

EKANITE NEI PROIETTI VULCANICI DI PITIGLIANO (GROSSETO)

FRANCESCO DEMARTIN

Laboratorio di Strutturistica Chimica, Università di Milano, via Venezian 21, 20133 Milano

CARLO MARIA GRAMACCIOLI, GIUSEPPE LIBORIO

Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Milano, via Botticelli 23, 20133 Milano

CORRADO TUMAINI

Via Fusinato 16, 21013 Gallarate (Varese)

RIASSUNTO. — Un minerale, in nitidi cristallini prismatici di colore verde bottiglia, è stato osservato in un proietto vulcanico feldspatico di Case Collina, a Pitigliano (Grosseto), associato a quarzo, feldspato e pirosseno.

I dati diffrattometrici (spettro di polveri, raccolta dei riflessi da cristallo singolo) sono in accordo con l'ekanite, un silicato di calcio e torio. I parametri della cella elementare sono: $a = 7,447$ (1), $c = 14,987$ (15) Å, con gruppo spaziale I422. L'analisi semi-quantitativa eseguita alla microsonda rivela la presenza di calcio, silicio, torio ed uranio in quantità essenziale, con minori quantità di potassio e di terre rare.

ABSTRACT. — Small bottle-green crystals, of well-formed prismatic habit have been found in a volcanic xenolith at Case Collina, Pitigliano, Tuscany. This xenolith is made principally of feldspar, with minor quartz and pyroxene.

X-ray diffraction data (powder pattern, single-crystal data) are in agreement with ekanite, a calcium-thorium silicate. The unit-cell parameters are: $a = 7.447$ (1), $c = 14.987$ (15) Å, with space group I422. Semi-quantitative microprobe analysis indicates the presence of calcium, silicon, thorium and uranium in essential amounts, with minor amounts of potassium and rare earths.

Nei pressi del fronte di cava della Soc. Toscomomici, posta in località Case Collina, nel territorio comunale di Pitigliano (Grosseto), lungo il km 85 della S.S. 74 Maremmana, a quota 450 m s.l.m., sono presenti interessanti proietti vulcanici, ricchi di una serie di minerali a volte assai bene cristallizzati (FANTAPPIÉ, 1898; NAPPI, 1969 a, 1969 b; DE MICHELE, 1974; STOPPANI e CURTI, 1982). In queste cave recentemente si sono notate per la prima volta specie nuove, quali la tuscanite (ORLANDI et al., 1977),

la liottite (MERLINO e ORLANDI, 1977 a) e la franzinite (MERLINO e ORLANDI, 1977 b)

Recentemente, nel novembre 1982, uno degli autori (TUMAINI), assieme alla moglie Dr. Francesca notò degli interessanti cristallini di colore verde-bottiglia in un proietto feldspatico: questi cristallini, spesso ben nitidi, presentavano abito prismatico tozzo, con lunghezza massima di circa un millimetro. Lo spettro di polveri ai raggi X fece subito rilevare che non si trattava affatto di una specie comune, poichè non aveva riscontro nel catalogo JCPDS (1974). Questo spettro è riportato nella tabella 1, ed una foto del minerale in fig. 1.

Il proietto vulcanico, del diametro di circa 20 centimetri, biancastro, di aspetto sacca-roide a grana fine, è composto da quarzo, feldspato e pirosseno come minerali costituenti principali: il minerale verde-bottiglia è l'unica specie accessoria, e non si è trovata traccia, a livello macroscopico, nè di sanidino e feldspatoidi, nè di magnetite, apatite o titanite, questi ultimi comunissimi negli inclusi di natura trachitico-sienitica.

Al microscopio binoculare il feldspato si presenta nelle cavità in cristalli ben formati, trasparenti, a lucentezza vitrea, frequentemente geminati; presenta aspetto granulare, bianco, ed è strettamente associato al quarzo nella roccia compatta.

