

F. SARTORI (*), R. RIFFALDI (**), R. LEVI-MINZI (***)

STUDIO DI UN PROFILO DI ALTERAZIONE SU GRANITO
(CAMPIGLIA MARITTIMA, TOSCANA):
II. CARATTERISTICHE MINERALOGICHE (****)

Riassunto — Si riportano i risultati dello studio mineralogico di un profilo di alterazione sviluppatosi sul granito di Campiglia Marittima (Toscana). Il profilo ha avuto origine attraverso intensi processi di disgregazione fisica della roccia, accompagnati da una considerevole alterazione chimica dei minerali primari; di questi ultimi solo il quarzo, un plagioclasio albitico e una parte dell'ortose persistono come minerali detritici lungo il profilo. I minerali secondari comprendono: beidellite, minerali a strati misti illite-smectite, illite, meta-halloysite, kaolinite disordinata, vermiculite (più o meno cloritizzata) e piccole quantità di componenti amorfi.

Si ritiene che il profilo si sia formato a spese della roccia granitica, in una zona prossima all'originario contatto plutonite-rocce incassanti, attraverso la successione e la sovrapposizione di tre processi di alterazione: a) alterazione idrotermale; b) alterazione da acque meteoriche acide per H_2SO_4 derivato dall'ossidazione di solfuri; c) alterazione pedogenetica. Si discutono le principali sequenze di alterazione e la relazione fra i loro stadi e i processi sopra segnalati.

Summary — *Study of a weathering profile on granite (Campiglia Marittima, Tuscany): II. Mineralogical characteristics.* The results of the mineralogical investigation of a weathering profile from Campiglia Marittima (Tuscany) granite are reported. The profile originated through strong physical disintegration processes as well as conspicuous chemical weathering of primary minerals, among which quartz, sodic plagioclase and some orthoclase persist throughout the profile. Secondary minerals include: beidellitic smectite, illite-smectite mixed-layers, illite, meta-halloysite, disordered kaolinite, vermiculite (more or less intergraded) and small amounts of amorphous components.

It is believed that the profile originated from the granitic rock, in a zone close to the original contact of the intrusive body with the host rocks, through superimposition of three main alteration processes: a) hydrothermal alteration; b) super-

(*) Istituto di Mineralogia e Petrografia e Istituto di Mineralogia e Geologia dell'Università di Pisa.

(**) Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Catania.

(***) Istituto di Chimica Agraria dell'Università di Pisa.

(****) La ricerca è stata eseguita con il contributo finanziario del M.P.I.

gene weathering by groundwater enriched in H_2SO_4 by sulphides oxidation; c) pedo-genetic weathering. The main alteration sequences and correlations of their stages with the above quoted processes are discussed.

Key words: — weathering profile, granite, Tuscany, mineralogy, genetic processes.

INTRODUZIONE

A completamento della caratterizzazione chimico-fisica del profilo di alterazione sviluppatosi sul granito di Campiglia Marittima (SARTORI et al., 1981) il presente lavoro riporta i dati delle analisi mineralogiche eseguite sia sulla roccia madre che sui materiali costituenti il profilo. Lo studio, che si ricollega a precedenti lavori concernenti le «terre brune» su riolite di S. Vincenzo (SARTORI et al., 1979a e b), intende portare un contributo alla conoscenza dell'evoluzione dei minerali argillosi, lungo profili pedologici derivati da rocce magmatiche acide, nelle condizioni climatiche mediterranee della Toscana marittima; inoltre si propone di indagare la natura e l'estensione di alcuni processi di alterazione pre-pedogenetica, il cui ruolo, spesso assai importante nelle trasformazioni precoci delle rocce magmatiche, è comunemente sottovalutato o del tutto trascurato.

MATERIALI E METODI

I campioni utilizzati sono gli stessi della precedente nota, di cui mantengono l'originaria numerazione.

Lo studio mineralogico, condotto principalmente utilizzando le metodologie dell'analisi in diffrazione X, è stato effettuato sia sui campioni globali che sulle frazioni argillose, separate con le modalità già descritte (SARTORI et al., 1981). Sono stati registrati: a) diffattogrammi generali, su polveri disordinate, sia dei campioni globali sia delle frazioni argillose; b) diffattogrammi di preparati orientati delle frazioni argillose, sia naturali che saturate con K^+ , eseguiti prima e dopo riscaldamento a $300^\circ C$ e a $550^\circ C$ per tre ore; c) diffattogrammi di preparati orientati di argille saturate con Mg^{++} e glicerolate.

I preparati orientati sono stati ottenuti per rapida aspirazione di una sospensione acquosa di argilla attraverso un setto poroso di materiale ceramico; tale tecnica, consigliata da SHAW (1972),

evita i fenomeni di segregazione delle particelle più fini, generalmente appartenenti ai minerali espandibili, che portano ad un arricchimento di questi ultimi sulla superficie dei preparati, con conseguente alterazione dei risultati dell'analisi quantitativa ai raggi X (GIBBS, 1965).

La roccia madre (camp. n. 17) è stata studiata sia attraverso l'esame di sezioni sottili al microscopio ottico polarizzante sia attraverso l'esame di diffrattogrammi di polveri disorientate e di polveri orientate; questi ultimi, effettuati su preparati ottenuti con le stesse tecniche e sottoposti agli stessi trattamenti preliminari dei preparati argillosi, hanno lo scopo di consentire uno studio dettagliato dei componenti fillosilicatici del granito di Campiglia Marittima.

Dai dati diffrattometrici e dai dati chimici (SARTORI et al., 1981) si è cercato di giungere a determinare la composizione mineralogica quantitativa sia delle frazioni argillose che dei campioni globali.

E' ben noto che, a tutt'oggi, l'analisi mineralogica quantitativa di suoli e sedimenti, costituiti da miscugli eterogenei e complessi di minerali argillosi, è di estrema difficoltà, anche con l'utilizzazione delle più moderne tecniche ed applicando i più svariati metodi; allo stadio attuale essa consiste, in realtà, in una stima semi-quantitativa, che tuttavia consente accurati confronti fra campioni di una stessa serie. Poiché proprio tali confronti, più che la determinazione di valori quantitativi assoluti, risultano essenziali per la presente ricerca, si sono ugualmente affrontati i laboriosi procedimenti necessari per la valutazione di tale composizione.

Nella Tabella n. 1 vengono confrontati i risultati dell'analisi mineralogica delle frazioni argillose ottenuti mediante diffrattometria X con quelli desumibili da alcuni dati chimici. I primi sono stati ricavati dalla misura, sugli spettri di polveri orientate, saturate con Mg^{+2} e glicerolate, delle dimensioni dei picchi diagnostici dei vari minerali, corrette secondo i fattori di moltiplicazione proposti da SCHULTZ (1964); per lo più è stata misurata l'area dei picchi, ma in qualche caso è stato necessario ricorrere alla misura della loro altezza. I secondi sono stati ricavati sulla base di alcune approssimazioni. La percentuale di illite s.l. è stata calcolata a partire dal contenuto in K_2O del campione (SARTORI et al., 1981), ammettendo che tutto il potassio risultante dall'analisi sia attribuibile a questo fillosilicato e che quest'ultimo abbia un contenuto percentuale medio di K_2O del 7%, come proposto da SCHULTZ (1964).

TAB. 1 - Composizione mineralogica quantitativa delle frazioni argillose; confronto fra i valori ottenuti per diffrazione X (R.X.) e i valori stimati sulla base dei dati chimici (Chim.) (*).

Campione N°	Illite s.l.		Smectite		Vermiculite		Kaolinite s.l.	
	R.X.	Chim.	R.X.	Chim.	R.X.	Chim.	R.X.	Chim.
			% della sostanza secca					
1	43	46	-	-	24	29	33	25
2	51	46	-	-	19	24	30	30
3	47	50	-	-	21	19	32	31
4	59	54	-	-	11	10	30	36
5	63	57	-	-	10	9	27	34
6	63	57	-	-	7	11	30	32
7	63	56	-	-	7	13	30	31
8	64	56	-	-	6	15	30	29
9	66	61	-	-	6	15	28	24
10	70	61	tr.	-	4	17	26	22
11	70	61	2	5	4	10	24	24
12	70	62	4	10	2	5	24	23
13	61	54	17	23	-	-	22	23
14	60	53	24	28	-	-	16	19
15	69	68	20	20	-	-	11	12
16	51	48	34	34	-	-	15	18

tr = tracce; — = assente.

(*) Si è stabilita l'approssimazione che la somma (illite s.l. + smectite + vermiculite + kaolinite s.l.) rappresenti la totalità del campione. Vengono quindi trascurati i componenti amorfi (un apprezzamento dei quali è riportato a parte in tab. 2), mentre i minerali a strati misti vengono incorporati nel gruppo dell'« illite s.l. ».

