

GRUPPO MINERALOGICO PINEROLO E VALLI

'I roch

notiziario d'informazione mineralogica

DICEMBRE 1984



NUMERO UNICO DI CIRCOLARE INTERNA NON DIFFUSA E NON VENDUTA, DISTRIBUITA GRATUITAMENTE
ED ESCLUSIVAMENTE AI SOG. DEL GRUPPO MINERALOGICO PINEROLO E VALLI

S O M M A R I O

- Pag. 1 - Brevi note
- Pag. 2 - Aggiornamenti
- Pag. 3 - Terre rare: queste sconosciute (Parte I)
- Pag. 22 - Anatasio
- Pag. 24 - I minerali del gruppo della crichtonite nella regione alpina e la "davidite" di Pianche
- Pag. 26 - Vita del Gruppo

=====
Gli articoli impegnano unicamente i singoli estensori.

B R E V I N O T E

===000===

Questo notiziario esce fuori stagione. Ciò testimonia i problemi organizzativi e di partecipazione che a volte il Gruppo incontra (cosa del resto comune a tanti sodalizi).

Il "ROCH" a prescindere dalla sua tempestività penso sia estremamente importante per mantenere il collegamento tra i soci, con gli altri Gruppi e con gli Enti che in qualche modo hanno relazione con la nostra attività, ed è testimone di quanto (bene o male) viene realizzato sia a livello di singoli soci che di gruppo.

Tra l'attività svolta dal G.M.P.V. va sottolineata la divulgazione della mineralogia nelle scuole, attività che maggiormente risponde agli scopi statutari.

Da segnalare ancora i contatti stabiliti con Club Dauphinois de Minéralogie et Paléontologie di GRENOBLE in occasione dell'incontro-scambio dell'autunno scorso, contatti che si spera di consolidare nella 2a edizione.

Va ricordata ancora la Rassegna Mineralogica che riesce, nonostante tutto, a coagulare notevole interesse tra i mineralogisti a livello regionale.

Se qualche cosa è stato fatto, molto è possibile ancora fare (visite a località e Musei, uscite e ricerca di gruppo, scambio di esperienze con altre associazioni, pubblicazioni divulgative.....) è solo questione di rimboccarsi ulteriormente le maniche.

Con tanti auguri di buona e proficua ricerca.

Il Presidente

AGGIORNAMENTI

a cura di Silvano Carello

Con riferimento al Notiziario del 1980, ritengo opportuno aggiornare alcune notizie colà riportate.

In primis, per quanto riguarda la località Malano, lungo la stada Chiot d'Aiga - Serre, in comune di Angrogna, i cristalli erroneamente definiti celsiana sono in realtà della comune adularia e la danburite è invece epidoto (!), come risulta da una analisi effettuata presso l'Università di Pisa.

In secundis, mi riferisco alla notissima località di Pianche, in comune di Sambuco (CN), per completare l'elenco dei minerali presenti nel giacimento con albite, apatite, ematite, muscovite e pirite. Ritengo sia ormai noto a tutti che i cristalli rosati del cosiddetto "zircone" sono in realtà xenotime, mentre la cosiddetta "davidite" è stata recentemente riconosciuta come senaite. (Un articolo su quest'ultimo soggetto compare più avanti nel presente Notiziario - N.d.R.)

È opportuno ancora una volta ricordare che nella località di Pianche vige ora il divieto di raccolta minerali, come conseguenza dell'opera di certi cercatori irresponsabili. Non ci rimane che ringraziare tali persone, soprattutto per il discredito che gettano su tutti noi cercatori onesti e rispettosi della natura! Non sarebbe buona cosa, forse, radiare tali persone dalle associazioni mineralogiche di appartenenza, come norma di autodifesa da coloro i quali con il loro comportamento rischiano di far sì che le pubbliche autorità e l'opinione pubblica facciano di tutte le erbe un fascio.

TERRE RARE : QUESTE SCONOSCIUTE

di Paolo Bosio

Parte I

Introduzione

Tra i minerali più ambiti da parecchi collezionisti bisogna senza dubbio annoverare quelli contenenti terre rare e a giustificazione di questa affermazione è sufficiente citare alcuni nomi: monazite, gadolinite, bastnaesite, synchisite, xenotime. Tuttavia, molti lettori che ben conoscono detti minerali vorrebbero saperne di più per quanto concerne la natura ed il comportamento delle terre rare in essi contenute. Il presente articolo, nei limiti del possibile, cercherà di essere non solo un'introduzione al mondo dei minerali delle terre rare come tali, ma soprattutto un'introduzione alla geochimica e alla giacimentologia di questi inconsueti elementi.

Con il nome di terre rare si indicano quindici elementi chimici dai nomi piuttosto astrusi, detti nel loro complesso lantanidi, vale a dire lantanio (La), cerio (Ce), praseodimio (Pr), neodimio (Nd), promezio (Pm), samario (Sm), europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb), disprosio (Dy), olmio (Ho), erbio (Er), tullio (Tm), itterbio (Yb), lutezio (Lu), nonché l'ittrio (Y) e lo scandio (Sc), che presentano forti analogie chimiche, geochimiche e strutturali con gli elementi precedentemente menzionati.

Gli elementi delle terre rare, così chiamati in quanto si rinvenivano in natura molto spesso sotto forma di ossidi ("terre" all'uso antico), non sono così rari come si era creduto ai tempi dei chimici che avevano iniziato a studiarli. Infatti, il gruppo delle terre rare è un insieme più abbondante in natura di certi elementi considerati comuni. Le terre rare hanno tuttavia la particolare caratteristica di essere molto disperse sulla terra, per cui la loro abbondanza relativa è stata evidenziata progressivamente allo svilupparsi dei metodi di rivelazione e analisi nonché alla ricerca dei loro giacimenti. Le terre rare sono principalmente disseminate nelle masse di rocce ignee, preferenzialmente graniti, pegmatiti o sieniti nefeliniche, e le principali zone di concentrazione naturale derivano dalla distruzione progressiva di queste antiche rocce.

Cenni storici

La storia delle terre rare è lunga, complessa e a tratti confusa. Ciò è dovuto al fatto che un minerale di terre rare contiene per lo più tutti o quasi tutti gli elementi delle terre rare stesse, sia pure in rapporto di concentrazione molto variabile da un minerale all'altro, per cui, a causa della grande somiglianza chimica dei vari elementi, il loro riconoscimento e la loro separazione fu notevolmente difficile.

Verso il 1750, Gronstedt scoprì a Bastnaes e a Ryddarhytan (Svezia) un minerale che ritenne di tungsteno, ma analisi successive mostrarono la totale assenza di questo elemento. Nel 1803, Klaproth da una parte, Berzelius e Hisinger dall'altra, isolarono dal minerale in questione un ossido che denominarono "ceria" (dall'asteroide Cerere, scoperto tre anni prima). L'ossido era in realtà l'ossido di cerio e delle cosiddette terre ceriche (La, Nd, Pr, Sm). Il minerale fu denominato cerite, nome che permane tuttora.

Nel 1788, Arhhenius scoprì a Ytterby, presso Stoccolma, un minerale nero che chiamò "ytterbite". Sei anni più tardi, Gadolin evidenziò dal minerale un nuovo ossido, che Ekeberg, nel 1797, separò in quantità del 45,5% e chiamò "yttria". L'"yttria" conteneva oltre all'ossido di ittrio tutte le terre pesanti dei lantanidi, dette anche terre ittriche. Ekeberg chiamò il minerale da cui era stato isolato l'"yttria" gadolinite.

Nel corso dell' '800, principalmente per opera di Mosander, Marignac e Lecoq de Boisbaudran, furono scoperti la maggior parte degli elementi delle terre rare vale a dire Dy (1886), Er (1843), Gd (1886), La (1839), Nd (1885), Ho (1885), Pr (1885), Sm (1879), Sc (1879), Tb (1843), Tm (1879) e Y (1843). I rimanenti elementi furono scoperti nel nostro secolo. Eu fu scoperto nel 1900 e Lu nel 1905, mentre Pm, il cui nome si riferisce al portatore di fuoco della mitologia greca, fu oggetto di numerose ricerche, scarsamente fruttuose. L'elemento Pm, già previsto da Mendeleev nell' '800, fu inequivocabilmente scoperto nel 1945 da Marinski e Glendenin nei prodotti di fissione dell'uranio. Poichè si tratta di un elemento radioattivo con tempo di dimezzamento di 2,7 anni, è estremamente improbabile che Pm esista in natura in forma stabile, mentre se ne riscontrano infime tracce nei minerali di uranio come frammenti della fissione spontanea di U^{238} .

Genni di chimica delle terre rare(1)

I lantanidi sono i quattordici elementi successivi al lantanio, nei quali i quattordici elettroni 4 f vengono successivamente aggiunti alla posizione del lantanio. La chimica di questi elementi fortemente elettropositivi è essenzialmente ionica, ed è determinata dalle dimensioni dello ione M^{3+} , così come per Y e Sc. Alcuni dei lantanidi presentano anche altri stati di ossidazione, ma questi sono sempre meno stabili della valenza tipica del gruppo.