Il quarzo si rinviene comunemente in piccoli cristalli (massimo 2 mm), con abito prismatico, perfettamente incolori, entro le cavità. Anche il pirosseno è diffuso nella roccia

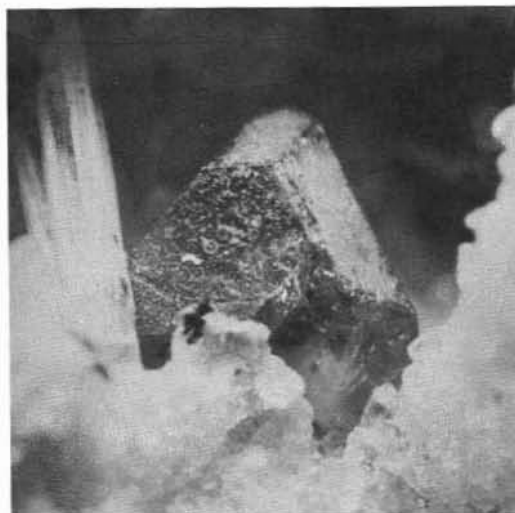


Fig. 1. — Cristallo di ekanite di Pitigliano.

compatta, con quarzo e feldspato: nelle cavità appare in bei cristalli prismatici di colore verde-nero, fino a 3-4 millimetri di lunghezza. Talora il pirosseno si rinviene associato strettamente al minerale verde-bottiglia, che pare in alcuni casi essere inglobato dal pirosseno stesso.

Un frammentino del minerale verde-bottiglia, esaminato al diffrattometro automatico a cristallo singolo (CAD-4 Nonius), ha permesso di concludere che la simmetria è tetragonale, compatibile con il gruppo spaziale $I422$ (dall'esame di 502 riflessi si sono infatti osservate estinzioni per $h + k + l = 2n + 1$ e simmetria di Laue $4/mmm$). I parametri di cella sono: $a = 7,447 (\pm 0,001)$, $c = 14,987 (\pm 0,015)$ Å. Questi dati sono stati ottenuti trattando con il metodo dei minimi quadrati gli angoli di Bragg di 25 riflessi scelti tra quelli forniti dal cristallo singolo con 2θ circa uguale a 50° , usando la radiazione $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å).

L'analisi semiquantitativa alla microsonda ha dimostrato la presenza di quantità rilevanti di Si, Ca, Th ed U, con quantità minori di K e tracce di Ce, Fe, Cu. L'ittrio sembra essere del tutto assente.

I dati ottenuti, pertanto, indicano trattarsi di una specie assai vicina all'*ekanite* e cioè ad un silicato di composizione ideale $\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$ (vedi tabella 2). Il deciso colore verde del minerale è probabilmente in rapporto ad un elevato contenuto di uranio allo

TABELLA 1
Spettri di polvere dell'*ekanite* \circ

hkl	d_{calc}^*	d_{mis}^{**}	I/I_1^{**}	I/I_1^*	hkl	d_{calc}^*	d_{mis}^{**}	I/I_1^{**}	I/I_1^*
002	7.45	7.494	80	46	400	1.871	1.871	30	17
101	6.69	6.666	20	73	008	1.862			
110	5.29	5.268	4	9	402	1.814	1.814	13	16
112	4.31	4.308	10	12	226	1.810			
103	4.14	4.149	100	100	411	1.802	1.803	22	32
200	3.74	3.748	4	1	217	1.795			
202	3.34	3.343	80	88	118	1.756	1.760	3	12
211	3.27	3.252	30	79	332	1.716	-	-	1
114	3.05	3.045	6	4	413	1.705	1.703	3	18
213	2.775	2.780	30	22	325	1.703			
105	2.767				420	1.673			
220	2.646	2.641	48	66	404	1.672	1.675	10	14
204	2.639				208	1.667			
222	2.493	2.498	20	14	422	1.633	1.629	15	14
006	2.482				307	1.619	1.626	9	8
301	2.460	2.455	10	13	109	1.616			
310	2.366	-	-	3	415	1.550	-	-	5
312	2.255	2.259	10	10	424	1.526	1.531	5	9
116	2.247				228	1.522			
303	2.229	2.231	17	17	406	1.494	1.496	8	10
215	2.225				431	1.489			
224	2.157	2.156	9	22	219	1.483	-	-	4
206	2.068	2.075	13	23	318	1.463	-	-	3
321	2.056				512	1.440			
314	1.997	1.994	3	9	336	1.438	1.439	6	8
323	1.915	1.911	8	24	503	1.433			
305	1.912								

\circ Per la steacyite le d misurate, con la relativa intensità tra parentesi, sono: 7,60 (14), 7,42 (11), 5,37 (15), 5,30 (45), 3,38 (100), 3,32 (55), 3,07 (12), 2,67 (10), 2,64 (40), 2,51 (14), 2,16 (19), 2,07 (10), 2,00 (26), 1,821 (20), 1,643 (14).