Vermiculite e smectite sono state calcolate a partire dai valori della capacità di scambio cationico (C.S.C.) delle frazioni argillose (SARTORI et al., 1981), dopo aver dedotto da questi il contributo dell'illite s.l., ammettendo che tale minerale abbia una C.S.C. media di 30 meq/100 gr (BARSHAD, 1965). Per questo calcolo alla smectite è stata attribuita una C.S.C. di 123 meq/100 gr (WEIR e CATT, 1965), mentre alla vermiculite è stato assegnato un valore assai più basso di 154 meq/100 gr, valore proposto da ALEXIADES e JACKSON (1965), in quanto dagli spettri è ben riconoscibile una sua parziale « clorizzazione ». Non è stato ritenuto opportuno, per l'economia del lavoro, procedere alle lunghe e laboriose operazioni di estrazione

degli idrossidi di Fe e di Al dalle zone di interstrato ed alla successiva determinazione della C.S.C. nelle nuove condizioni. Si è quindi assunto, per il nostro minerale, una C.S.C. di 87 meq/100 gr, valore misurato da RICH (1960) su di una vermiculite artificialmente saturata con Al^{+3} ; a questo valore si avvicinano frequentemente anche le C.S.C. misurate da CARSTEADT et al. (1970a e b) sempre su vermiculiti artificialmente « cloritizzate », pur se non mancano, nei lavori di questi ultimi autori, anche valori della proprietà molto più bassi (fino a 20 meq/100 gr per vermiculiti « cloritizzate » in ambiente acido). Nei campioni 11 e 12, dove sono presenti sia vermiculite che smectite, le quantità dei due minerali sono state valutate sempre sulla base dei valori di C.S.C. sopra citati, tenendo presente il rapporto quantitativo fra di essi desumibile dai dati röntgenografici. Il residuo del campione di argilla non attribuito a questo stadio del calcolo è stato assegnato integralmente alla kaolinite s.l., la cui C.S.C. è stata considerata trascurabile.

Come è già stato sottolineato in precedenza, le percentuali così ottenute non hanno la pretesa di rappresentare valori assoluti accurati, ma hanno significato in quanto consentono confronti fra i vari campioni evitando l'uso di locuzioni verbali complicate. D'altronde il generale buon accordo fra le serie di dati ottenuti con i due metodi permette d'affermare il valore delle variazioni osservate. Per la kaolinite s.l. l'accordo fra i dati chimici e quelli diffrattometrici è, in genere, ottimo. Nel caso della vermiculite e della smectite l'accordo è ancora buono nei campioni più superficiali ed in quelli più profondi, mentre lo è molto meno per i campioni degli orizzonti intermedi, all'incirca dal campione 7 al campione 11; in questi casi le percentuali di fasi a 14 Å determinate per via chimica appaiono assai più alte di quelle ottenute per via diffrattometrica. La discrepanza si spiega assai bene osservando che la valutazione per via chimica dei due minerali è basata sul valore della C.S.C. dell'argilla, dopo aver detratto soltanto il contributo del minerale illitico. Se è vero che la C.S.C. della kaolinite può essere considerata trascurabile (5-8 meq/100 gr, secondo BARSHAD (1965)), non altrettanto può dirsi per quella dei componenti amorfi; come è noto tali componenti, non considerati nei calcoli di tab. 1, possono invece possedere C.S.C. assai elevate (WADA, 1977; SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977), anche se da esse difficilmente si può ricavare un valore medio significativo (soprattutto nel caso degli ossidi di Fe), perché assai variabili in funzione di vari fattori quali grado di invecchiamento dei geli colloidali, pH, ecc.. La tabella n. 2, che

TAB. 2 - Contenuto di ossidi amorfi (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2) nelle frazioni argillose (*).

Campione N°	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Tot.
	———— % della sost. secca ————			
1	2.12	0.71	0.55	3.38
2	2.33	0.99	0.34	3.66
3	2.50	0.98	0.41	3.89
4	2.42	0.92	0.28	3.62
5	2.20	0.78	0.48	3.46
6	2.20	0.63	0.41	3.24
7	2.81	0.84	0.41	4.06
8	2.70	0.84	0.54	4.08
9	2.75	0.79	0.41	3.95
10	2.54	0.92	0.55	4.01
11	2.81	0.78	0.54	4.13
12	1.17	0.67	0.55	2.39
13	0.63	0.64	0.69	1.96
14	0.74	0.81	0.85	2.40
15	0.96	0.58	0.63	2.17
16	0.51	0.64	0.42	1.57

(*) Determinazione effettuata tramite dissoluzione chimica selettiva per attacco con ossalato sodico-acido ossalico (Wada e Wada, 1976).

illustra appunto la distribuzione di questi materiali, mostra che proprio nei campioni 7-11 il tenore in componenti amorfi è il più elevato; di conseguenza in corrispondenza di tali campioni più elevato può divenire l'errore conseguente all'assegnazione alle fasi a 14 Å di tutta la C.S.C. restante dopo la detrazione del contributo dell'illite s.l.. E' probabilmente sempre questo il motivo alla base della differenza fra distribuzione della vermiculite « chimica » e distribuzione della vermiculite « diffrattometrica »: la prima mostra infatti una decrescita dal camp. 1 al camp. 6, per poi tornare a risalire fino ai camp. 10 e 11, mentre i diffrattogrammi mostrano inequivocabilmente una diminuzione continua del minerale dal camp. 1 al camp. 12.

Un'altra causa all'origine di tali discrepanze può essere cercata nel minor grado di « cloritizzazione » che la vermiculite degli strati più profondi presenta rispetto a quella più prossima alla superficie; pertanto per essa il valore medio di C.S.C. assunto per il cal-

colo può essere troppo basso rispetto a quello reale, con conseguente derivazione di una percentuale troppo alta di minerale.

Per quanto concerne l'illite s.l. si nota invece che il metodo chimico fornisce quasi sempre dei valori più bassi di quello diffrattometrico, anche se l'andamento generale della distribuzione del minerale risulta esattamente parallelo nelle due serie di dati. Questo fatto è probabilmente da attribuirsi al carattere fortemente interstratificato del minerale da noi semplicemente definito « illite s.l. », che pertanto presumibilmente contiene meno del 7% di K_2O . Conferma questa ipotesi l'osservazione che le discrepanze maggiori si notano proprio in quei campioni (dal 10 al 14) nei cui diffrattogrammi il picco dell'illite appare decisamente più slargato e compaiono anche effetti di diffrazione prossimi a quello a circa 10 Å, ma tuttavia distinti da esso.

Per tutte queste ragioni appare evidente che, nel nostro caso, la valutazione della composizione mineralogica quantitativa dell'argilla più affidabile è quella fornita dai dati diffrattometrici, anche se il confronto fra questi e i dati chimici risulta ugualmente utile come controllo dell'accuratezza dei primi.

Di conseguenza la preparazione del diagramma di fig. 1, che illustra graficamente la distribuzione dei minerali argillosi lungo il profilo, si è basata esclusivamente sui dati diffrattometrici. Inoltre solo su tali dati si è basata anche la valutazione dei componenti fillosilicatici nella composizione mineralogica globale. Tale composizione, riportata in tabella 3, è stata ottenuta applicando la seguente procedura:

a) La percentuale effettiva di argilla di ciascun campione è stata stimata sulla base dei valori di C.S.C. della frazione argillosa e del campione globale (SARTORI et al., 1981); per i motivi illustrati nella nota precedente non sono stati infatti ritenuti verosimili i valori ottenuti dall'analisi granulometrica.

b) I contenuti dei componenti argillosi sono stati calcolati a partire dai dati diffrattometrici di tab. 1, nel caso dei componenti cristallini, dai dati di tab. 2, nel caso di quelli amorfi, sulla base della percentuale di argilla derivata con il metodo illustrato in a).

c) I componenti detritici sono stati calcolati dai dati chimici, dopo sottrazione dall'analisi chimica globale (SARTORI et al., 1981: tab. 3) del contributo della frazione argillosa, a sua volta valutata tenendo presente la sua composizione (SARTORI et al., 1981: tab. 4)

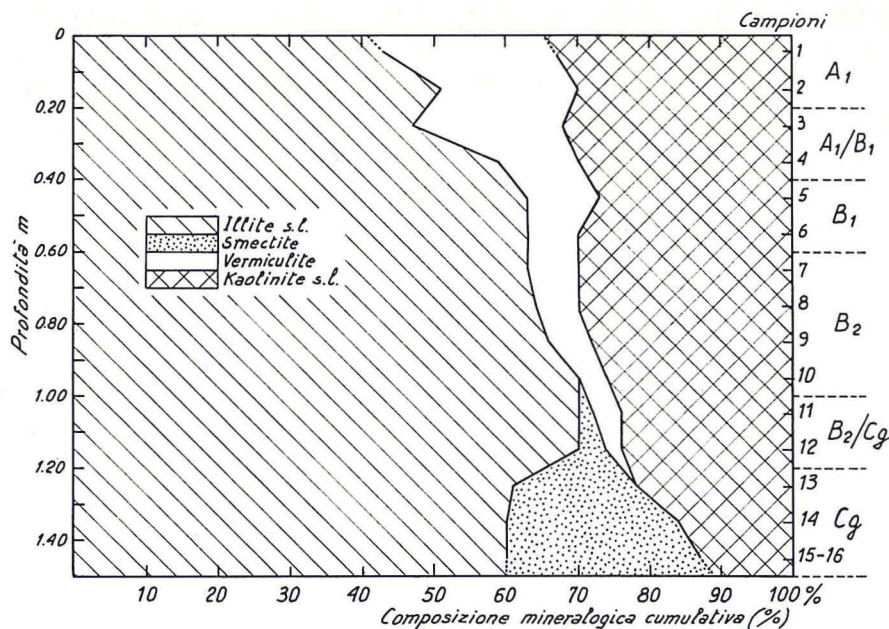


Fig. 1 - Composizione mineralogica delle frazioni argillose cristalline.

e la sua percentuale derivata secondo a). Da tali dati chimici « corretti » si è calcolata la percentuale di ortose sulla base del contenuto di K_2O , ammettendo per tale feldspato la composizione media ($Or_{87}Ab_{13}$) riportata da BARBERI et al. (1967). Dal residuo è stata derivata la percentuale di plagioclasio sulla base del restante contenuto di Na_2O , supponendo che tale minerale abbia la composizione media ($Ab_{73}An_{27}$) dei fenocristalli studiati da BARBERI et al. (1967).