Una proprietà particolare dei lantanidi è la cosiddetta contrazione lantanidica che consiste in una notevole e continua diminuzione della dimensione degli atomi e degli ioni al crescere del numero atomico: il lantanio ha quindi raggio ionico massimo e il lutezio raggio ionico minimo. La causa della contrazione lantanidica è l'imperfetta schermatura reciproca tra elettroni del medesimo sottogruppo. Procedendo nella serie dei lantanidi, la carica nucleare e il numero degli elettroni 4 f aumentano di uno per elemento. La schermatura reciproca degli elettroni 4 f è molto imperfetta a causa della forma degli orbitali: la carica nucleare effettiva che agisce sugli elettroni 4 f aumenta quindi da un atomo all'altro causando una riduzione delle dimensioni dell'intero guscio elettronico 4f. La contrazione lantanidica totale è data dall'accumulo di tali contrazioni successive.

Inoltre, poiché gli orbitali f sono efficacemente schermati dall'interazione con forze esterne provenienti dai gusci elettronici $5s^2$ e $5p^6$ sovrapposti, quando si verificano transizioni elettroniche per effetto di una radiazione luminosa eccitante le bande di assorbimento della radiazione risultano estremamente nette. Praticamente tutte le bande di assorbimento che si riscontrano nel visibile e nel vicino ultravioletto negli spettri degli ioni dei lantanidi hanno questo carattere di "righe". Alcuni esempi di questi spettri a righe sono riportati in C.M. Gramaccioli, Minerali alpini e prealpini, Vol. II, pag. 317, Ist. It. Ed. Atlas, Bergamo 1975.

Diciamo ora due parole sulla separazione delle varie terre rare e sulle caratteristiche dei metalli. I lantanidi possono venire separati dalla maggior parte degli altri elementi per precipitazione come ossalati o fluoruri da una soluzione acida per acido nitrico. Gli elementi vengono quindi separati uno dall'altro con metodi di scambio ionico applicati su scala industriale.

I metalli più leggeri (La, Ce, Pr, Nd, Gd) si ottengono per riduzione dei tricloruri con calcio a temperature di $1000^{\circ}C$

(1) - In questo paragrafo si fa ampio riferimento a proprietà legate alla struttura della materia. Si cercherà di chiarire i concetti ora esposti in Appendice.

e superiori, mentre per gli altri (Tb, Dy, Ho, Er, Tm e anche Y) si usano i trifluoruri, data l'eccessiva volatilità dei cloruri. Pm si prepara per riduzione di PmF_3 con litio. I trifluoruri di Eu, Sm e Yb vengono ridotti dal calcio solo a dicloruri; i metalli si possono preparare per riduzione dei sesquiossidi M_2O_3 con lantanio ad alta temperatura.

I metalli delle terre rare sono bianco argento e molto reattivi; si alterano rapidamente all'aria e bruciano facilmente formando i sesquiossidi, con l'eccezione di Ce che dà CeO_2 . L'ittrio è notevolmente resistente all'aria anche fino a 1000° a causa della formazione di uno strato protettivo di ossido. I metalli reagiscono facilmente con idrogeno, carbonio, azoto, silicio, fosforo, zolfo, alogeni e altri non metalli a temperatura elevata. Reagiscono tutti direttamente con acqua, lentamente a freddo e rapidamente a caldo, con formazione di idrogeno.

Similmente all'ittrio, lo scandio metallico si prepara dal trifluoruro per riduzione con calcio. La purificazione avviene per distillazione del metallo a 1750° e successiva condensazione. Data l'elevata reattività, lo scandio viene conservato in atmosfera inerte di argon.

Note geologiche e petrografiche

Geochimicamente parlando, le terre rare appartengono al gruppo degli elementi "litofili", ma durante la solidificazione del magma di silicati esse si sono separate dagli elementi comuni del gruppo, in base al loro grande raggio ionico e sono cristallizzate in fase distinta con altri elementi rari (in particolare Ti, Nb, Ta, Th).

I minerali di terre rare sono molto numerosi, ma il loro contenuto di terre rare può essere molto variabile, perchè da un lato l'abbondanza relativa dei vari lantanidi è molto irregolare (gli elementi a peso atomico elevato e numero atomico dispari sono più rari) e dall'altro i rapporti relativi del gruppo del cerio e dell'ittrio variano considerevolmente in rapporto diretto alla diminuzione di basicità osservata nella serie dei lantanidi (questo concetto verrà approfondito più avanti).

Nella litosfera il gruppo dei lantanidi nel suo complesso è senza dubbio più abbondante di numerosi elementi a tutti familiari come zinco, piombo, cobalto, boro, arsenico, stagno.

L'abbondanza relativa delle singole terre rare all'interno del gruppo è molto irregolare, anche se, come risulta dalle numerose analisi effettuate, i lantanidi seguono nettamente le due regole di variazione dell'abbondanza relativa degli elementi enunciate da Gamov e Harkins, secondo le quali la abbondanza degli elementi diminuisce progressivamente al cre-

scere del numero atomico, soprattutto a partire da Ag, e ogni elemento a numero atomico dispari è più raro dei due elementi a numero atomico pari che lo circondano.

I dati della composizione chimica della crosta terrestre fino ad una profondità di 16 Km (esclusi gli oceani) secondo A.P. Vinogradov sono riportati in tabella I e si osserva che anche gli elementi più rari del gruppo quali Ho, Lu, Tb e Tm sono più comuni di certi elementi solitamente non considerati di particolare rarità quali Cd, Sb, I, Bi, Ag e Hg.

Tabella I

Elemento	Compos. litosfera		Elemento	Compos. litosfera	
	% atomica	% in massa		% atomica	% in massa
Ossigeno	58,0	47,2	Cesio	$9,5 \times 10^{-5}$	7×10^{-4}
Silicio	20,0	27,6	Samario	9×10^{-5}	7×10^{-4}
Alluminio	6,6	8,80	Praseodimio	9×10^{-5}	7×10^{-4}
Idrogeno	3,0	0,15	Torio	7×10^{-5}	8×10^{-4}
Sodio	2,4	2,44	Molibdeno	7×10^{-5}	3×10^{-4}
Ferro	2,0	5,10	Disprosio	5×10^{-5}	$4,5 \times 10^{-4}$
Calcio	2,0	3,60	Erbio	5×10^{-5}	4×10^{-4}
Magnesio	2,0	2,10	Afnio	5×10^{-5}	$3,2 \times 10^{-4}$
Potassio	1,4	2,60	Bromo	4×10^{-5}	$1,6 \times 10^{-4}$
Titanio	$2,5 \times 10^{-1}$	6×10^{-1}	Itterbio	3×10^{-5}	3×10^{-4}
Carbonio	$1,5 \times 10^{-1}$	1×10^{-1}	Tallio	3×10^{-5}	3×10^{-4}
Bario	$5,7 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	Uranio	2×10^{-5}	3×10^{-4}
Fosforo	$5,0 \times 10^{-2}$	8×10^{-2}	Tantalio	$1,8 \times 10^{-5}$	2×10^{-4}
Manganese	$3,2 \times 10^{-2}$	9×10^{-2}	Europio	$1,8 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
Zolfo	$3,0 \times 10^{-2}$	5×10^{-2}	Selenio	$1,5 \times 10^{-5}$	6×10^{-5}
Fluoro	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$	Olmio	$1,5 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-4}$
Cloro	$2,6 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	Tungsteno	1×10^{-5}	1×10^{-4}
Azoto	$2,5 \times 10^{-2}$	1×10^{-2}	Lutezio	1×10^{-5}	1×10^{-4}
Litio	$1,9 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-3}$	Terbio	1×10^{-5}	$1,5 \times 10^{-4}$
Stronzio	1×10^{-2}	4×10^{-2}	Tullio	8×10^{-6}	8×10^{-5}
Cromo	8×10^{-3}	2×10^{-2}	Cadmio	$7,6 \times 10^{-6}$	5×10^{-5}
Rubidio	7×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-2}$	Antimonio	5×10^{-6}	4×10^{-5}
Vanadio	6×10^{-3}	$1,5 \times 10^{-2}$	Iodio	4×10^{-6}	3×10^{-5}
Zirconio	4×10^{-3}	2×10^{-3}	Bismuto	$1,7 \times 10^{-6}$	2×10^{-5}
Rame	$3,6 \times 10^{-3}$	1×10^{-2}	Argento	$1,6 \times 10^{-6}$	1×10^{-5}
Nickel	$3,2 \times 10^{-3}$	8×10^{-3}	Indio	$1,5 \times 10^{-6}$	1×10^{-5}
Zinco	$1,5 \times 10^{-3}$	5×10^{-3}	Mercurio	7×10^{-7}	7×10^{-6}
Cobalto	$1,5 \times 10^{-3}$	3×10^{-3}	Osmio	5×10^{-7}	5×10^{-6}
Berillio	$1,2 \times 10^{-3}$	6×10^{-4}	Palladio	$1,6 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}
Stagno	7×10^{-4}	4×10^{-3}	Tellurio	$1,5 \times 10^{-7}$	1×10^{-6}
Ittrio	6×10^{-4}	$2,8 \times 10^{-3}$	Rutenio	1×10^{-7}	5×10^{-7}
Boro	3×10^{-4}	3×10^{-3}	Platino	5×10^{-8}	5×10^{-7}
Cerio	6×10^{-4}	$4,5 \times 10^{-3}$	Oro	5×10^{-8}	5×10^{-7}
Gallio	4×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-3}$	Rodio	$1,7 \times 10^{-8}$	1×10^{-7}
Neodimio	$3,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-3}$	Iridio	$8,5 \times 10^{-9}$	1×10^{-7}
Scandio	3×10^{-4}	6×10^{-4}	Renio	$8,5 \times 10^{-9}$	1×10^{-7}
Lantanio	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	Radio	9×10^{-12}	1×10^{-10}
Germanio	2×10^{-4}	7×10^{-4}	Protattinio	8×10^{-12}	1×10^{-10}
Niobio	2×10^{-4}	1×10^{-3}	Attinio	5×10^{-15}	6×10^{-13}
Piombo	$1,6 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$	Polonio	2×10^{-15}	2×10^{-16}
Arsenico	$1,5 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	Radon	5×10^{-19}	7×10^{-16}
Gadolino	1×10^{-6}	1×10^{-3}			

In generale si può dire che le terre rare siano elementi comuni nelle rocce terrestri, anche se si trovano per lo più sotto forma dispersa. Esaminiamo ora dettagliatamente la distribuzione nelle varie rocce.