* Yukon, Canada (SZYMANSKI et al., 1982).

** Pitigliano: valori misurati sugli spettri di polvere ottenuti al diffrattometro per $\text{CuK}\alpha_1$ con standard interno Si e quarzo.

stato +4. Lo spettro di assorbimento nel visibile (ottenuto da uno spettroscopio a visione diretta), infatti presenta delle analogie con la monazite di Piona, che è appunto un termine fortemente uranifero (GRAMACCIOLI e SEGALSTAD, 1978) e con qualche zircono. Si hanno due bande strette, assai intense, a 560 e 690 nm. A 680 nm si ha una banda nettissima, abbastanza intensa, e si può notare un caratteristico gruppo di quattro bande abbastanza nette, circa ugualmente spaziate, tra 620 e 655 nm, l'ultima delle quali è la più intensa. La zona nel giallo tra 620 e

TABELLA 2
 Dati sui minerali affini all'ekanite

	EKANITE	STEAICYTE	IRAQITE	EKANITE PITIGLIANO
FORMULA	$\text{ThCa}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	$\text{Th}(\text{Na}, \text{Ca})_2(\text{K}_{1-x}\square_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}$	$(\text{La}, \text{Ce}, \text{Th})(\text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{K}_{1-x}\square_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}$	
a ₀ (Å)	7,483 (3)	7,58 (1)	7,61 (1)	7,447 (1)
c ₀ (Å)	14,893 (6)	14,77 (2)	14,72 (2)	14,987 (15)
GRUPPO SPAZIALE	I422	P4/mcc	P4/mcc (P4cc)	I422

560 nm è libera dall'assorbimento, eccetto che per una nettissima e sottile riga a 600 nm, che è probabilmente dovuta al neodimio. Siccome questo elemento accompagna il cerio, in quantità minori, ciò risulta sostanzialmente d'accordo con la presenza di tracce di cerio rilevata alla microsonda. Andando dal verde verso l'azzurro, si nota una banda piuttosto sfumata ed intensa a 550-552 nm, mentre a 495-520 nm si verifica un forte assorbimento diffuso.

Esiste una certa differenza con lo spettro di assorbimento dell'ekanite originale di Sri Lanka: quest'ultima, infatti, secondo GÜBELIN (1961, 1978) presenta un forte assorbimento oltre i 475 e 700 nm e due deboli bande non molto nette, di cui la più marcata si trova a 665 nm e la più debole a 638 nm circa. Molto probabilmente le differenze fondamentali negli spettri delle ekanite di questi due ritrovamenti sono legate anzitutto al grado di metamictizzazione notevolmente alto del materiale di Sri Lanka (che rende gli spettri meno limpidi), ed anche, in secondo luogo, al contenuto di uranio dell'ekanite di Pitigliano, che sembra essere notevolmente più elevato (vedi oltre).

Il mancato riscontro degli spettri di polvere sul catalogo JCPDS (1974), nonostante che l'ekanite sia nota da tempo (ANDERSON et al., 1961) è legato ad una situazione curiosa. Infatti, i dati riportati in letteratura per l'ekanite (soprattutto quelli diffrattometrici) non si riferiscono al materiale tipo della specie, bensì agli esemplari ritrovati presso il Mont Saint Hilaire nel Quebec, che ha fornito per parecchi anni il materiale meglio studiato e caratterizzato (PERRAULT e