Infine la silice residua è stata assegnata integralmente al quarzo.

Nel caso dei minerali detritici l'applicazione di tale procedura, praticamente paragonabile al calcolo normativo delle rocce ignee, offre, a parer nostro, un buon grado di affidabilità in ragione della buona conoscenza della composizione chimica media di ciascun componente minerale; d'altra parte un'analisi diffrattometrica altrettanto o ancor più accurata, attraverso misurazione integrata dei picchi diagnostici, calcolo dei fattori di assorbimento e relativa correzione ecc. avrebbe richiesto tempi troppo lunghi per l'economia del lavoro.

TAB. 3 - Composizione mineralogica quantitativa dei campioni globali, stimata sulla base dei dati chimici e dei dati diffrattometrici.

Campione N°	Ortose	Plagiocl.	Quarzo	Illite s.l.	Vermic.	Smectite	Kaolinite s.l.	Componenti amorfi	Residuo non attribuito
				% della	sostanza	secca			
1	27	9	40	9	5	-	7	1	3
2	26	9	37	13	5	-	9	1	1
3	23	9	36	13	6	-	9	1	3
4	23	8	37	15	3	-	8	1	6
5	23	9	36	17	3	-	7	1	5
6	24	7	36	17	2	-	8	1	6
7	23	6	33	19	2	-	9	1	7
8	23	6	31	22	2	-	11	1	4
9	23	6	32	21	2	-	9	1	6
10	24	6	31	22	1	tr.	9	1	6
11	26	5	30	22	1	1	8	1	6
12	27	4	29	23	1	2	8	1	7
13	29	-	24	23	-	7	8	1	9
14	27	-	26	23	-	9	6	1	9
15	51	-	21	15	-	5	2	1	6
16	17	-	33	20	-	13	6	1	11
17	43	23	28	Pres.	-	Pres.	-	-	6

— = assente.

Pres = presente, ma non dosato.

tr = tracce.

L'andamento dei picchi dei vari minerali detritici nei diffrattogrammi di polveri globali disordinate è stato comunque controllato qualitativamente a riscontro dei dati ottenuti con la procedura sopra descritta; è stato osservato un buon accordo fra distribuzione delle intensità diffrattometriche e contenuti percentuali dei minerali detritici di tab. 3. Anche la modesta entità del residuo del calcolo non attribuito (in media 6%) depone a favore dell'affidabilità dei dati di tab. 3.

Quanto ai componenti amorfi, il loro contenuto nelle frazioni argillose dei vari campioni (tab. 2) è stato determinato tramite dissoluzione chimica selettiva per attacco con ossalato sodico-acido ossalico (WADA e WADA, 1976). Gli studi metodologici più recenti hanno infatti messo in evidenza che tale attacco risulta il più efficace nella dissoluzione delle forme amorfe di Al, Fe e Si (la fra-

zione associata ad Al nei minerali tipo allofane e imogolite), mentre risulta il meno aggressivo nei confronti delle forme cristalline degli ossidi e idrossidi degli elementi sopra citati nonché dei fillosilicati finemente dispersi (WADA, 1977; SCHWERTMANN, 1979).

RISULTATI E DISCUSSIONE

La roccia madre è stata compiutamente descritta da vari autori (RODOLICO, 1931; RODOLICO, 1945; FERRARA, 1962; BARBERI et al., 1967); il campione da noi analizzato ha una composizione mineralogica del tutto simile, qualitativamente e quantitativamente, a quella della « facies » descritta da BARBERI et al. (1967). Il calcolo di tipo normativo relativo al camp. 17 (tab. 3), anche se evidenzia i soli componenti sialici, fornisce una stima piuttosto accurata di tale composizione: ortose 43%, plagioclasio 23%, quarzo 28%. Il residuo non attribuito, ammontante al 6%, evidentemente raggruppa quei componenti minori rivelati dall'analisi ottica e diffrattometrica: flogopite, titanite, apatite, biotite, ossidi di ferro, illite e smectite.

Sui cristalli di quarzo e di ortose non vi è molto da dire: il quarzo presenta frequentemente minutissime inclusioni liquido-gassose; l'ortose appare sempre assai fresco, senza tracce evidenti di caolinizzazione o di sericitizzazione. I plagioclasii sono tutti vistosamente zonati, con nuclei piuttosto basici (andesina basicalabradorite) e bordi oligoclasici; non mancano però anche orli e vene tardive di un plagioclasio acidissimo, dovuti ai fenomeni di albitizzazione secondaria descritti da FERRARA (1962). I nuclei basici appaiono sempre fortemente alterati; le zone più centrali risultano trasformate in una massa con polarizzazione di aggregato, a indice assai basso e birifrazione anch'essa piuttosto bassa, le parti più esterne (esclusi i bordi oligoclasici e l'albite secondaria, sempre freschi) tendono a trasformarsi in scagliette a birifrazione più elevata, analoga a quella della muscovite. I diffrattogrammi di polveri orientate (fig. 6: camp. 17) rivelano chiaramente che il materiale degli aggregati centrali è costituito da una smectite di tipo beidellitico, mentre le scagliette sono rappresentate da minerali a strati misti illite-smectite.

La mica bianca, che dopo quarzo e feldspato costituisce il componente più abbondante, presenta le caratteristiche ottiche già

descritte da FERRARA (1962) e da BARBERI et al. (1967); si tratta di una flogopite che, secondo FERRARA (1962), deriva dalla trasformazione dell'originaria biotite durante il processo di albitizzazione secondaria. La presenza di questo fillosilicato 2:1 triottaedrico è comprovata dai diffrattogrammi di polvere, che mostrano un riflesso (060) a 1.539 Å, piuttosto intenso e ben distinto dall'adiacente picco del quarzo.

Tra gli accessori prevale la titanite, minerale notevolmente abbondante che giustifica i tenori piuttosto alti di titanio riscontrati nella roccia madre ed ancor più nei materiali di alterazione da essa derivati (SARTORI et al., 1981). Secondo FERRARA (1962) la titanite è in parte di genesi primaria, in parte derivata dal titanio della biotite in seguito al fenomeno dell'albitizzazione. Comunque nemmeno essa appare completamente stabile; molti individui risultano infatti circondati da una fitta granulazione di minuti cristalli scuri che, sulla base delle loro proprietà in luce riflessa, possono essere riferiti ad anatasio. La trasformazione della titanite in anatasio, in graniti e pegmatiti alterati per via idrotermale, è fenomeno ben noto (POUGH, 1934; DEER et al., 1962a; MITCHELL, 1964).

La biotite, estremamente rara, è rappresentata da poche lamelle, talora fresche talora già parzialmente decolorate, incluse in grossi cristalli di quarzo o di ortose; esse costituiscono i pochi individui sfuggiti al processo di trasformazione in flogopite.

L'apatite è un accessorio relativamente poco abbondante. Decisamente rari sono poi gli ossidi di ferro, rappresentati da granuli opachi circondati da ampi aloni di limonite diffusa; per la loro distribuzione e per la loro intima associazione a lamelle di una mica decolorata sembrano rappresentare anch'essi prodotti di trasformazione della biotite.

E' interessante notare l'estrema scarsità di minerali ferriferi nel granito del Campigliese; tale caratteristica, confermata dai dati chimici (SARTORI et al., 1981), è già stata sottolineata dai vari autori che si sono occupati di tale roccia, e in particolare da FERRARA (1962), il quale ha ipotizzato una lisciviazione dell'elemento, contenuto in origine essenzialmente nella biotite, da parte dei fluidi magmatici residui ed una sua migrazione a costituire i minerali dei giacimenti ferriferi e degli skarn dei dintorni della cupola granitica. E' possibile che anche nella zona che attualmente costituisce il profilo di alterazione, la quale in origine era certamente prossima al contatto con le sovrastanti formazioni calcaree, si siano formate

bande a silicati ferro-calciferi analoghe a quelle descritte da FERRARA (1962). Tali concentrazioni locali di minerali contenenti ferro, attualmente completamente scomparsi per alterazione, potrebbero spiegare, almeno in parte, l'anomalo valore del « rapporto di concentrazione » di Fe_2O_3 del profilo rispetto al campione di roccia madre analizzato (SARTORI et al., 1981); questo valore appare veramente troppo alto perché sia attribuibile puramente ad un meccanismo di accumulo residuale attraverso l'alterazione di materiale che contiene solo lo 0.24% di Fe_2O_3 .

Comunque il quadro generale che si ricava dalle osservazioni sopra riportate è quello di una roccia plutonica acida che ha subito notevoli trasformazioni per processi secondari metasomatici o autometamorfici, anche in quelle zone che, a prima vista, appaiono ancora del tutto fresche. In particolare è importante sottolineare la notevole alterazione dei plagioclasti in minerali argillosi già alla profondità di venti metri dal contatto roccia-madre-orizzonte Cg, probabilmente imputabile agli stessi fluidi idrotermali cui si devono i fenomeni di albitizzazione secondaria della parte affiorante della cupola granitica.