Rocce ignee - Le terre rare sono generalmente presenti nelle rocce ignee antiche, con percentuali notevoli soprattutto per rocce acide o neutre come graniti e sieniti a nefelina. In queste rocce le terre rare si concentrano preferenzialmente nella parte a struttura pegmatica. Le pegmatiti sono i siti di molti minerali rari ed infatti proprio in queste rocce si hanno i giacimenti più importanti di terre rare. Tipico è il caso della monazite che, concentrata nelle pegmatiti, ha originato, dopo la distruzione per erosione delle rocce costituenti, gli importanti giacimenti di "sabbie nere" del Brasile, dell'India, di Sri Lanka, della Florida, etc., o della gadolinite il cui più importante giacimento è stato scoperto nell'enorme massiccio pegmatico di Llano County, Texas.

Esistono tuttavia delle eccezioni a questa regola, infatti nelle associazioni granito-pegmatiche del New England gli elementi rari comuni alle due formazioni sono più concentrati nella parte granitica.

Le terre rare sono pure state caratterizzate in altre rocce plutoniche, meno acide o alcaline, come due tipi di rocce derivate dalle sieniti, quali le monzoniti e la shonkinite (roccia madre del giacimento di bastnaesite di San Bernardino County, California), e poi anche dioriti, gabbri e serpentini.

Infine si ha presenza di terre rare pure in rocce intrusive quali porfidi, diabasi e in rocce vulcaniche quali spiliti, ricolti, trachiti e basalti.

Nella serie delle rocce ignee, schematizzata dalla successione graniti, sieniti (adamelliti), dioriti, gabbri, noriti, peridotiti (duniti), la concentrazione di terre rare presenta un massimo per le sieniti (particolarmente se a nefelina), poi diminuisce passando alle rocce basiche. La concentrazione di lantanidi è praticamente nulla nelle rocce ultrabasiche. Lo scandio si distingue dalle altre terre rare in quanto si concentra preferibilmente nelle rocce basiche di prima cristallizzazione, ricche di silicati ferro-magnesiaci e soprattutto in augite (sieniti, gabbri e peridotiti ad augite). La concentrazione di Sc in questi termini ferro-magnesiaci è dell'ordine di 5-30 g/ton.

Relativamente alle rocce pegmatiche si è osservata una ripartizione preferenziale delle terre ceriche o delle terre ittriche in base alla composizione della pegmatite. Le terre ceriche hanno la tendenza a concentrarsi nelle pegmatiti nefelinosienitiche, mentre le terre ittriche, che sono basi un po' meno forti, si localizzano nelle pegmatiti granitiche, ricche di silice.

Il modo in cui le terre rare sono contenute nelle rocce ignee mette ancora in evidenza l'opposizione già segnalata tra i lantanidi e l'ittrio da una parte e lo scandio dall'altra. I primi si separano generalmente come piccole inclusioni, sovente microscopiche o submicroscopiche, costituendo minerali propri: allanite, gadolinite, monazite e samarskite sono i minerali più spesso citati come elementi accessori di graniti, sieniti e pegmatiti. Lo scandio, al contrario, ha più facilità ad entrare nella struttura di minerali estranei e per questa ragione è ancora più disperso in natura che i lantanidi.

Rocce metamorfiche - Poche parole sulla presenza delle terre rare nelle rocce metamorfiche. Da un lato le rocce ignee acide, che sono quelle che contengono in maggior quantità i lantanidi, sono molto meno sensibili al metamorfismo termale che quelle di composizione intermedia e basica. D'altra parte, essendo la stabilità della maggior parte delle combinazioni delle terre rare presenti nelle rocce plutoniche data dalla sequenza: silicati, fosfati, fluoruri, non ci sono che poche possibilità che la concentrazione di terre rare abbia potuto variare molto, anche nel caso di metasomatismo, vale a dire di metamorfismo con cambiamento di composizione delle rocce per azione chimica atmosferica. Si osserverà piuttosto una modificazione del minerale di terre rare per apporto "esterno", come avviene nel caso di introduzione del fluoro nei minerali dei lantanidi, che sembra corrispondere ad un metamorfismo pneumatolico di rocce plutoniche.

Tra le rocce cristalline i gneiss sono spesso sede di minerali contenenti terre rare, come accade in molte località alpine.

Rocce sedimentarie - Di particolare importanza sono i depositi di sabbia provenienti dalla disgregazione delle rocce plutoniche pegmatiche, nelle quali si possono localizzare importanti depositi di monazite. Nelle sabbie la concentrazione di terre rare è estremamente variabile, ma segue una regola semplice: le sabbie composte da elementi leggeri, di provenienza generalmente lontana, sono in genere povere in lantanidi, mentre le sabbie contenenti elementi pesanti quali ilmenite, zircone, metalli preziosi, che si localizzano ai bordi delle aree rocciose che le hanno originate (graniti, pegmatiti, gneiss), possono trattene quantità considerevoli di terre rare.

La presenza di terre rare è stata segnalata pure in vari tipi di rocce sedimentarie quali quarziti, gres, calcari.

Le terre rare nei minerali

Le terre rare si trovano molto frequentemente come elementi accessori dei minerali, ma è necessario distinguere la forma sotto la quale si presentano:

a) - si possono trovare allo stato di cristallo estraneo, sia in inclusioni originatesi contemporaneamente alla formazione del minerale principale, sia in presenza accessoria nelle fratture o alla superficie del minerale di base, come conseguenza di un'introduzione accidentale, posteriore alla formazione del minerale. La presenza delle terre rare come cristalli estranei è particolarmente caratteristica dei lantanidi e dell'ittrio nei minerali costituenti delle rocce;

b) - si possono trovare anche in qualità di elementi accompagnatori, introdotti nel minerale principale per isomorfismo; questo caso sembra più frequente per lo scandio che per le altre terre rare. È infatti così che lo scandio si ritrova frequentemente come elemento accompagnatore di certi minerali delle rocce basiche, in particolare augite e biotite.

I lantanidi e l'ittrio non sono presenti in quantità apprezzabili e in maniera regolare che nei minerali per i quali vi è la possibilità di isomorfia dei fattori chimici, che mettono in evidenza l'affinità delle terre rare per il fluoro, l'acido fosforico, l'acido carbonico, i silicati e i metalli acidificabili. Alcuni di questi minerali sono molto diffusi e sono i fluoruri, le calciti, le apatiti e le piromorfite, i wolframati, gli ossidi complessi di uranio e i minerali di zirconio. - Nei fluoruri. La presenza di terre rare è stata grandemente studiata a causa dei notevoli fenomeni di fluorescenza e fosforescenza che caratterizzano questi minerali.

Le fluoriti contenenti terre rare sono frequentemente colorate in maniera caratteristica e suscettibili di fluorescenza più o meno viva sotto l'azione del calore (termoluminescenza) o dell'irradiazione da raggi ultravioletti o da raggi catodici.

È stato mostrato che le bande di luminescenza che appaiono per azione di radiazione UV sono emesse in preferenza in tre campi diversi dello spettro e che i tre colori caratteristici sono dovuti ai tre elementi delle terre rare che possono assumere lo stato bivalente.

La fluorescenza rossa (λ circa 630 m μ), molto termosensibile, è dovuta alla presenza di Sm^{2+} .

La fluorescenza blu (λ circa 420 m μ), caratteristica della fluorite, scompare per riscaldamento spinto al rosso, riappare per irradiazione con radio. È dovuta all'europio bivalente.

La fluorescenza verde (λ circa 570 m μ) non appare che a temperature inferiori a -60° o -70°C , dopo irradiazione con radio. È dovuta all'ittrio bivalente.

La relazione tra l'apparizione delle bande di luminescenza e la presenza delle terre rare allo stato bivalente è di grande interesse geologico: è stato anche stabilito un ordine di stabilità decrescente in funzione della lunghezza d'onda (Eu 420 m μ > Yb 570 m μ > Sm 630 m μ), che sottolinea la posizione particolare dell'europio e spiega la sua "indipendenza" geochimica a confronto delle altre terre rare. L'europio bivalente si troverà arricchito in molti minerali come la stronziani-

te, la piromorfite, la titanite, i feldspati potassici, come accompagnatore dello stronzio.