RICHARD, 1973; RICHARD e PERRAULT, 1972). Soltanto da poco (PERRAULT e SZYMANSKI, 1982; SZYMANSKI et al., 1982) ci si è accorti che esistono sostanziali differenze strutturali, ed anche composizionali (vedi tabella 2), tra l'ekanite tipo e quella del Mont Saint Hilaire, che è stata ribattezzata *steacyite*. Avendo un'altra struttura, con dimensioni di cella quasi identiche, ma diverso gruppo spaziale (P4/mcc), gli spettri di polvere dell'ekanite e della steacyite sono nettamente diversi e purtroppo, quello ancora riportato nel catalogo JCPDS (1974) per ekanite, si riferisce invece alla steacyite. Dalla tabella 1 si possono facilmente vedere queste differenze e si può anche notare il sostanziale accordo dei nostri dati con quelli della «vera» ekanite.

Dato che alla microsonda il picco dell'uranio è solo di poco inferiore a quello del torio, sembrerebbe essere confermato il fatto che si tratti appunto di una varietà fortemente uranifera di ekanite, se non addirittura di una nuova specie nel caso che il rapporto U/Th fosse superiore all'unità. A questo proposito sarà intrapresa un'analisi quantitativa assai precisa. È infatti interessante rilevare che il contenuto di uranio nelle ekanite sinora note è sempre nettamente inferiore a quello del torio, con un massimo rapporto U/Th = 0,11 relativo ad un campione dello Sri Lanka (Ceylon) (GÜBELIN, 1961).

Per la serie della steacyite, il massimo valore citato in letteratura per il rapporto U/Th (0,09) si riferisce ad un esemplare proveniente dall'Asia Centrale (GINZBURG et al., 1965). Tuttavia, SEMENOV e DUSMATOV (1975) citano una « ekanite uranifera idrata »

proveniente dal massiccio di Dara Pios nel Tagikistan centrale che ha un rapporto U/Th significativamente superiore all'unità (4,15). La natura di questo minerale è comunque ancora poco chiara ed il contenuto non trascurabile di potassio (1,50 %) potrebbe farla piuttosto considerare come una nuova specie corrispondente al termine uranifero della steacyite, dato che appunto quest'ultima contiene anche potassio come componente essenziale (vedi tabella 2).

Siccome i raggi ionici del torio e dell'uranio allo stato +4 sono praticamente identici, non si può rilevare alcuna differenza negli spettri di diffrazione collegabile ad un diverso rapporto tra torio ed uranio, vista anche la vicinanza dei numeri atomici che porta ad una sostanziale identità dei fattori di diffusione.

Il ritrovamento dell'ekinite a Pitigliano risulta così essere il terzo nel mondo, dopo la scoperta originale avvenuta a Sri Lanka (Ceylon) (ANDERSON, 1961), e quella assai più recente nello Yukon, al Monte Tombsto-

ne (SZYMANSKI et al., 1982). Per quanto concerne i minerali della serie della steacyite, oltre al Monte Saint Hilaire nel Quebec, si hanno ritrovamenti nell'Asia Centrale (GINZBURG et al., 1965; LAZEBNIK et al., 1979), nell'Iraq (Iraqite: LIVINGSTONE et al., 1976), ma nessuno ancora in Europa. Anche la giacitura di tutti questi minerali finora non ha mai riguardato formazioni vulcaniche, sebbene le rocce madri di questa specie, che sono di tipo sienitico, presentino qualche analogia di composizione con i proietti feldspatici di Pitigliano (BERTINI et al., 1980). Data la rarità dei minerali contenenti uranio e torio nei proietti vulcanici (ZAMBONINI, 1935; STOPPANI e CURTI, 1982), l'interesse di questo ritrovamento risulta pertanto evidente.

Dai dati ottenuti ai raggi X, che consistono di riflessi assai netti, si può infine affermare che l'ekinite di Pitigliano non si presenta affatto allo stato metamittico, come invece quella dello Sri Lanka: ciò è probabilmente dovuto all'età assai più recente del minerale di Pitigliano.