Lungo il profilo di alterazione ritroviamo, fra i componenti detritici, gli stessi costituenti della roccia madre. I plagioclasti sono però completamente assenti nell'orizzonte più profondo Cg; ricompaiono poi, in piccole quantità, negli orizzonti superiori e manifestano una certa tendenza all'arricchimento residuale verso l'alto (fig. 2 e tab. 3). I diffrattogrammi rivelano però che si tratta solo degli individui più acidi (oligoclasio-albite), mentre i termini basici sono completamente scomparsi già nel passaggio roccia madre-saprolite.

L'ortose mostra nell'orizzonte Cg una diminuzione molto forte nelle zone profondamente argillificate (camp. 16), ma, al contrario, una concentrazione nelle zone con nuclei sferoidali, ricchi in frazioni detritiche più grossolane (camp. 15); in media, comunque, l'alterazione del minerale in tale livello non è molto avanzata, mentre quella del plagioclasio basico è totale. A partire dall'orizzonte B₂/Cg l'alterazione dell'ortose diventa veramente sensibile e prosegue poi gradualmente nei livelli superiori (fig. 2), al contrario di quanto avviene per il plagioclasio acido superstite, che manifesta un'evidente resistenza all'attacco chimico.

Il quarzo poi è da considerarsi minerale del tutto resistente nelle condizioni di formazione del profilo.

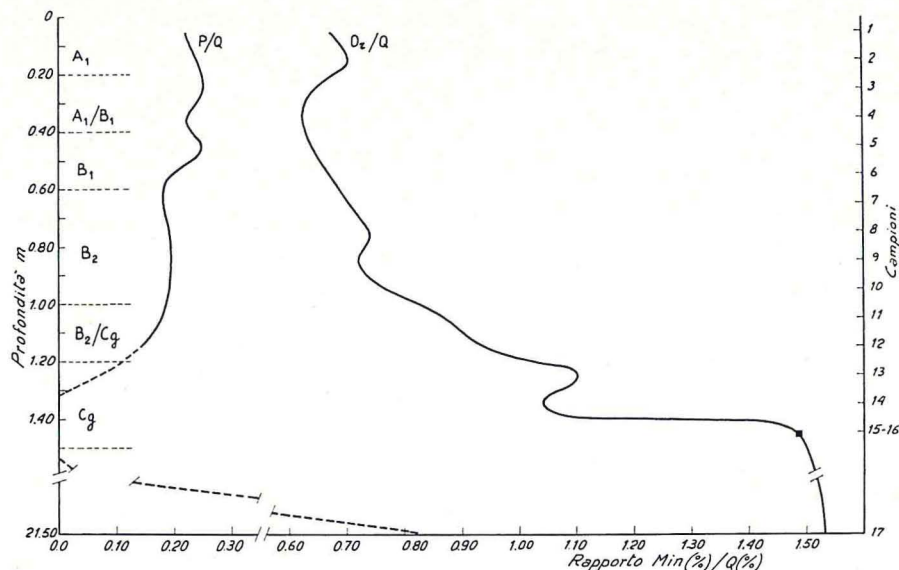


Fig. 2 - Variazione del rapporto fra i contenuti di minerali detritici e i contenuti di quarzo nei campioni globali (Min. = Plagioclase (P), Ortose (Or); Q = Quarzo; ■ = media dei camp. 15 e 16).

Per quanto concerne la flogopite la persistenza di questo minerale lungo il profilo di alterazione sembra da escludersi; nei diffattogrammi di polvere sia dei campioni globali sia delle frazioni argillose i picchi relativi ai minerali micacei appaiono sempre riferibili a termini illitici « sensu latu », più o meno interstratificati con strati espandibili. Queste illiti s.l. risultano costituite prevalentemente da termini diottaedrici, ma comprendono anche piccole quantità di termini triottaedrici, i quali presentano un riflesso (060) molto diffuso e debole in confronto a quello della flogopite normale del campione 17. Da quanto è noto in letteratura è logico quindi ipotizzare una trasformazione delle mica magnesiaca in quel tipo di mica triottaedrica degradata che viene spesso inclusa nel gruppo dei minerali illitici « sensu latu » (WALKER, 1950; WEISS et al., 1956). D'altra parte la trasformazione diretta della flogopite in vermiculite, pure segnalata come assai frequente (DEER et al., 1962b), è in questo caso da escludersi per l'assenza di quest'ultimo minerale nell'orizzonte più profondo Cg.

I componenti accessori già nella roccia madre sono presenti

in quantità troppo piccole per poter essere evidenziati diffrattometricamente; risulta quindi impossibile, con le metodologie adottate, rilevare la loro evoluzione e le loro trasformazioni lungo il profilo. E' tuttavia plausibile ammettere, sulla base dei dati chimici (SARTORI et al., 1981), una discreta solubilizzazione dell'apatite. La ripartizione del fosforo fra argilla e frazioni detritiche più grossolane, sulla base del contenuto in P_2O_5 della prima frazione e della sua percentuale (valutata con il metodo già descritto a proposito della tabella 3), porta infatti a contenuti praticamente uguali nelle due categorie granulometriche. Poiché in ambiente acido l'apatite è notevolmente solubile (KORITNIG, 1978), non è ipotizzabile, nei nostri campioni, una lunga persistenza di cristalli di questo minerale nelle frazioni con granulometria inferiore ai 2μ ; si è quindi condotti ad ammettere necessariamente una discreta solubilizzazione del fosfato di calcio, con conseguente adsorbimento del fosforo da parte del complesso argilloso, in particolare da parte degli ossidi amorfi di alluminio e di ferro (SARTORI et al., 1981).

La titanite, che già nel campione di roccia madre mostra una tendenza alla trasformazione in granuli minuti di un minerale da noi attribuito ad anatasio, continua verosimilmente tale processo anche in condizioni di alterazione meteorica. E' noto infatti che la titanite non è minerale caratterizzato da elevata resistenza alla alterazione chimica; nell'ordine di persistenza dei minerali detritici formulato da PETTIJOHN (1975) il minerale è posto appena prima dell'olivina, dei pirosseni ed anfiboli femici e di sillimanite e zoisite, e quindi viene considerato come potenzialmente instabile. L'anatasio viene invece considerato come il più stabile dei minerali della scala, anzi come una specie mineralogica che addirittura si forma negli ambienti di alterazione. La ripartizione del TiO_2 fra complesso argilloso e frazioni detritiche più grossolane, effettuato con lo stesso metodo seguito per il P_2O_5 , convalida l'ipotesi di una forte alterazione della titanite. I dati riportati nella nota precedente (SARTORI et al., 1981) mostrano anche che negli strati più superficiali A_1 e A_1/B_1 , dove più abbondante è la sostanza organica, una piccola frazione del titanio liberato dall'alterazione della titanite non subisce un'immediata precipitazione come ossido insolubile, ma viene invece complessata da parte degli acidi organici; questa frazione è all'origine della modesta mobilitazione dell'elemento dai livelli più alti verso l'orizzonte B_1 .

La mineralogia del complesso di alterazione è, per lo più, lar-

gamente dominata dall'illite s.l. (tab. 1). Sotto questa denominazione abbiamo raggruppato tutti i minerali di tipo micaceo, a granulometria inferiore ai 2μ , caratterizzati dalla presenza di un picco in prossimità dei 10 \AA nei diffrattogrammi di polvere. Questa definizione piuttosto estensiva abbraccia minerali con caratteristiche abbastanza diverse e, soprattutto, con gradi di interstratificazione con minerali espandibili assai variabili da un orizzonte all'altro del profilo.

Nella roccia madre la mica è rappresentata, oltre che dalla flogopite, da piccole quantità di un minerale fortemente interstratificato con strati smectitici, caratterizzato da un picco a circa 11 \AA nei campioni naturali (fig. 6: camp. 17); questo minerale è evidentemente identificabile con uno dei prodotti di alterazione dei plagioclasti evidenziati dall'analisi ottica.

Negli spettri delle argille appartenenti all'orizzonte Cg, particolarmente nella parte inferiore di esso, l'illite s.l. presenta picchi estremamente slargati, indici di una cristallinità molto bassa: nel camp. 14 naturale il picco (001) del minerale è quasi completamente fuso con la grande diffrazione (001) della smectite (fig. 6). Nei campioni superiori dello stesso orizzonte si osserva la tendenza ad un progressivo e sensibile aumento del grado di « cristallinità », che prosegue anche nell'orizzonte B₂/Cg. Tale parametro si mantiene quindi all'incirca costante negli orizzonti B₂ e B₁ (fig. 5), per tornare poi a diminuire nuovamente negli orizzonti più superficiali A₁/B₁ e A₁ (fig. 4).

Paralelo all'andamento del grado di « cristallinità » del minerale è l'andamento del suo grado di interstratificazione con strati espandibili.

La sua distribuzione lungo il profilo di alterazione presenta una partenza da quantitativi assai rilevanti già nell'orizzonte Cg (mediamente intorno al 60%), una concentrazione massima nell'orizzonte B₂/Cg e nella parte inferiore dell'orizzonte B₂ e quindi una diminuzione lenta verso l'alto, la quale si fa però decisamente più sensibile nei due orizzonti più superficiali (tab. 1 e fig. 1).

Un minerale del gruppo della kaolinite s.l. rappresenta il secondo minerale, in ordine decrescente di abbondanza, della frazione argillosa dei livelli sovrastanti l'orizzonte Cg, cioè lungo la maggior parte del profilo. Del tutto assente nella roccia madre, appare in discrete quantità già nei campioni più profondi, per mostrare quindi un netto e continuo aumento verso l'alto (tab. 1 e fig. 1).