- Nella calcite. La calcite sembra, generalmente, contenere terre rare e le calciti più luminescenti sono anche le più ricche in terre rare. Gli elementi citati come eccitatori di luminescenza sono il neodimio, il samario e il disprosio.

- Nelle apatiti, piromorfiti e mimetiti. Questi minerali isomorfi contengono quantità di terre rare talora assai notevoli; si può spiegare questo fatto con la possibilità di isomorfismo tra il calcio o il piombo di questi minerali e le terre rare. Zambonini e Carobbi hanno mostrato la possibilità di soluzioni solide contenenti fino al 13-14% di fosfati, arseniati o vanadati di terre rare (Ce, Y, Sm, Nd, etc.) entro le apatiti, piromorfiti, mimetiti o vanadiniti sintetiche corrispondenti.

È interessante notare che nella wagnerite (fosfato di magnesio), al contrario, Cossa non riuscì a evidenziare terre rare, per cui risulta che la grande differenza dei raggi ionici tra lantanidi e magnesio impedisce relazioni di isomorfismo.

L'apatite è il solo minerale diffuso e quantitativamente importante delle prime cristallizzazioni rocciose che possa contenere quantità considerevoli di terre rare. Queste possono introdursi per isomorfismo, spesso con una concentrazione più alta nella parte esterna dei cristalli, che è indice, una volta più, che i lantanidi sono elementi di fine cristallizzazione. A questo proposito, le apatiti di origine pegmatica e in particolare nefelino-sienitiche sono nettamente le più ricche in terre rare con tenori che possono raggiungere il 5%; questa percentuale si può trovare nelle fluorapatiti per le quali la possibilità di isomorfia tra i fluoruri di calcio e terre rare gioca un ruolo favorevole. In Tabella II sono riportate

Tabella II

Minerale	Località	Terre rare riconosciute	Tenore %
Apatite	Schelingen, D	T. R.	1,66
Apatite	Jumilla, E	T. C.	
Apatite	Biella, I	Pr	
Apatite	California	Nd	
Apatite	Ontario	Nd	
Apatiti	Lebiaija, Urali, URSS	T. R.	1,05
	" " "	T. R.	1,54
	Monte Vissokaja, URSS	T. R.	2,05
Apatite di pegmat. sienitica	Norvegia	T. C.	5
Fluorapatite	Marino, I	T. C.	5,21
Fluorapatite	Pen. di Kola, URSS	T. C.	3
Fluorapatite di gabbro	Oedegarden, N	T. R.	1,25
	Krageroe, N	T. R.	0,33
Fosforite	Kara-Tan, URSS	T. R.	0,13
Fosforite	Ile de l'Océan	T. C.	0,0055

tati dati relativi alla presenza delle terre rare in alcune apatiti e fosforiti.

Anche nelle piromorfiti si trovano piccole quantità di terre rare (circa 0,05%). In uno studio geochimico dei minerali di piombo è stato mostrato che l'ittrio e i lantanidi non si presentano associati al piombo se non nei minerali clorofosfatici. Le piromorfiti sono caratterizzate da un forte arricchimento in europio e nelle piromorfiti di Friedrichsseggen, Ems, D raggiunge un tenore dello 0,1 %. Questa concentrazione va attribuita, come già detto, alla stabilità della valenza 2 dell'europio.

- Nei wolframati. I wolframati sembrano contenere quasi sempre delle terre rare. Sembra che i lantanidi e l'ittrio si localizzano più facilmente nelle scheeliti, con una certa differenziazione tra le terre ceriche (scheeliti di rocce eruttive intermedie) e le terre ittriche (scheeliti di rocce pegmatiche). Lo scandio, invece, mostra una marcata preferenza per le wolframiti (Fe,Mn)WO₄, a causa delle migliori relazioni di isomorfismo con Fe e Mn invece che con Ca.

La concentrazione di Sc nelle wolframiti può essere molto importante (fino all'1%) e fare dei residui di trattamento di questi minerali una fonte di materia prima notevole per lo scandio.

In Tabella III è riportata la concentrazione di terre rare in alcuni wolframati.

Tabella III

Minerale	Località	Terre rare riconosciute	Tenore %
Scheelite	Traversella, I	T.R.	0,12
Scheelite	Challant, I	T.R.	0,06
Scheelite	Valtoppa, I	T.R. tot (Eu, Sc)	0,11 (0,08)
Scheelite	Swaziland	T.R.	0,05
Scheelite	King Island	T.C. + Eu	0,4
Wolframite	Cinovec (Zinnwald), CS	Sc	
Wolframite	Erzgebirge, CS	Sc	1

Nei molibdati, per contro, le terre rare sembrano poco frequenti. Carobbi ne trovò solo delle tracce nella wulfenite di Bleiberg; invece ne trovò lo 0,13% nella crocoite (cromato di piombo) della Tasmania.

- Negli ossidi complessi di uranio e metalli pesanti. In questi minerali la presenza di terre rare è di regola e talora può raggiungere il 10%. Le terre rare possono accompagnare anche il torio, di modo che spesso si hanno minerali con composizioni estremamente complesse, che si possono giustificare solo mediante considerazioni di isomorfismo tra UO₂, ThO₂, CeO₂.

Anche le uraniniti si inseriscono nel discorso fatto sopra: il loro tenore in terre rare può essere molto ineguale e dipende dall'età del minerale studiato e dalle modificazioni metamorfiche

che può avere subito. Ellsworth osservò su di un campione di uraninite di Villeneuve, Québec, parzialmente dissociato per idrolisi termale, una forte diminuzione verso la superficie del tenore di terre rare, che si mostrano meno resistenti alla azione di agenti erosivi che altri componenti come gli ossidi di piombo e torio. Non sembra tuttavia possibile stabilire relazioni certe tra percentuali di terre rare e età delle uraniniti.

In tabella IV è riportata la quantità di terre rare presenti in alcuni minerali di uranio.

Tabella IV

Minerale	Località	Terre rare riconosciute	Tenore %
Uraninite	Black Hills, S. Dakota		2,08
Uraninite	Sinyaya Pola, Karelja		5,60
Uraninite	Gordonia, Sud Africa		3,20
Uraninite	Shinkolobwe, Zaire	T.R.	0,73
Uraninite	Villeneuve, Québec	T.C.	0,79-0,14
idrolizzata		T.Y.	3,31-1,61
Uraninite	Arendal, N		9,72
v. cleveite			
Uraninite	Llano Co., Texas		12,16
v. nivenite			
Uraninite	Jachimov, CS	Eu	2
v. pechblenda			

Le proporzioni relative tra le varie terre rare nei minerali di uranio sono spostate verso le terre ittriche. In letteratura si trova per una pechblenda di Jachimov un tenore di Eu eccezionale (2%). Si può pensare che in questo caso l'europio sia ridotto allo stato bivalente dall'irradiazione radiattiva dell'uranio. Anche lo scandio è stato scoperto praticamente in tutte le uraniniti analizzate.

- Nei minerali di zirconio. Anche questi minerali contengono quasi sempre piccole quantità di terre rare. Mentre le terre rare sono dei costituenti decisamente secondari degli zirconi non alterati, possono raggiungere tenori notevoli, fino al 5-6%, negli zirconi idratati e talvolta ancora maggiori nelle varietà più o meno trasformate: alvite, cirtolite, neagite, hagatalite, oyamalite (vedi Tab. V). In tutti questi minerali si trovano, accanto alle terre rare, altri cationi estranei (Fe, Ca, Mg, Al) e parallelamente l'anione silicato si trova in presenza di altri anioni estranei quali fosfato, titanato, ecc.

Considerazioni cristallografiche, basate sulla possibilità di scambio tra elementi di raggio ionico prossimi, permettono di interpretare le composizioni complesse che vi risultano. Sulla base di certe rassomiglianze cristallografiche, soprattutto tra zirconio e xenotime, alcuni autori suppongono che alcuni casi sopra citati non siano riferibili a minerali individualizzati, ma

a miscele di zircono e minerali di terre rare, dove i cristalli si sarebbero accresciuti gli uni sugli altri in seguito a fenomeni di crescita orientata.

Tabella V

Minerale	Località	Tenore %	Terre rare dominanti
Baddeleyite	Brasile	0,02	
Zircono	Brasile	0,2-0,3	
Zircono	Ontario	0,04	
Zircono	Vesuvio, I		T.C.+T.Y.
Zircono	Madagascar	1,4	T.Y.+0,1%Sc
Zircono	Ishikawa, Giappone	3,79	T.R.+Sc
Zircono	Vishnevyy-Gorsk, Urali		T.R.+Sc
Zircono idratato	Madagascar	4	T.Y., Y, Sc
" v. alvite	Alve, S	2,76	
" v. alvite	Iceland, N		T.Y., Yb
" v. cirtolite	Ontario	7,10	T.Y.+0,34%T.C.
" v. naegite	Mino, Giappone	6,68	T.Y.
" v. nagatalite	Iyo, Giappone	13,1	T.Y.
" v. oyamalite	Iyo, Giappone	17,7	

Tra le terre rare presenti nei minerali di zirconio si ha un predominio di quelle ittriche con forti tenori di itterbio. La presenza di scandio può spiegarsi con la similitudine tra il suo raggio ionico e quello dello zirconio.