BIBLIOGRAFIA

- ANDERSON B.W., CLARINGBULL G.F., DAVIS R.J. & HILL D.K. (1961) - *Ekanite, a new metamict mineral from Ceylon*. Nature, 190, 997.
- BERTINI G., DURAZZO A., MOTTANA A. & ROSSI U. (1980) - *Corpi ipoabissali di composizione sienitica nella caldera di Làtera (apparato vulcanico vulsino, provincia di Viterbo)*. Rend. S.I.M.P., 36, 781-782.
- DE MICHELE V. (1974) - *Guida mineralogica d'Italia*. Istituto Geografico De Agostini, Novara, vol. II, pp. 83-85.
- FANTAPPIÈ L. (1898) - *Sui proietti minerali vulcanici trovati nell'altipiano tusaceo occidentale dei Vulsini da Farnese a San Quirico e Pitigliano*. Mem. R. Acc. Lincei, vol. 2.
- GINZBURG I.V., SEMENOV E.I., LEONOVA L.L., SIDORENKO G.A. & DUSMATOV V.D. (1965) - *Ekanite ricca in elementi alcalini dell'Asia Centrale (in russo)*. Tr. Mineral. Muz. Akad. Nauk. SSSR, 16, 57-72.
- GRAMACCIOLI C.M. & SEGALSTAD T.V. (1978) - *A uranium- and thorium-rich monazite from a southalpine pegmatite at Piona, Italy*. Am. Min., 63, 757-761.
- GÜBELIN E.J. (1961) - *Ekanite*. Gems and Gemmology, 10, 165-179.
- GÜBELIN E.J. (1978) - *Il punto sulla ricerca in gemmologia*. La Gemmologia, 4, 5-21.
- J.C.P.D.S. (1974) - *Selected powder diffraction data for minerals*. J.C.P.D.S., Pennsylvania, USA.
- LAZEBNIK K.A., PROTENKO E.G., LAZEBNIK YU.D. & BIKOVA L.V. (1979) - *Min. Sb. L'vov*, 33, 2, 68.
- LIVINGSTONE A., ATKIN D., HUTCHINSON D. & AL-HERMEZI H.M. (1976) - *Iraqite, a new rare-earth mineral of the ekanite group*. Mineral. Mag., 40, 441-445.
- MERLINO S. & ORLANDI P. (1977 a) - *Liottite, a new mineral in the cancrinite-davyne group*. Am. Min., 62, 321-326.
- MERLINO S. & ORLANDI P. (1977 b) - *Franzinite, a new mineral phase from Pitigliano (Italy)*. N. Jb. Miner. Mh., H. 4, 163-167.
- NAPPI G. (1969 a) - *Stratigrafia e petrografia dei Vulsini sud-occidentali (Caldera di Làtera)*. Boll. Soc. Geol. It., 88, 171-181.
- NAPPI G. (1969 b) - *Genesi ed evoluzione della caldera di Làtera*. Boll. Serv. Geol. d'It., 90, 61-81.
- ORLANDI P., LEONI L., MELLINI M. & MERLINO S. (1977) - *Tuscanite, a new mineral related to latiumite*. Am. Min., 62, 1110-1113.
- PERRAULT G. & RICHARD P. (1973) - *L'ekinite de Saint Hilaire, P.Q.* Can. Min., 11, 913-929.
- PERRAULT G. & SZYMANSKI J.T. (1982) - *Steacyite*,

- a new name and a re-evaluation of the nomenclature of « ekanite »-group minerals.* Can. Min., 20, 59-63.
- RICHARD P. & PERRAULT G. (1972) - *Structure cristalline de l'ëkanite de Saint Hilaire, P.Q.* Acta Cryst., B28, 1994-1999.
- SZYMANSKI J.T., OWENS D.R., ROBERTS A.C., ANSELL H.G. & CHAO G.Y. (1982) - *A mineralogical study and crystal-structure determination of non-metamict ekanite $TbCa_8Si_8O_{20}$.* Can. Min. 20, 65-75.
- SEMENOV E.I. & DUSMATOV V.D. (1975) - in DAN Tadjh. SSSR, 18, 11, 39.
- STOPPANI F.S. & CURTI E. (1982) - *I minerali del Lazio.* Editoriale Olimpia, Firenze.
- ZAMBONINI F. (1935) - *Mineralogia Vesuviana*, 2^a ediz. a cura di E. QUERCIGH. Supplem. vol. 20 Atti Reale Acc. Sc. Fis. Mat. Napoli.