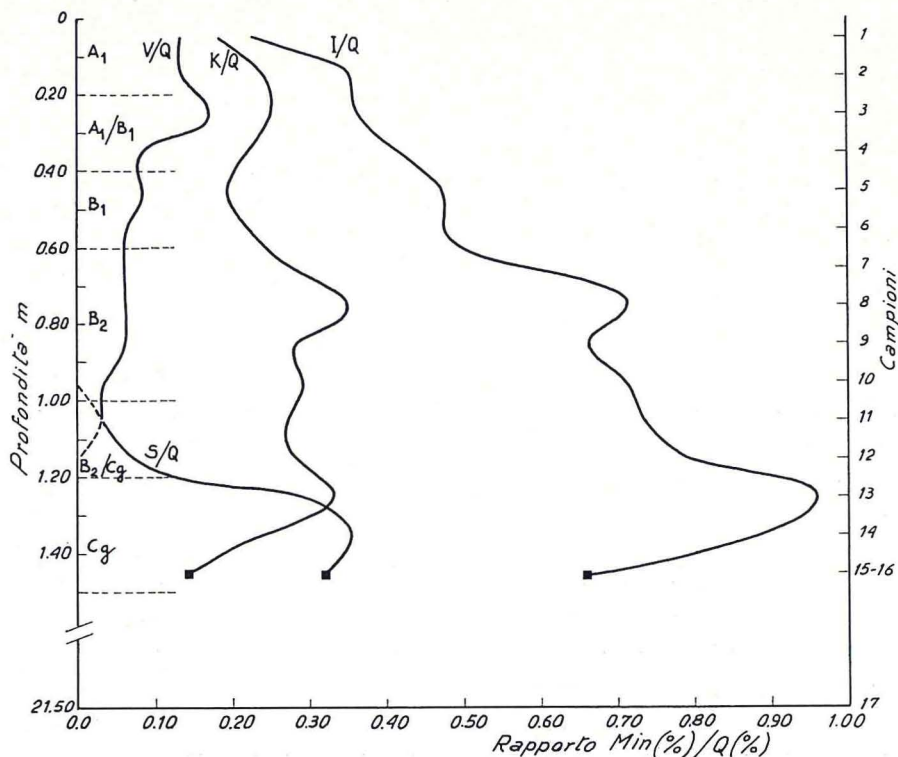


Fig. 3 - Variazione del rapporto fra i contenuti di minerali secondari e i contenuti di quarzo nei campioni globali (Min. = Illite s.l. (I), Kaolinite s.l. (K), Vermiculite (V), Smectite (S); Q = Quarzo; ■ = media dei camp. 15 e 16).

Negli orizzonti Cg e B₂/Cg il minerale è costituito essenzialmente da meta-halloysite; il picco (001) estremamente ampio, fortemente asimmetrico verso gli angoli bassi, non modificato dal trattamento con glicerolo e sostanzialmente neppure dal riscaldamento a 300°C (fig. 6: camp. 14) è infatti tipico di questo fillosilicato 1:1, quando esso è rappresentato da individui in vari stadi di idratazione o da individui con varie interstratificazioni fra strati idratati e strati disidratati (MAC EWAN e WILSON, 1980). Solo un riscaldamento prolungato fra i 300°C e i 400°C porta alla disidratazione completa del minerale e alla riduzione di tutto il picco (001) a 7.1-7.2 Å, senza più « code » verso gli angoli bassi, mentre il riscaldamento a 550°C porta al collasso completo della struttura; questo comportamento è in buon accordo con quanto previsto da SWINDALE (1975) ap-

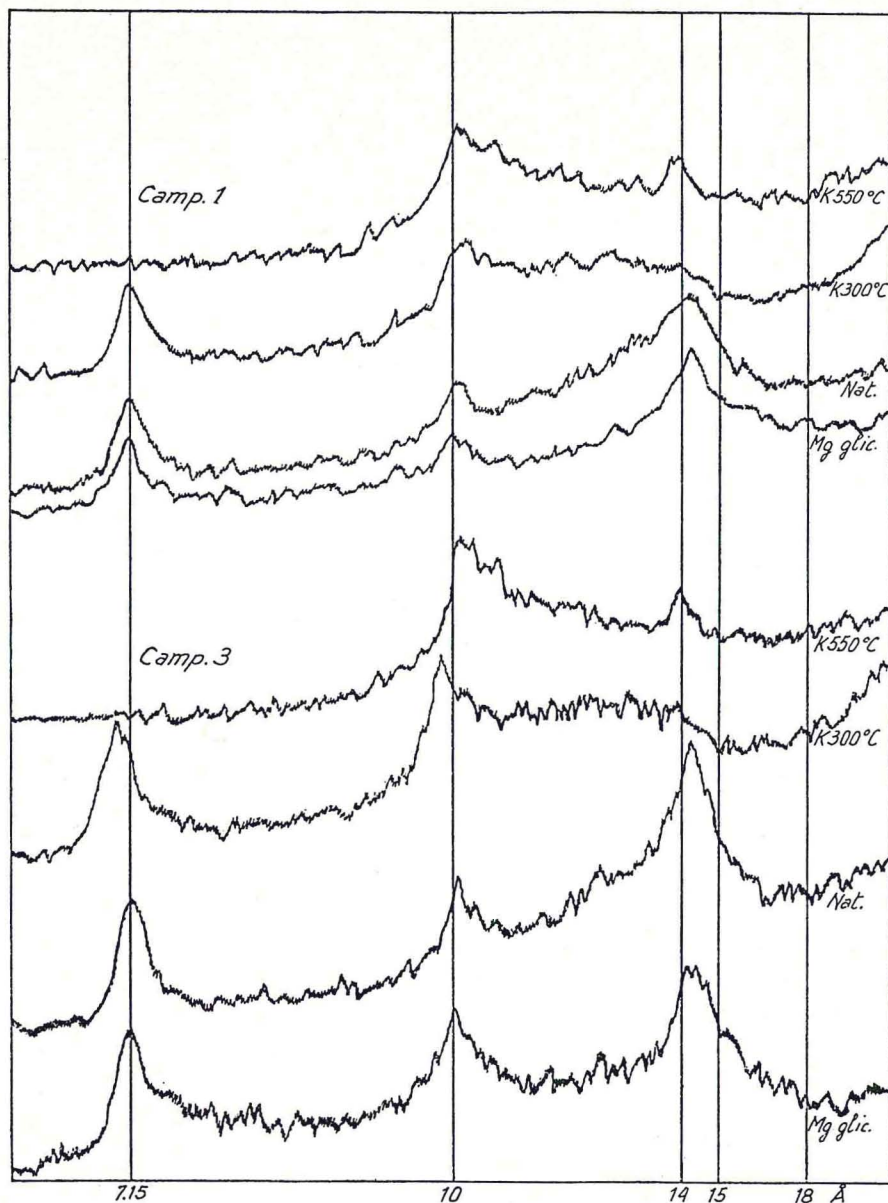


Fig. 4 - Diffattogrammi X delle frazioni argillose dei campioni 1 e 3 (preparati orientati; radiazione: Cu K α ; fondo scala: 400 cp/sec).

punto per la halloysite disidratata. Nei campioni degli orizzonti superiori, a partire dall'orizzonte B₂, gli spettri di diffrazione del

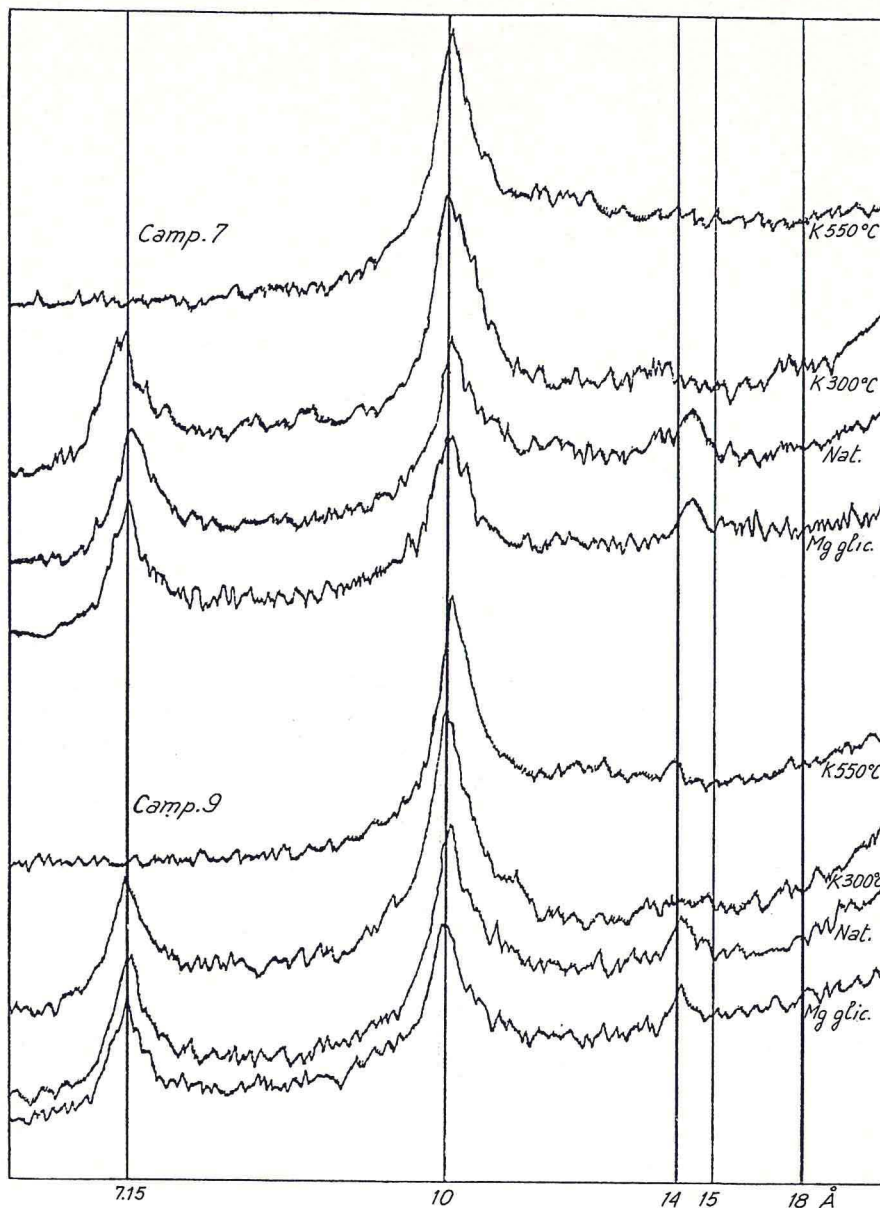


Fig. 5 - Diffattogrammi X delle frazioni argillose dei campioni 7 e 9 (preparati orientati; radiazione: Cu K α ; fondo scala 400 cp/sec).