- Nei silicati. La presenza di scandio è stata evidenziata in certi silicati quali berilli e topazi. La concentrazione di Sc è dell'ordine di 0,02-0,03% nelle acquemarine. È da notare che questi minerali abbondano nei giacimenti stanniferi, ove spesso si localizzano le terre rare. Nei berilli la presenza di Sc può anche spiegarsi a causa della possibilità di formazione di miscele isomorfe complete tra berillo ($Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$) e bazzite ($Sc_2Be_3[Si_6O_{18}]$), come mostrato da Graeser.

Tra i silicati di metamorfismo, i granati possono contenere tenori rilevanti di terre rare. L'ittrio è soprattutto contenuto nelle spessartine e può superare il 2%. Questo fatto è stato spiegato come conseguenza dei valori simili tra i raggi ionici di Y^{3+} e Mn^{2+} . Anche alcune melaniti sono risultate ricche in ittrio. Lo scandio può essere piuttosto abbondante nei piropi, dove sostituisce il magnesio.

Geochimica delle terre rare

La storia geologica e i processi di mineralizzazione delle terre rare si possono dedurre dalle osservazioni precedenti riguardanti le loro regole di ripartizione e localizzazione nelle rocce e nei minerali della crosta terrestre. Due sono le proprietà essenziali di questi elementi, l'una chimica e l'altra cristallografica: il carattere litofilo delle terre rare e le

scarse possibilità di isomorfismo con gli elementi comuni.

Per quanto riguarda la formazione delle rocce ignee, Goldschmit ha dato una classificazione (Tab. VI) sulla base della ripartizione geochimica degli elementi, nella prima fase di separazione del magma fuso, tra il liquido a base di ferro (elementi siderofili), di solfuri (elementi calcofili), di silicati (elementi litofili) e il letto di vapore (elementi atmofili). Le terre rare appartengono agli elementi litofili.

In un secondo stadio, la solidificazione del magma, le terre rare non seguirono gli elementi comuni della prima e principale cristallizzazione dei silicati fusi, quali l'alluminio, il magnesio, il ferro e i metalli alcalini, ma rimasero in soluzione assieme ad altri elementi rari (Zr, Hf, Nb, Ta, W, U) fino a che non raggiunsero un arricchimento sufficiente e si separano alla fine della cristallizzazione in fase propria, cioè sotto forma di minerali specifici.

Tabella VI - Le terre rare nella differenziazione magmatica.

Elementi siderofili	Elementi calcofili	Elementi litofili	Elementi atmofili
Fe, Ni, Co P, (As), C Ru, Rh, Pd, Os, Ir Pt, Au, Ge, Sn Mo, (W), (Nb), Ta	((O)), S, Se, Te Fe, (Ni), (Co) Cu, Zn, Cd, Pb, Sn Ge, Mo As, Sb, Bi Ag, (Au), Hg, Pd, Ru (Pt), Ga, In, Tl	O, (S), (P), (H) Si, Ti, Zr, Hf, Th, (Sn) F, Cl, Br, I, B, Al, (Ga) Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd Sm, Eu, Gd, Tb, Dy Ho, Er, Tm, Yb, Lu Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg Ca, Sr, Ba, (Fe), V, Cr, Mn (Ni), ((Co)) Nb, Ta, W, U, ((C))	H, N, C, (O), Cl, Br, I He, Ne, Ar, Kr, Xe
() poco abbondante (()) in piccole quantità			

Gli elementi delle terre rare mostrano una scarsa disposizione a partecipare per isomorfismo alla formazione di minerali comuni del gruppo dei silicati. Questa scarsa affinità cristallografica delle terre rare con gli altri elementi trivalenti è una conseguenza del loro grande raggio ionico, che impedisce l'introduzione del loro reticolo in quello dei minerali tipici delle rocce. È stato proposto il seguente meccanismo di cristallizzazione che si suddivide in tre fasi: la prima è quella che porta alla cristallizzazione di certi minerali metallici (magnetite, pirrotina), la seconda è quella che porta alla formazione dei silicati comuni (in particolare feldspati) e l'ultima raggruppa gli elementi a raggio ionico molto piccolo (B, Be, Li) o molto grande (La, Th, U). È importante notare a questo proposito che i raggi ionici dei lantanidi e dell'ittrio sono uguali o superiore a 1 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$),

con un massimo per il lantanio (1,22 Å), mentre quelli degli altri elementi comuni sono molto più piccoli (vedere Tab. VII).

Tabella VII - Raggi ionici delle terre rare e di altri elementi.

Simbolo	V ⁵⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Ti ⁴⁺	Zr ⁴⁺	Hf ⁴⁺	Th ⁴⁺	U ⁴⁺	
N° atomico	23	41	73	22	40	72	90	92	
R(ångstrom)	0,61	0,64	0,65	0,64	0,87	0,86	1,10	1,05	
Simbolo	Sc ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺
N° atomico	21	39	57	58	59	60	61	62	63
R(ångstrom)	0,83	1,06	1,22	1,18	1,16	1,15	-	1,13	1,13
	Ga ³⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺	
	64	65	66	67	68	69	70	71	
	1,11	1,09	1,07	1,05	1,04	1,04	1,00	0,99	
Simbolo	B ³⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	V ³⁺	Fe ³⁺	Ti ³⁺	Mn ³⁺		
N° atomico	5	13	24	23	26	22	25		
R(ångstrom)	0,20	0,57	0,64	0,65	0,67	0,69	0,70		
Simbolo	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	
N° atomico	12	20	38	56	25	26	28	84	
R(ångstrom)	0,78	1,06	1,27	1,43	0,91	0,83	0,78	1,32	
Simbolo	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺						
N° atomico	3	11	19						
R(ångstrom)	0,78	0,98	1,33						

Le piccole differenze di raggio ionico tra i lantanidi mostrano la stretta somiglianza di questi elementi, ai quali va aggiunto l'ittrio (1,06 Å), che si trova tra il disprosio (1,07 Å) e l'olmio (1,05 Å), giustificando così il fatto che si trovino sempre miscelati allo stato naturale. Pertanto, la variazione continua dei loro raggi ionici (contrazione lantanidica) che si accompagna alla diminuzione del carattere elettropositivo, fa apparire tra le due estremità del gruppo una differenza di proprietà cristallochimiche tale da poter separare le terre rare in due gruppi: gruppo cerico e gruppo ittrico.

All'estremità ittrica della serie, lontano dal lutezio (0,99Å), lo scandio occupa una posizione a parte e si avvicina a certi elementi più comuni; questo fatto spiega perchè lo scandio non sia un elemento di fine cristallizzazione come i lantanidi, ma si trovi piuttosto in certi costituenti delle rocce della cristallizzazione principale, ricche in magnesio, alluminio e ferro (in particolare nell'augite).

Il confronto del raggio ionico dei diversi elementi ha permesso di interpretare certi aspetti apparentemente anomali nel comportamento delle terre rare. Così l' "imboscamento" dei lantanidi allo stato bivalente deve essere attribuito al fatto che due elementi con la medesima valenza e con raggio ionico molto pros-

simo non si separano nella cristallizzazione frazionata del magma. Tipico è il caso dell'europio, che si trova in piccole quantità nelle miscele naturali di terre rare, ma in quantità talora notevoli nei minerali di piombo e soprattutto di stronzio. Il raggio ionico dell'europio bivalente, valutato pari a 1,2 o 1,3 Å, è in effetti molto prossimo a quello del piombo (1,32) e dello stronzio (1,27). In minor misura è probabile che il samario e l'itterbio si trovino arricchiti allo stesso modo in certi fluoruri, fosfati e altri minerali alcalino-terrosi.

D'altra parte, i numerosi esempi di "fissazione" di certi ioni nei minerali di altri elementi aventi raggi ionici prossimi, ma valenze diverse, si possono interpretare considerando che è la similitudine di dimensione degli ioni a regolare le condizioni di scambio e la possibilità di introduzione dei costituenti secondari nel minerale principale, e non l'uguaglianza della valenza. Goldschmidt ha dato come esempi frequenti le seguenti sostituzioni:

Na ⁺ da Ca ²⁺	; K ⁺ da Ba ²⁺	; Fe ²⁺ da Sc ³⁺	; Ca ²⁺ da Y ³⁺	;			
0,98	1,06	1,33	1,44	0,83	0,83	1,06	1,06
Sc ³⁺ da Zr ⁴⁺	; Zr ⁴⁺ da Nb ⁵⁺						
0,83	0,87	0,64	0,64				

Secondo Goldschmidt, tutti questi fenomeni di sostituzione isomorfa avverrebbero con un guadagno energetico del reticolo cristallino, essendo cioè i cationi a carica maggiore a sostituire gli altri e non viceversa; si spiegherebbe così l'arricchimento di certi minerali a detrimento di un elemento comune più abbondante. Questa interpretazione è stata criticata da Tauson poichè gli sembrò non sempre consona alle osservazioni sperimentali (in particolare per i minerali di Mg costituenti le rocce, dove Li⁺ è arricchito rispetto a Sc³⁺, e nei plagioclasti, dove Na⁺ prevale su Y³⁺). In realtà, questi fenomeni sono più complessi e, per spiegare la sostituzione isomorfa, occorre fare considerazioni termodinamiche quali le variazioni del potenziale energetico del reticolo cristallino dei minerali in funzione della temperatura di cristallizzazione. I minerali stabili ad alta temperatura (cioè formati all'inizio della cristallizzazione del magma) hanno un potenziale energetico di reticolo negativo, mentre quelli che si sono formati alla fine della cristallizzazione a temperature più basse hanno un potenziale energetico di reticolo positivo. Tauson cita, ad esempio, le sostituzioni "accoppiate" di (MgCa) da (ScNa) nella augite, di (Ca Ca) da (Y Na) nella titanite, che avvengono con un guadagno energetico del reticolo, e quelle di (Ca Al) da (Y Mg) nell'augite, di (Mg Si) da (Sc Al) nella biotite, di (Ca Ti) da (Y Al) nella titanite, che, secondo i suoi calcoli, avverrebbero con diminuzione del potenziale di reticolo. Questa teoria ha il vantaggio di spiegare certi tenori eccezionali di terre rare nei minerali di prima cristallizzazione; lo studio delle apatiti risulta particolarmente interessante da questo punto di vista.

