and structure on the vibrational frequencies of layer silicates*. Spectrochim. Acta, London, 22, 389-398.
- FARMER V. C. (1974) - *The infrared spectra of minerals*. Mineralogical Society, London, pp. 1-539.
- FAZZINI P., GELMINI R., MANTOVANI M. P., PELLEGRINI M. (1972) - *Geologia dei Monti della Tolfa (Lazio settentrionale; province di Viterbo e Roma)*. Mem. Soc. Geol. It., Pisa, 11, 65-144.
- FERLA P., ALAIMO R. (1975) - *Dickite nelle argille variegiate di Caltavuturo-Scillato (Madonie - Sicilia)*. Mineral. et Petrogr. Acta, Bologna, 20, 117-127.
- FIELD C. W., LOMBARDI G. (1972) - *Sulfur isotopic evidence for the Supergene Origin of Alunite Deposits; Tolfa District, Italy*. Mineral. Deposita, 7, 113-125.
- FRIPIAT J. J. (1960) - *Application de la spectroscopie infra-rouge à l'étude des minéraux argileux*. Bull. Gr. Fr. Argiles, Strasbourg, 12, 25-41.
- GALAN HUERTOS E., ESPINOSA DE LOS MONTEROS J. (1974) - *El caolin en España*. Soc. Esp. Ceram. y Vid., Madrid, pp. 1-230.
- GALAN HUERTOS E., MATTIAS P., GALVAN J. (1977) - *Correlación entre cristalinidad tamaño, genesis y edad de algunas caolinitas españolas*. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid, pp. 1-8.
- GALAN HUERTOS E., LA IGLESIA A. (1977) - *A discussion about kaolin genesis and synthesis*. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid, pp. 1-16.
- KELLER W. D. (1977) - *Scan electron micrographs of kaolins collected from diverse environments or origin. V. Kaolins collected in Australia and Japan on Field of the Sixth and Seventh Clay Conference*. Clays and Clay Miner., Houston, 25, 347-364.
- KELLER W. D., HAENNI R. P. (1978) - *Effects of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites*. Clays and Clay Miner., Houston, 26, 384-396.
- KELLER W. D., GALAN E., MATTIAS P. (1977) - *Scan electron micrographs of Clays from field trip localities of the 8th Int. Kaolin Symposium, Spain and Italy, 1977*. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid, pp. 1-10.
- KERR P. F., KULP J. L. (1948) - *Multiple D.T.A.*. Am. Min., Washington D.C., 33, 387-419.
- KUZVART M. (1977) - *Aspect of kaolin genesis*. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid, pp. 1-12.
- LOMBARDI G. (1967) - *Ricerche su rocce alunitiche del settore Tolfa-Allumiere (Lazio)*. Period. Mineral., Roma, 36, 399-462.
- LOMBARDI G., SHEPPARD S. M. F. (1975) - *Petrographic and isotopic studies of the altered acid volcanics of the Tolfa-Cerite area, Italy: the genesis of the Clays*. Clay Minerals, Oxford, 12, 147-162.
- LOMBARDI G., MATTIAS P., URAS I. (1977) - *Guidebook for the excursions in Italy*. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid-Rome. Roma, pp. 1-48.
- LOMBARDI G. (1977) - *Alunite in Italy. Occurrence and genesis*. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid, pp. 1-19.
- LOMBARDI G., MATTIAS P. (1979) - *Petrologia e mineralogia delle mineralizzazioni a caolino ed alunite del Lazio (Italia)*. Geologica Romana, Roma (in stampa).
- LOUGHNAN F. C. (1969) - *Chemical weathering of the silicate minerals*. Ed. Elsevier, New York, pp. 1-154.
- MACKENZIE R. C. E. (1970) - *Differential thermal analysis*. Ed. Academic Press, London-New York, vol. I, pp. 1-775; vol. II, pp. 1-608.
- MAREL VAN DER H. W., KROHMER P. (1969) - *O-H stretching vibrations in kaolinite and related minerals*. Contr. Mineral. and Petrol., Berlin-New York, 22, 73-82.

- MAREL VAN DER H. W., BEUTELSPACHER H. (1976) - *Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures*. Elsevier Sc. Publ. Comp., Amsterdam-Oxford-New York, pp. 1-396.