minerale mostrano picchi basali molto più netti o almeno senza forti asimmetrie (fig. 5), ed un andamento generale dei riflessi (hk) che

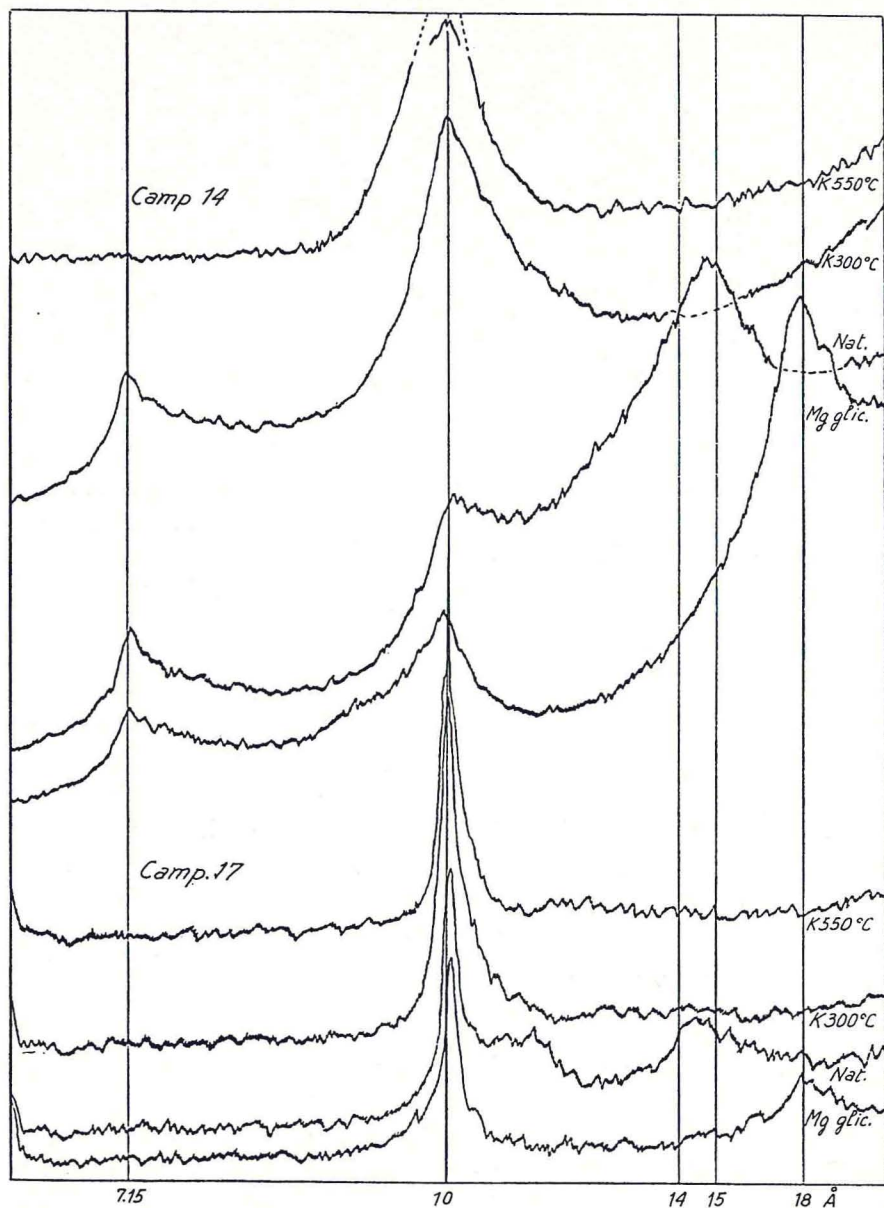


Fig. 6 - Diffattogrammi X del campione 14 (fraz. argillosa, prep. orientato; radiazione: Cu K α ; fondo scala: 1000 cp/sec) e del campione 17 (prep. orientato; radiazione Cu K α ; fondo scala: 400 cp/sec).

indicano un'evidente evoluzione del minerale verso una kaolinite disordinata. Tale trasformazione, che dovrebbe realizzarsi attra-

verso una completa disidratazione naturale, è comunemente ritenuta la normale evoluzione dell'hallowysite nei processi di alterazione di lunga durata (DIXON, 1977).

Un minerale del gruppo delle smectiti è presente già nella roccia madre (fig. 6: camp. 17) ed appare quindi nell'orizzonte Cg come il secondo componente, per abbondanza, del complesso argilloso (fig. 6: camp. 14); mostra poi una decrescita estremamente rapida nell'ambito dell'orizzonte di transizione B₂/Cg, dove è rappresentato da quantità molto basse, ed è quindi completamente assente in tutto il resto del profilo (tab. 1 e fig. 1). L'andamento generale dei riflessi (00l) e delle bande (hk), ma soprattutto il comportamento del minerale al trattamento di GREENE-KELLY (1953), permettono di collocare la smectite del profilo in esame fra quelle caratterizzate da carica ad origine tetraedrica; inoltre la composizione chimica del campione 16 (fraz. argillosa), dove il minerale in questione è particolarmente abbondante, composizione nella quale compaiono quantità molto esigue di magnesio e tenori relativamente bassi di ferro, consente di identificare meglio il minerale espandibile con un termine beidellitico.

La vermiculite è un componente che compare, in piccole quantità, già nell'orizzonte B₂/Cg, raggiunge in media il 6% nell'orizzonte B₂ e cresce quindi rapidamente sino in superficie dove rappresenta il 24% della frazione argillosa (tab. 1 e fig. 1). Mostra caratteristiche variabili con continuità lungo il profilo; si presenta come vermiculite normale negli strati più profondi (B₂/Cg e B₂), dove il picco a 14.2 Å non migra verso periodicità superiori in seguito al trattamento con Mg⁺² e glicerolo, ma collassa completamente a circa 10 Å in seguito alla saturazione con K⁺ e riscaldamento a 300°C (fig. 5); ha invece carattere di vermiculite parzialmente cloritizzata negli orizzonti B₁, A₁/B₁ e A₁, dove i diffrattogrammi del minerale mostrano un picco a 14.2 Å che non espande in presenza di glicerolo e collassa solo parzialmente in seguito a trattamento con K⁺ e riscaldamento a 300°C, dando luogo ad una larga banda diffusa fra i 10 Å e i 14 Å; esso collassa in maggior misura in seguito a riscaldamento a 550°C, ma al contempo mostra di venire in parte sostituito da un nuovo picco discretamente intenso a 13.8-13.9 Å (fig. 4).

L'assenza o la presenza, in quantità più o meno grandi, di isole di idrossidi di Al (e/o di Fe) nella zona di interstrato della vermiculite è presumibilmente connessa con la presenza o l'assenza di sostanze competitive nei riguardi degli ioni « cloritizzanti ».

Nell'orizzonte B₂/Cg e soprattutto in quello B₂ sono evidenti tracce di gesso in tutti i campioni; è quindi perfettamente giustificato il carattere normale delle vermiculiti in essi contenute a causa del ben noto effetto inibitore che gli anioni (SO₄)⁻² esercitano sulla cloritizzazione (RICH, 1968). Dove gli ioni solfato sono assenti la vermiculite è invece discretamente cloritizzata. Nel campione più superficiale (fig. 4: camp. 1) tale carattere permane (anche se più attenuato di quanto mostrato dai campioni 2-6 (fig. 4: camp. 3)), nonostante la relativa abbondanza di sostanza organica, la quale dovrebbe esercitare anch'essa un effetto inibitore sui processi di cloritizzazione (RICH, 1968); in questo caso l'abbondante ferro presente può avere saturato completamente il complesso organico.