Comunque, si deve ammettere come regola generale che le sostituzioni devono avvenire in modo che globalmente sia conservato l'equilibrio delle valenze nella composizione chimica del minerale dove si sono prodotte le "fissazioni" degli elementi rari. Questo equilibrio si realizza sia con l'ingresso nel reticolo cristallino di altre parti costitutive, come l'eventuale apparizione di lacune, sia con l'introduzione di un anione di valenza superiore in contemporanea a quella del catione di carica maggiore. Alcuni esempi di queste sostituzioni sono illustrati qui sotto:

- a) la sostituzione del calcio o del piombo da parte delle terre rare è molto frequente, come abbiamo visto. L'esempio classico è quello di Y^{3+} che sostituisce Ca^{2+} nella fluorite, senza deformare il reticolo in maniera notevole. Gli ioni fluoro in eccesso fanno evidentemente apparire delle cariche che sono equalizzate dalla formazione di lacune nel reticolo;
- b) nella titanite $CaTiSiO_5$ l'introduzione di terre ittriche Y^{3+} in luogo di Ca^{2+} è accompagnata dalla sostituzione di Al^{3+} per Ti^{4+} ;
- c) tipici esempi di equalizzazione delle valenze nel reticolo cristallino si hanno con l'isomorfismo dei silicati: il borosilicato homilite $(Fe^{2+}, Mg)Ca_2B_2Si_2O_{10}$ è isomorfo della gadolinite $Fe^{2+}Y_2Be_2Si_2O_{10}$, essendo Ca sostituito Y e B^{3+} da Be^{2+} . Stesso discorso tra l'epidoto $Ca_2(Al, Fe^{3+})_3Si_3O_{12}OH$ e l'allanite $(Ca, Ce^{3+})_2(Al, Fe^{3+})_3Si_3O_{12}OH$, dove Ce^{3+} non sostituisce Al^{3+} ma Ca^{2+} , e, nelle stesse proporzioni, degli ioni Al^{3+} sono sostituiti da ioni Mg^{2+} o Fe^{2+} di diametro simile;
- d) il tenore in torio della monazite si spiega con la sostituzione simultanea di Ce^{3+} con Th^{4+} e dell'anione $(PO_4)^{3-}$ con $(SiO_4)^{4-}$;
- e) per i wolframati si è visto che le varie terre rare mostrano una netta tendenza alla localizzazione selettiva. I lantanidi e l'ittrio, i cui raggi ionici sono prossimi a quelli del calcio (1,06 Å), sostituiscono quest'ultimo nelle scheeliti, invece lo scandio si introduce nelle wolframiti in luogo di Fe^{2+} (o di Mn^{2+} , $R=0,91$ Å) con scambio simultaneo di $(WO_4)^{2-}$ con $(NbO_4)^{3-}$ o $(TaO_4)^{3-}$;
- f) nei minerali di uranio l'introduzione di ioni estranei quali torio e terre rare è di regola e si spiega con l'identità dei raggi ionici (Th^{IV} : 1,10 Å, U^{IV} : 1,05 Å). Tra le terre rare quelle ittriche medie (Gd, Tb, Dy, Ho, Er) hanno raggio ionico più prossimo all'uranio e sono quelle più abbondanti nei vari minerali che contengono quest'ultimo (uraniniti, etc.);
- g) i minerali di zirconio sono soprattutto arricchiti in scandio, poichè il suo raggio ionico è più prossimo a quello dello zirconio (0,87 Å) che a quello dei lantanidi. La composizione

delle terre rare nei minerali di zirconio è fortemente arricchita in termini ittrici pesanti (itterbio in particolare) in quanto questi elementi possiedono dimensioni ioniche più prossime a quelle dello zirconio;

h) i granati, infine, costituiscono un buon esempio di introduzione di terre rare in funzione della similitudine dei raggi ionici. La concentrazione dell'ittrio nelle spessartine si spiega con le dimensioni prossime di Y^{3+} e Mn^{2+} , essendo la sostituzione di tipo "accoppiato" tra $(Mn^{2+}Si^{4+})$ e $(Y^{3+}Al^{3+})$. Lo scandio si concentra invece nei piropi in sostituzione di Fe^{2+} o Mg^{2+} .

Esiste invece una netta incompatibilità di isomorfismo tra le terre rare e l'alluminio, che si deve attribuire alla grande differenza tra i loro raggi ionici: gli ioni dei lantanidi sono in effetti mediamente due volte più grandi di quello dell'alluminio ($R=0,57 \text{ \AA}$). Benchè si siano preparati sinteticamente certi allumino-silicati contenenti terre rare, corrispondenti in composizione a minerali naturali quali anortite e nefelina, non si trovano nelle rocce dei minerali di questo genere: gli allumino-silicati naturali presentano altre strutture cristalline, nelle quali gli ioni delle terre rare, voluminosi e fortemente elettropositivi, non possono introdursi nella parte complessa della molecola ma si devono introdurre come ioni puri. Lo scandio, invece, poichè ha raggio ionico più piccolo, può partecipare in una certa misura alla formazione di minerali alluminosi, come testimonia la sua presenza nell'augite e nell'orneblenda (rispettivamente pirosseno e anfibolo alluminosi).

Alla luce di queste considerazioni, e tenendo conto delle differenze di basicità che esistono nella serie dei lantanidi, si può dare uno schema dell'ordine cronologico di cristallizzazione delle terre rare nel corso del raffreddamento del magma. Nella prima fase di cristallizzazione delle rocce ignee, i lantanidi partecipano poco alla formazione dei principali costituenti e non entrano che in proporzioni notevoli nelle apatiti, in base alla similitudine dei loro raggi ionici con quello del calcio e alla grande affinità delle terre rare per l'acido fosforico dall'altra. Alla fine della cristallizzazione delle rocce eruttive, le terre rare, costituendo dei minerali propri, si localizzano preferenzialmente nelle rocce pegmatiche. Nel corso di questa localizzazione appare una prima differenziazione nel gruppo dei lantanidi: le terre ceriche si concentrano prevalentemente nelle pegmatiti nefelino-sienitiche e le terre ittriche nelle pegmatiti granitiche, più acide. Questa ripartizione mostra la differenza di basicità esistente tra le terre ceriche e le terre ittriche, che sono delle basi meno forti delle prime. Il fatto che i lantanidi e l'ittrio non si separino dal magma roccioso che alla fine del processo di cristallizzazione permette di spiegare la grande diversità e il numero elevato dei minerali delle terre rare. In effetti, i minerali di prima cristallizzazione degli elementi litofili si separano da una grande massa, che, dalla sua composizione

globale, permette la formazione dei costituenti comuni delle rocce in buone condizioni di riproducibilità, anche se in ambienti molto diversi tra loro. I minerali delle terre rare, invece, si formano da una frazione residua relativamente piccola della massa rocciosa liquida iniziale, nella quale le separazioni o gli arricchimenti successivi e il raffreddamento finiscono per imporre condizioni di cristallizzazione ben definite, che possono variare localmente entro grandi limiti sulla base della soluzione madre residua. A titolo di esempio riportiamo la sequenza di cristallizzazione in un granito pegmatico della Norvegia meridionale:

- inizialmente, formazione di fosfati nell'ordine di basicità decrescente dei lantanidi: monazite (fosfato cerico), poi xenotime (fosfato ittrico). Questa cristallizzazione riguarda la maggior parte delle terre ceriche;
- in seguito, combinazione delle terre ittriche in eccesso con gli acidi niobico e tantalico (fergusonite, samarskite, euxenite), seguita dalla cristallizzazione di niobati e tantalati praticamente esenti da terre rare (columbite, tantalite);
- infine, solidificazione dei silicati: gadolinite, allanite.

Lo scandio, come già detto, a causa del suo più piccolo raggio ionico e del carattere elettropositivo meno accentuato, partecipa molto di più alla formazione dei minerali delle rocce di prima cristallizzazione, di modo che la sua cristallizzazione è già in gran parte avvenuta quando i lantanidi cominciano a trovare le condizioni favorevoli per cristallizzare. Lo scandio non ha quindi che pochi minerali propri: infatti, il solo di una certa importanza è la thortveitite, che si localizza in certe pegmatiti con tenori eccezionali di scandio, dove questo elemento è potuto rimanere in concentrazioni notevoli nella parte rocciosa non solidificata fino al momento della precipitazione tardiva dei silicati meno comuni (silicati ittrici, zircone, etc.).