- MARTIN VIVALDI J. L., POZZUOLI A., MATTIAS P., GALAN HUERTOS E. (1972) - *The swelling of clay minerals* - I. *Interaction with DMSO and NMFA*. Preprint of 6th Int. Clay Conference, Madrid, pp. 455-468.
- MARTIN VIVALDI J. L., RODRIGUEZ GALLEG0 M. (1961) - *Some problems in the identification of clay minerals* - I. *Interaction with DMSO and NMFA*. Preprint of 6th Int. Clay Min. Bull., Oxford, 4, 288-292.
- MATTIAS P. (1977) - *Kaolin in Italy. Deposits and genesis*. Proc. 8th Int. Kaolin Symp. and Meeting on Alunite, Madrid, pp. 1-24.
- MATTIAS P. (1978) - *Il caolino in Italia - Depositi e genesi*. Atti II C.E.R.P. in Ceramica Informazione, Faenza, 146, 469-500.
- MATTIAS P., VENTRIGLIA U. (1970) - *La regione vulcanica dei Monti Sabatini e Cimini*. Mem. Soc. Geol. It., Roma, 9, 331-384.
- MORETTI R., PERETTI L. (1938) - *Il caolino di Furbara*. L'Ind. Min. It. ed Oltremare, Faenza, 12, 405-406.
- NEGRETTI G. C., MORBIDELLI L. (1963) - *Studio geopetrografico del complesso vulcanico tolfaiano-cerite (Lazio)* - III. *Le manifestazioni vulcaniche acide del settore cerite*. Quaderni del C.N.R., Roma, 3, 1-91.
- NOBLE F. R. (1971) - *A study of disorder in kaolinite*. Clay Minerals, Oxford, 9, 71-81.
- OINUMA K., KODAMA H. (1965) - *Identification of kaolin minerals in clays by infrared adsorption spectra*. Adv. Clay Sci., 5, 161-168.
- OINUMA K., KODAMA H. (1967) - *Use of infrared adsorption spectra for identification of clay minerals in sediments*. Journ. Toyo University, General Education, Tokyo, 7, 1-23.
- OINUMA K., HAYASHI H. (1968) - *Infrared spectra of clay minerals*. Journ. Toyo University, General Education, Tokyo, 9, 57-98.
- PARKER T. W. (1969) - *A classification of kaolinites by infrared spectroscopy*. Clay Minerals, Oxford, 8, 135-141.
- POZZUOLI A., MATTIAS P., GALAN HUERTOS E. (1972) - *Mineralogia di sedimenti abruzzesi* - I. *Relazione fra depositi « argillosi » miocenici e « quaternari »*. Period. Mineral., Roma, 41, 611-655.
- SABELLA A. (1954) - *Le risorse minerarie del Lazio*. Pubbl. Camera di Commercio Industria ed Agricoltura, Roma, pp. 1-240.
- SCHULTZ L. G. (1964) - *Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale*. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, Washington, 391-C, 1-31.
- SERRATOSA J. M., HIDALGO A., VINAS J. M. (1963) - *Orientation of OH bands in kaolin minerals*. Proc. Int. Clay Conference, Stockholm, 1, 17-26.
- SMITH J. R., GAY P. (1958) - *The powder pattern and lattice parameters of plagioclase feldspars*. II. Mineral. Mag., Oxford, 31, 744-762.
- SPADEA P. (1971) - *Studio diffrattometrico e determinazione con metodo della fusione di plagioclasti dell'Etna di composizione An_{51-55}* . Period. Mineral., Roma, 40, 377-392.
- THOREZ J. (1976) - *Practical identification of clay minerals*. Ed. Lelotte, Dison (Belgio), pp. 1-90.
- TITTONI T. (1885) - *La regione trachitica dell'agro sabatino e cerite*. Boll. Soc. Geol. It., Roma, 4, 337-376.
- VENIALE F., PALMONARI C. (1974) - *Giacimenti di argille ceramiche in Italia*. Ed. Gruppo Italiano dell'AIPEA, Bologna, pp. 1-310.
- WRIGHT T. L. (1968) - *X-ray and optical study of alkali feldspar*. - II. *An X-ray method for determining the composition and structural state from measurement of 2 θ values for three reflections*. Am. Mineral. Washington D.C., 53, 88-104.