I componenti amorfi, largamente dominati dagli ossidi di ferro, sono distribuiti in maniera piuttosto uniforme lungo il profilo di alterazione, almeno a partire dall'orizzonte B₂/Cg sino alla superficie (tab. 2); una lieve concentrazione si osserva solo in corrispondenza dell'orizzonte B₂, caratterizzato da processi di illuviazione. I loro contenuti percentuali sono comunque assai piccoli; in particolare si rileva che gli ossidi di ferro estraibili con ossalato sodico-acido ossalico, che pure rappresentano i più abbondanti fra i componenti amorfi, costituiscono solo una piccola parte del Fe₂O₃ globale del complesso argilloso (SARTORI et al., 1981). E' quindi evidente che le condizioni chimico-fisiche caratterizzanti il profilo di alterazione non sono favorevoli alla formazione, o comunque ad una lunga permanenza, di componenti amorfi. Per quanto concerne il componente Fe₂O₃ questa osservazione è in buon accordo con la parziale « rubefazione » di gran parte del profilo, già posta in rilievo nella precedente nota (SARTORI et al., 1981), carattere che, secondo DUCHAUFOUR (1977), comporta una cristallizzazione avanzata dei composti ferriferi.

Tale processo, implicitamente evidenziato dai dati della dissoluzione chimica selettiva, non trova però conferma nei dati diffrattometrici, che non rivelano la presenza di alcuna forma cristallina degli idrossidi di ferro; la discrepanza è verosimilmente dovuta alla criptocristallinità di questi componenti, cioè alle dimensioni finissime dei loro cristalliti, che potrebbero conferire al materiale il comportamento di un corpo amorfo rispetto ai raggi X, ma quello di un corpo cristallino rispetto ai trattamenti chimici dissolutivi e, probabilmente, rispetto alla radiazione elettronica (COEN e ARNOLD, 1972).

Le caratteristiche dei minerali ora illustrate e la loro distri-

buzione (fig. 1, 2 e 3) fanno ritenere che il profilo di alterazione studiato sia derivato dalla successione e, in parte, dalla sovrapposizione di tre processi principali, dei cui effetti è riportato un quadro sintetico in fig. 7:

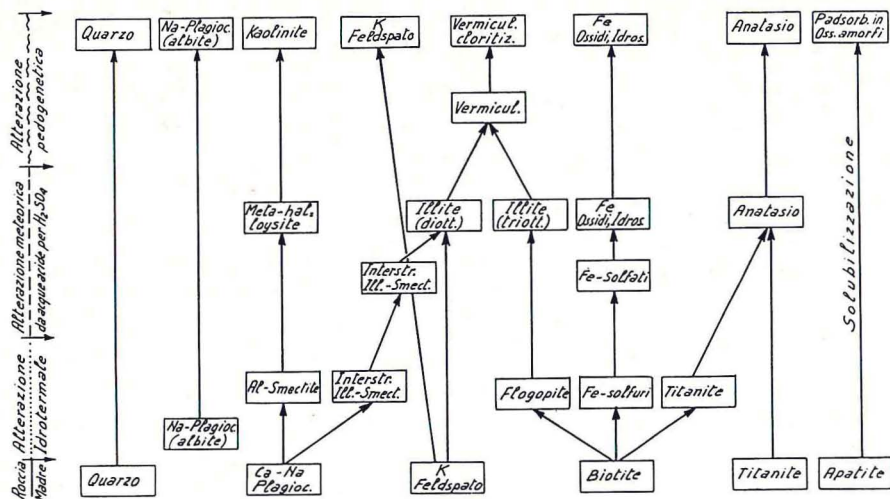


Fig. 7 - Rappresentazione diagrammatica delle principali sequenze di alterazione sviluppatesi sul granito di Campiglia Marittima.

a) *Processi di trasformazione e alterazione idrotermale*: sono all'origine della diffusa albitizzazione della roccia madre, consistente nella deposizione di vene tardive e di orli di albite secondaria intorno al plagioclasio preesistente e, in minor misura, intorno all'ortose. Provocano inoltre la trasformazione della biotite in flogopite, albite e titanite e la successiva parziale destabilizzazione di quest'ultima con formazione di anatasio. Infine essi sono all'origine dell'alterazione dei plagioclasti, con formazione di beidellite nella parte più interna dei cristalli e di un minerale a strati misti illite-smectite nella parte più esterna. La derivazione della smectite da un plagioclasio basico è già stata segnalata e discussa da numerosi autori, fra cui HETIER e TARDY (1969), PROUST e VELDE (1978), DEJOU et al. (1979) gli autori francesi collocano il minerale avente questa origine nella categoria delle « smectiti di degradazione », che si formano in ambiente acido, a spese appunto del plagioclasio e della mica, e lo contrappongono alle « smectiti

di neoformazione », che si formano in ambienti ricchi in ioni Ca^{+2} e Mg^{+2} e quindi decisamente alcalini.

La formazione, nel nostro caso, anche di un interstratificato illite-smectite è evidentemente legata a condizioni di equilibrio locale ed alla disponibilità di potassio, probabilmente liberato dalla alterazione della mica.

L'alterazione dei plagioclasii in minerali argillosi è relativamente ridotta lontano dal contatto granito-rocce incassanti, ma è praticamente totale in corrispondenza di tale contatto; ciò provoca la formazione di una zona profondamente argillificata, caratterizzata appunto dall'associazione beidellite + minerali a strati misti illite-smectite. In tale zona e nelle rocce circostanti l'alterazione idrotermale è stata seguita dalla precipitazione di pirite.

b) *Processi di alterazione geochimica da acque meteoriche ricche in acido solforico*: l'ossidazione della pirite nella zona argillificata e nelle zone vicine porta all'instaurazione della circolazione di acqua a pH assai basso. Le principali modificazioni dell'originaria associazione mineralogica consistono nella formazione di idrossidi di Fe, probabilmente derivanti in gran parte dall'idrolisi dei solfati che si formano nel primo stadio dell'ossidazione della pirite, e, soprattutto, nell'alterazione della beidellite in minerali del gruppo della kaolinite s.l.. Quest'ultimo tipo di alterazione è segnalato, in condizioni del tutto analoghe alle nostre, da UNO e TAKESHI (1981) per rocce vulcaniche giapponesi, in un primo tempo alterate per via idrotermale e successivamente modificate ad opera di acque meteoriche acide per H_2SO_4 .

In tab. 1 e fig. 1 si osserva infatti che la rapida decrescita della smectite è accompagnata dalla crescita della kaolinite s.l.; la trasformazione è incompleta nell'orizzonte Cg, dove le condizioni di parziale idromorfia da scarso drenaggio consentono il permanere di una parte dei minerali originari, ma si realizza in pieno nel successivo orizzonte B₂/Cg. Un meccanismo alternativo, o più probabilmente concomitante, della scomparsa della beidellite può essere cercato nella sua trasformazione in altri minerali a strati misti illite-smectite e successivamente in illite vera e propria; anche questo minerale mostra infatti una crescita sensibile nell'ambito dell'orizzonte Cg (fig. 3). Tale trasformazione si spiegherebbe con la fissazione di ioni K^+ liberati dall'alterazione dell'ortose, a sua volta innescata, o comunque accelerata, proprio in questo orizzonte dall'azione delle acque acide (fig. 2); è noto infatti che parecchie

smectiti, in particolare appunto quelle di tipo beidellitico rientranti nella categoria delle « smectiti di degradazione », hanno una carica sufficientemente alta da poter fissare il potassio in maniera non scambiabile, con conseguente collasso dei loro foglietti a 10 Å e quindi con loro « illitizzazione » (WEAVER e POLLARD, 1973). Questo processo di fissazione del potassio continua evidentemente anche ad opera dei minerali a strati misti, che infatti mostrano contenuti di strati espandibili decrescenti verso l'alto del profilo, con rapida evoluzione verso illiti normali (MORTLAND, 1961; NIEDERBUDDÉ e FISCHER, 1980).

La massima fissazione avviene nei campioni dal 9 al 12, come è dimostrato dalla distribuzione del potassio nella frazione argillosa (SARTORI et al., 1981: fig. 3); nei campioni più superficiali comincia invece un processo inverso che porta alla degradazione del minerale micaceo.

c) *Processi di alterazione pedochimica*: al processo sopra descritto se ne sovrappone un altro, che comporta l'intervento anche di sostanze organiche, il quale promuove l'ulteriore alterazione dei minerali, la migrazione di sostanze lungo il profilo e la differenziazione finale di quest'ultimo in orizzonti ben distinti, cioè porta alla formazione di un suolo piuttosto evoluto (SARTORI et al., 1981). La principale modificazione della precedente associazione mineralogica consiste nella destabilizzazione dell'illite s.l. e nella sua trasformazione in vermiculite, tutt'ora in atto.

Il discreto drenaggio degli orizzonti B_2/Cg e B_2 e quello decisamente buono degli orizzonti B_1 , A_1/B_1 e A_1 favorisce il dilavamento e l'allontanamento del potassio dalla zona di interstrato dell'illite s.l., con conseguente trasformazione della mica in minerale espandibile. Negli ambienti dove c'è ancora presenza di ioni $(SO_4)^{-2}$ la vermiculite è normale, poiché la formazione di solfato di alluminio immobilizza gli idrossidi di Al eventualmente disponibili per la « cloritizzazione » del fillosilicato (orizzonti B_2 e B_2/Cg); dove l'anione solfato è assente (orizzonti A_1 , A_1/B_1 e B_1) la mobilitazione di alluminio promuove la « cloritizzazione » parziale della vermiculite.

In questo stadio l'alterazione dell'ortose continua e, dato il carattere sempre fortemente lisciviante ed aggressivo dell'ambiente, appare abbastanza spinta (fig. 2); presumibilmente essa produce, come fase metastabile, altra illite s.l. (destinata poi a trasformarsi anch'essa in vermiculite) e, forse, kaolinite.