I fenomeni di metamorfismo pneumatolico sono poco frequenti per i lantanidi e non sono del tutto caratteristici dei processi di cristallizzazione di questi elementi. I processi di pneumatolisi, invece, sono molto importanti per quanto riguarda lo scandio, che talora si trova concentrato in maniera marcata in certe masse granitiche contenenti minerali di stagno, come nell'Erzgebirge.

Un altro interessante esempio di metamorfismo riguardante le terre rare si ha nei massicci dell'Ucraina, dove certe rocce eruttive granitiche e dioritiche sono state la sede di un intenso metasomatismo alcalino, che ha avuto l'effetto di sostituire il calcio ed il potassio di certi minerali con sodio, con simultanea concentrazione di elementi rari quali zirconio, torio, uranio e terre rare.

Esaminiamo infine il comportamento delle terre rare nei processi di erosione e sedimentazione. È noto che in questi fenomeni, la resistenza o la facilità di distruzione dei minerali e delle rocce dipende essenzialmente dalla stabilità dei loro cos-

tituenti e dalle possibilità di solubilizzazione, di idrolisi o di reazioni secondarie di questi costituenti con altre sostanze a contatto (ossigeno, anidride carbonica, etc.). Seguendo le possibilità, gli elementi possono subire vari processi geologici, passando attraverso diversi stadi che vanno dal residuo insolubile e inattaccabile (sabbie, quarzo) e dal deposito sedimentario idrolizzato amorfo (argilla) ai prodotti di ossidazione come i minerali di ferro, ai diversi carbonati più o meno stabili e infine agli altri prodotti di reazioni secondarie che possono cancellare completamente l'origine primaria di certi costituenti.

Questi fenomeni d'erosione o di metamorfismo idrotermale hanno luogo a temperature relativamente basse, per le quali i fattori cristallografici di isomorfismo, che erano preponderanti nella formazione delle rocce ignee, passano in secondo piano rispetto ai fattori chimici cioè alle affinità reciproche degli elementi in presenza di basicità.

I fattori di affinità sono soprattutto marcati per i fosfati di terre rare e per la monazite in particolare, che dimostra una resistenza eccezionale all'azione erosiva dell'acqua e una stabilità chimica che le permette di ritrovarsi indecomposta come residuo insolubile della distruzione di rocce pegmatiche. Dopo l'eliminazione delle altre parti costitutive di queste rocce per effetto dell'erosione fluviale o marina, la monazite si concentra con qualche altro minerale resistente nelle sabbie risultanti e, dopo l'eliminazione progressiva delle parti più leggere per azione di correnti o onde, si produce un arricchimento selettivo in qualche minerale pesante, tra i quali sono più abbondanti la monazite, l'ilmenite, lo zirconio, o mediamente pesante, quale granato, titanite, rutilo, xenotime, etc. Questi minerali costituiscono i depositi di "sabbie a monazite", localizzate su certi litorali o nei letti dei fiumi e che sono state per lungo tempo i soli giacimenti industriali di terre rare.

Nel caso di altri minerali di terre rare, la resistenza alla erosione è un po' meno marcata, in modo che le terre rare possono passare più o meno grandemente in soluzione. Poiché le terre rare sono delle basi relativamente forti, esse resistono all'azione idrolitica dell'acqua ed entrano nel ciclo di circolazione geologica degli elementi; in questo modo le terre rare sono entrate nell'acqua marina ed anche nelle acque sorgive.

Lo scandio, al contrario, tende ad idrolizzarsi e si trova soprattutto nelle argille e in certi prodotti di ossidazione come i minerali di ferro sedimentari.

Presentazione della Parte II

Si tratterà la mineralogia descrittiva delle specie contenenti terre rare, con particolare enfasi sulle specie di recente scoperta e su quelle reperibili nella regione alpina. Inoltre in Appendice si cercheranno di chiarire alcuni concetti termodinamici e di struttura della materia presentati in questa Parte I.

ANATASIO

di Franco Ponte

Non so quale inconscio motivo, ma probabilmente attribuibile alla rarità reale o presunta di alcune specie, indipendentemente dalla loro esteticità, faccia scoccare in alcuni collezionisti la scintilla di un'accanita ricerca di certi minerali. Per quanto mi concerne, confesso di avere un'affinità elettiva per l'anatasio e di essere diventato un fanatico nella sua ricerca, soprattutto dopo gli interessanti ritrovamenti da me fatti in Val di Viù e riportati sul Notiziario '83.

L'anatasio è a mio avviso uno dei minerali più belli ed eleganti, caratterizzato da una pletora di abiti cristallini e di colori. Il suo nome, che in greco significa estensione, è in relazione alla sua forma di bipiramide fortemente allungata, mentre la denominazione impropria di "ottaedrite" è dovuta al fatto che i cristalli possono sembrare degli ottaedri allungati. L'abito cristallino più diffuso è quello bipiramidale, meno frequenti sono le bipiramidi tronche, nonché le combinazioni con le facce di prisma e di pinacoide. Il suo colore va dal nero all'incolore, passando attraverso una vasta tonalità di blu, verde, bruno, rosso-arancio e paglierino. La sua formula chimica è TiO_2 e lo colloca nella classe degli ossidi. Si trova abbastanza diffusamente negli gneiss alpini e negli scisti cristallini associati, mentre le altre giaciture nelle Alpi sono molto rare.

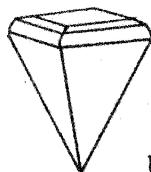
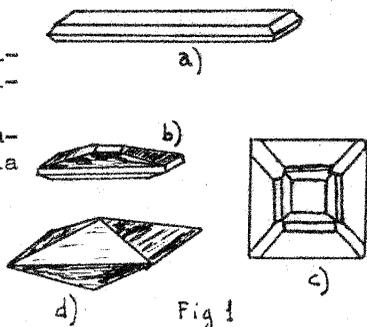
Per anni ho osservato le meravigliose forme dell'anatasio al microscopio, cominciando dagli esemplari rinvenuti al Miage, a Beura, a Villadossola, negli gneiss dell'Arbola.

All'inizio dell'84, col mio amico Aigotti, mi sono recato al Monte Cavallaria alla ricerca di blenda, siderite e quarzo. Scavando, notai in una vena di melma talcosa dei piccoli gruppi di quarzo ialino; decisi allora di prendere alcune drusette da osservare al microscopio con la speranza di trovare qualche abito particolare di quarzo o qualche geminazione. Ma ecco la sorpresa! Sotto il microscopio vidi una moltitudine di anatasi con colori dall'azzurro scuro al celestino chiaro, dal verdino al bianco grigio. L'abito di questi anatasi è nettamente tabulare, con facce di prisma assenti e ampi pinacoidi (Figg. 1 a,b,c,d). Solamente su di un campione ho notato due cristallini di forma nettamente emimorfa. (Fig. 2).

Verso la metà dell'84, in collaborazione all'amico Paolo Bosio, mi sono recato a Lercheitini in Val di Binn, nel Vallese, dove ho potuto reperire interessanti campioni di anatasio, con colore, lucentezza e abito molto caratteristici.

A settembre, con l'amico Elvio Aigotti ed il neofita Behini, sono andato a Margone, in Val di Viù, alla ricerca di albite. Questa era ricoperta da uno strato di aragonite spugnosa e la sorpresa si ebbe quando, acidati i campioni, vennero alla luce incrostazioni di cristalli di anatasi. L'abito di questi anatasi è abbastanza vario. Gli individui isolati e più grandi sono a facce lisce o striate con la bipiramide completamente sviluppata. Altri cristalli sono invece costituiti da bipiramidi con i vertici tronchi oppure sono nettamente tabulari. Gli anatasi tabulari sono di colore celestino, mentre le bipiramidi sono grigio azzurre, a volte con zone rossicce. I cristalli di anatasio di questa località sono spesso associata ad una tormalina colorata in nero o in giallo verde.

Le mie osservazioni ora riportate non hanno assolutamente la pretesa di dire al lettore che cos'è l'anatasio, ma vogliono evidenziare nuove località di ritrovamento con i relativi abiti e colorazioni.



I MINERALI DEL GRUPPO DELLA CRICHTONITE NELLA REGIONE ALPINA
E LA "DAVIDITE" DI PIANCHE

di Paolo Bosio

Chi alle recenti borse di Torino e Monaco di Baviera ha osservato attentamente le esposizioni di minerali alpini appartenenti a musei e collezioni private, avrà senza dubbio notato un esemplare proveniente da Pianche (CN), portante la dicitura Senaite e del tutto analogo alla cosiddetta "Davidite". Scopo di questa nota è chiarire la natura del minerale di Pianche e fare una breve rassegna sulle giaciture alpine dei minerali del gruppo della Crichtonite, cui appartengono sia la Senaite che la Davidite.

I minerali del gruppo della Crichtonite cristallizzano nel sistema trigonale, sono ossidi complessi di ferro e titanio, formula $AM_{21}O_{38}$, la cui denominazione dipende dal catione principale che occupa la posizione A (Gatehouse et al., 1978), essendo A = Ca, Pb, Sr, Ba, Na, K, terre rare leggere; M = Ti, Fe, Mn, Zn, U, Cr, Zr, terre rare pesanti e altri elementi.

Eccetto la Loveringite (Kelly et al., 1979), le altre specie del gruppo della Crichtonite sono tipici minerali pegmatici primari.

Se come catione principale nella posizione A si trova Pb abbiamo la Senaite $Pb(Ti,Fe,Mn)_{21}O_{38}$, se si trova Sr abbiamo la Crichtonite $(Sr,La,Ce,Y)(Ti,Fe,Mn)_{21}O_{38}$, se terre rare del gruppo del cerio la Davidite $(La,Ce)(Y,U,Fe^{+2})(Ti,Fe^{+3})_{20}(O,OH)_{38}$, se Na la Landauite $NaMnZn_2(Ti,Fe^{+3})_6Ti_{12}O_{38}$, se Ca la Loveringite $(Ca,Ce)(Ti,Fe^{+3},Cr,Mg)_{21}O_{38}$, se Ba la Lindsleyite $(Ba,Sr)(Ti,Cr,Fe,Mg,Zr)_{21}O_{38}$, se K la Mathiasite $(K,Ca,Sr)(Ti,Cr,Fe,Mg)_{21}O_{38}$ (Fleischer, 1983 e 1984).

In base alla sempre possibile presenza di uranio nella struttura, i minerali del gruppo della Crichtonite possono essere metamictici, cioè avere il reticolo cristallino distrutto dalla radioattività. Dalle località alpine sono noti spesso cristalli non metamictici.

Fino a poco tempo fa l'unica specie nota nelle Alpi era la Crichtonite, che proveniva in bei cristalli dall'Oisans, Isère, e da La Grave, Hautes Alpes. (Alcuni buoni esemplari di Crichtonite sono ancora stati trovati dallo scrivente nell'ottobre 1984 presso il Plan du Lac, St. Christophe-en-Oisans, in associazione con monazite, anatasio, etc.)

Grossi cristalli (fino a 2,5 cm) di un minerale della serie Davidite/Crichtonite furono trovati a Tavetsch, Grigioni (Niggli e Monn, 1978). Dopo nuove determinazioni analitiche il minerale è risultato essere Crichtonite (Fehr e Roehrbauer, 1984). I cristalli, non metamictici, furono trovati in un litoclase che si sviluppò attraverso una pegmatite prealpina.

Davidite metamictica è stata trovata su di un pezzo di pegmatite a Lohning, Rauris, Austria (Von Meixner, 1979). Questa Davidite contiene il 12,51% in peso di UO_2 , che costituisce il più alto contenuto di uranio per questa specie.

Crichtonite/Senaite contenente renio è stata descritta (Sarp et al., 1981) su materiale raccolto anticamente in Vallè d'Aosta o nel Vallese.

Nel 1983 (Fehr e Roehrbauer, 1984) fu trovato un minerale del gruppo della Crichtonite nei gneiss di Lohning, sia all'interno del gneiss fengitico che nelle fessure che attraversano la roccia. Da un'analisi semiquantitativa il minerale è risultato essere una Loveringite con alto tenore di K.

Infine a Pianche di Vinadio, in realtà in comune di Sambuco, CN, è noto da alcuni anni un minerale denominato "Davidite" (Piccoli, 1981), in paragenesi con vari minerali in una anatesite biotitica. In base ad analisi diffrattometriche i cristalli di "Davidite" furono riferiti ad un Tipo I non metamictico ed a un Tipo II probabilmente metamictico. L'analisi qualitativa evidenziò la presenza di Ti, Fe^{+2} , Pb e piccole quantità di Sr, Zn, U e Y.

Analisi condotte di recente presso l'Istituto di Mineralogia dell'Università di Torino hanno permesso di attribuire i cristalli in questione alla Senaite, sebbene si abbia un contenuto di ittrio insolitamente elevato (Maletto, com. pers.).

Siamo in presenza, quindi, di una specie segnalata in Italia per la prima volta, anche se è molto probabile che i minerali del gruppo della Crichtonite siano più diffusi di quanto si possa credere. La loro identificazione risulta comunque piuttosto difficile e la somiglianza di queste specie con forme lamellari di ematite o ilmenite, con le quali la Crichtonite è stata a lungo confusa, non è certamente di aiuto.

Bibliografia

- FEHR, T. & ROEHRBAUER, J. (1984): Lapis, Jg. 9, Nr. 10, 26
FLEISCHER, M. (1983): Glossary of Mineral Species, the Mineralogical Record Inc., Tucson
FLEISCHER, M. (1984): Mineralog. Record, 15, 1, 51-54
GATEHOUSE, B.M.; GREY, I.E.; CAMPBELL, I.H. & KELLY, P. (1978): Amer. Miner., 63, 28-32
KELLY, P.; CAMPBELL, I.H.; GREY, I.E. & GATEHOUSE, B.M. (1979): Can. Miner., 17, 635-638
MEIXNER, H. (1979): Karinthin, F. 81, 144-147
NIGGLI, E. & MONN, R. (1978): Lapis, Jg. 3, Nr. 9, 22-23
PICCOLI, G.C. (1981): Riv. Mineral. It., 1, 19-21
SARP, H.; BERTRAND, J.; DEFERNE, J. & LIEBICH, B.W. (1981): N. Jb. Miner. Mh., 433-442

VITA DEL GRUPPO

9° Rassegna mineralogica 1984

Superate le difficoltà e formalità burocratiche che avevano imposto l'intervallo di un anno nella serie delle rassegne mineralogiche, si è svolta nelle giornate di sabato 31/3 e domenica 1/4 la 9° edizione della manifestazione che come di consueto ha riscosso notevole successo, sia di partecipanti (tutto esaurito) che di pubblico.

Partecipazione alla mostra di TRZIC

I soci Giacomino, Mantabone, Toja e Bosio hanno partecipato alla mostra di TRZIC in Jugoslavia tenutasi nei giorni 12 - 13 maggio.

Tanto avventuroso il viaggio quanto interessante la manifestazione ed i campioni reperiti, tra altro eccezionali pirrotine.

Rassegna Artigianato

Il G.M.P.V. ha partecipato nella sezione culturale alla Rassegna Artigianato tenutasi a Pinerolo dal 26/8 al 2/9 allestendo una significativa vetrina e mantenendo aperta al pubblico la civica collezione.

Gita a Grenoble

Il 2 Settembre è stata effettuata una gita a GRENOBLE in occasione dell'incontro-scambio minerali. Oltre quaranta i partecipanti del G.M.P.V. che in autopolman, su invito degli amici del CLUB DAUPHINOIS DE MINERALOGIE ET PALEONTOLOGIE hanno aderito all'iniziativa. Ottima l'accoglienza riservata e soddisfazione grande per tutti. Notevole il numero di minerali scambiati.

E' già stata programmata la ripetizione dell'iniziativa prevista per domenica 1° settembre 1985.

Attività per le scolaresche

Continua, grazie in particolare alla collaborazione della prof.ssa Rita GENNERO, di Dina ROCHON, Mario GERLERO e altri amici del Gruppo, l'attività per le scolaresche che si sviluppa di norma al primo sabato di ciascun mese, previ accordi con le insegnanti, attività consistenti in relazione, visite guidate alla collezione cittadina, distribuzione di campioni, ecc.

Tale iniziativa è rivolta in particolare alle classi elementari e medie.

Cena di gruppo

Si è tenuta nella sera del 23/2/1985 presso il ristorante "La Posta" di CAVOUR, la cena sociale. Venticinque i partecipanti. Inutile sottolineare i livelli cui la "temperatura ambientale" è giunta coadiuvata dalla giusta gradazione del "rosso" servito.

10° Rassegna Mineralogica

Nei giorni 30 - 31 marzo 1985 si è svolta la 10° Rassegna Mineralogica. Complete le sale disponibili, sempre nutrita la partecipazione del pubblico e di ottimo livello il materiale esposto.

Per ricordare questa decima edizione è stata predisposta e distribuita ai partecipanti, dall'Assessore PONSAT, una medaglia ricordo, cosa che ha riscosso l'unanime apprezzamento. La stessa medaglia è disponibile in sede per i soci che non fossero stati presenti alla rassegna.

Allestimento vetrina presso il museo civico

In data 25/4/1985 finalmente è stato realizzato quello che ha rappresentato per tanti anni il pallino del Gruppo, vale a dire la stabile presenza del G.M.P.V. presso il Museo di Scienze Naturali di Pinerolo.

Quanto sopra è stato possibile anche dalla collaborazione e disponibilità del Prof. STRANI, motore e praticamente artefice della sezione. E' stato così possibile allestire nella prima sala del Museo, una bella e capiente vetrina completata da ottimi campioni, in parte prelevati dalle vetrine della sede, altri donati da alcuni soci e dal Prof. Strani.

Va segnalata la donazione del sig. Flavio ROSSO di CUMIANA consistente in una magnifica Rosa del Deserto (70 Kg.), che fa bella mostra di sé nella seconda sala del Museo di Scienze Naturali.

Minerali alle scuole

Sono stati forniti, tramite il sig. TRAVERS Marco, alcuni campioni agli allievi delle scuole elementari di Pomaretto. Il materiale didattico è stato accompagnato da un invito a visitare la collezione cittadina.