Comunque l'elemento più caratterizzante del processo pedogenetico appare la tendenza dei minerali secondari, in particolare dei fillosilicati 2:1, ad una evoluzione verso la vermiculite. PAQUET e MILLOT (1973) considerano questa evoluzione, da loro definita « degradazione verso la vermiculite », come tipica dei suoli fersiallitici in clima mediterraneo, quando la piovosità media annuale sia uguale o superiore agli 800 mm annui e quando sia assicurato un buon drenaggio. Tale conclusione è pienamente confermata dai dati del presente lavoro, poiché i parametri climatici e le condizioni di drenaggio della stazione del profilo studiato (SARTORI et al., 1981) appaiono effettivamente molto prossimi a quelli evidenziati dai due autori francesi.

Una tendenza evolutiva simile si osserva anche nei fillosilicati 2:1 della « terra bruna » di S. Vincenzo, la cui stazione, assai vicina a quella del profilo di Campiglia Marittima, è caratterizzata dalle stesse condizioni climatiche e da buone possibilità di drenaggio (SARTORI et al., 1979a e b). Tuttavia il confronto fra i due profili di alterazione, che costituiva uno degli scopi iniziali del presente lavoro (SARTORI et al., 1981), si deve limitare a registrare questo unico elemento in comune fra i due suoli, e cioè la presenza di un carattere mineralogico influenzato prevalentemente da fattori climatici e topografici. Gli effetti di substrati simili per chimismo, ma differenti per grado di cristallizzazione, non sono verificabili, perché i materiali su cui hanno realmente operato i processi pedogenetici non sono risultati le rioliti di S. Vincenzo da un lato ed il granito di Campiglia Marittima dall'altro, ma piuttosto vulcaniti essenzialmente poco modificate da fenomeni tardo-magmatici — nel primo caso — e plutoniti estesamente trasformate da processi di argillificazione, ad opera prima di soluzioni idrotermali e poi di acque meteoriche solforiche, nel secondo caso.

BIBLIOGRAFIA

- ALEXIADES C. A., JACKSON M. L. (1965) - Quantitative determination of vermiculite in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **29**, 522-527.
- BARBERI F., INNOCENTI F., MAZZUOLI R. (1967) - Contributo alla conoscenza chimico-petrografica e magmatologica delle rocce intrusive, vulcaniche e filoniane del Campigliese (Toscana). *Mem. Soc. Geol. It.*, **6**, 643-681.
- BARSHAD I. (1965) - Methods of soil analysis. Amer. Soc. Agron. (Publ.), Madison, USA.
- CARSTEA D. D., HARWARD M. E., KNOX E. G. (1970a) - Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: I - Formation. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 517-521.

- CARSTEA D. D., HARWARD M. E., KNOX E. G. (1970b) - Comparison of iron and aluminum hydroxy interlayers in montmorillonite and vermiculite: II - Dissolution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **34**, 522-526.
- COEN G. M., ARNOLD R. W. (1972) - Clay mineral genesis of some New York spodosol. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **36**, 342-350.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMANN J. (1962a) - Rock Forming Minerals. Vol. 5: Non-silicates. Longmans, London.
- DEER W. A., HOWIE R. A., ZUSSMANN J. (1962b) - Rock Forming Minerals. Vol. 3: Sheet silicates. Longmans, London.
- DEJOU J., GUYOT J., TRICHET J. (1979) - Un exemple d'altération superficielle naissante sur roches basiques en région tempérée humide. Cas des gabbros dioritiques de la haute Vallée de la Jordanne (Cantal). *Ann. Agron.*, **30**, 63-88.
- DIXON J. B. (1977) - Kaolinite and serpentine group minerals. In: Dixon J. B. et al. (ed.) - Minerals in soil environments. Soil Sci. Soc. Amer. (Publ.), Madison, U.S.A.
- DUCHAUFOUR PH. (1977) - Pédologie. I. Pédogenèse et classification. Masson, Paris.
- FERRARA G. (1962) - Nuovi dati sull'intrusione terziaria del Campigliese. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, Ser. A, **69**, 559-584.
- GIBBS R. J. (1965) - Error due to segregation in quantitative clay mineral X-ray diffraction mounting techniques. *Am. Mineral.*, **50**, 741-751.
- GREENE-KELLY R. (1953) - Identification of montmorillonoids. *J. Soil Sci.*, **4**, 233-237.
- HETIER J. M., TARDY Y. (1969) - Présence de vermiculite Al, montmorillonite Al et chlorite Al et leur répartition dans quelques sols des Vosges. *C.R. Ac. Sc.*, **268**, Sér. D, 259-261.
- KORITNIG S. (1978) - Phosphorus: Behavior during weathering and alteration of rocks. In: Handbook of Geochemistry, Vol. II, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg.
- MAC EWAN D. M. C., WILSON M. J. (1980) - Interlayer and intercalation complexes of clay minerals. In: Brindley G.W. and Brown G. (ed.) - Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Mineral. Society, London.
- MITCHELL R. S. (1964) - Pseudomorphs of anatase after sphene from Roanoke County, Virginia. *Am. Mineral.*, **49**, 1136-1139.
- MORTLAND M. M. (1961) - The dynamic character of potassium release and fixation. *Soil Sci.*, **91**, 11-13.
- NIEDERBUDDE E. A., FISCHER W. R. (1980) - Clay minerals transformations in soils as influenced by potassium release from biotite. *Soil Sci.*, **130**, 225-231.
- PAQUET H., MILLOT G. (1973) - Geochemical evolution of clay minerals in the weathered products and soils of mediterranean climate. Proc. 4th Intern. Clay Conf., Madrid, June 1972, 199-206.
- PETTILJOHN F. J. (1975) - Sedimentary rocks. 3rd edit., Harpers and Row, New York-London.
- POUGH F. H. (1934) - Octahedrite as an alteration product of titanite. *Am. Mineral.*, **19**, 599-602.
- PROUST D., VELDE B. V. (1978) - Beidellite crystallization from plagioclase and amphibole precursors: local and long-range equilibrium during weathering. *Clay Miner.*, **13**, 199-209.
- RICH C. I. (1960) - Aluminum in interlayers of vermiculite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **24**, 26-32.
- RICH C. I. (1968) - Hydroxy interlayers in expansive layer silicates. *Clays Clay Miner.*, **16**, 15-30.

- RODOLICO F. (1931) - Ricerche sulle rocce eruttive recenti della Toscana. I. Le rocce del Campigliese. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, **41**, 197-251.
- RODOLICO F. (1945) - Ragguagli sul granito del Campigliese. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, **52**, 125-132.
- SARTORI F., LEVI-MINZI R., RIFFALDI R. (1979a) - Studio di un suolo su riolite (S. Vincenzo, Toscana): I. Caratteristiche fisiche e chimiche. *Agric. Ital.*, **108**, 143-159.
- SARTORI F., RIFFALDI R., LEVI-MINZI R. (1979b) - Studio di un suolo su riolite (S. Vincenzo, Toscana): II. Caratteristiche mineralogiche. *Agric. Ital.*, **108**, 161-178.
- SARTORI F., LEVI-MINZI R., RIFFALDI R. (1981) - Studio di un profilo d'alterazione su granito (Campiglia Marittima, Toscana): I. Caratteristiche fisiche e chimiche. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, Ser. A, **88**, 191-213.
- SCHULTZ L. G. (1964) - Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data from the Pierre Shale. *U.S. Geol. Survey Prof.*, **391**, C 1-31.
- SCHWERTMANN U., TAYLOR R. M. (1977) - Iron oxides. In: J.B. Dixon et al. (ed.) *Minerals in soil environments*. Soil Sci. Amer. (Publ.), Madison, U.S.A.
- SCHWERTMANN U. (1979) - Chairman's introduction on non-crystalline and accessory minerals. In: M.M. Mortland and V.C. Farmer (ed.) - *International Clay Conference 1978* - Elsevier (Publ.), Amsterdam - New York.
- SHAW H. F. (1972) - The preparation of orientated clay mineral specimens for X-ray diffraction analysis by a suction-onto-ceramic tile method. *Clay Miner.*, **9**, 349-350.
- SWINDALE L. D. (1975) - The crystallography of minerals of the kaolin group. In: Gieseke J.E. (ed.) *Soil components*. Vol. 2. Inorganic components. Springer-Verlag, New York-Berlin.
- UNO Y., TAKESHI H. (1981) - Wall rock alteration and zonal distribution of clay minerals in the Ugusu silica deposit, Izu peninsula, Japan. *Proc. 7th Intern. Clay Conf.*, Bologna-Pavia (in stampa).
- WADA K., WADA S. (1976) - Clay minerals of the B horizons of two Hydrandepts, a Torrox and a Humitropept in Hawaii. *Geoderma*, **16**, 139-157.
- WADA K. (1977) - Allophane and imogolite. In: J.B. Dixon et al. (ed.) *Minerals in soil environments*. Soil Sci. Soc. Amer. (Publ.), Madison, U.S.A.
- WALKER G. F. (1950) - Trioctahedral minerals in the soil clays of north-east Scotland. *Min. Mag.*, **29**, 72-84.
- WEAVER C. E., POLLARD L. D. (1973) - *The chemistry of clay minerals*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam - New York.
- WEIR A. H., CATT J. A. (1965) - The mineralogy of some Upper Chalk samples from the Arundel area, Sussex. *Clay Miner.*, **6**, 97-110.
- WEISS A., SCHOLZ A., HOFMANN U. (1956) - Zur Kenntnis von trioktaedrischem Illit. *Zeitsch. Naturf.*, **11 B**, 429-430.

(ms. pres. il 31 dicembre 1981; ult. bozze il 30 aprile 1982).