

M. FIORENTINI POTENZA

AUTUNITE E METATORBERNITE  
NELLA SIENITE DI BIELLA (\*)

**Introduzione.**

Lo spunto alle ricerche esposte nel presente lavoro è stato offerto dal rinvenimento di mica d'uranio nel corso dell'esecuzione di una prospezione radioattiva sul plutone sienitico di Biella e sulla sua aureola di contatto.

Il rilevamento geopetrografico delle facies del plutone ed il reticolato radiometrico ad esso appoggiato sono pressochè ultimati, tuttavia è già stato possibile individuare alcune anomalie di radioattività sulle quali non ci soffermeremo in questo lavoro se non per precisare che in qualcuna di esse, situata fra Quittengo e il monte Pila, è stato trovato del minerale di uranio nelle litoclasti della sienite.

Precedentemente era stato segnalato dal collezionista Ratti il ritrovamento di una geode nell'aplite, contenente una mica verde di uranio determinata come metatorbernite dal prof. Grill [12] essenzialmente in base agli indici di rifrazione. Nuovo minerale è stato invece ritrovato in sottili litoclasti di alcune facies aplitiche della sienite, molto continue.

La mica d'uranio si presenta ora in bellissimi aggregati di lamelle verde smeraldo, ora in minutissime lamelle verdi spesso frantumate o laminate, ma sempre limpide; spesso è frammista a calcopirite, epidoto, limonite malachite, apatite, orneblenda, enstatite, tormalina, clorite ed altri minerali in polvere finissima, che danno luogo alle caratteristiche spalmature verdi e gialle sulle superfici di frattura della sienite, descritte da Scaini [21].

In qualche frattura si è trovata anche la mica di uranio sola, in cristallini lamellari che raggiungono a volte i due millimetri di lato, e che formano degli aggregati non a pacchetto, ma a rosetta, in modo che

---

(\*) Lavoro eseguito sotto gli auspici e col contributo finanziario del Consiglio Nazionale delle Ricerche.

le molteplici lamelle sono tutte diversamente orientate le une rispetto alle altre.

Altri caratteri sono: la bassissima durezza, per cui si sminuzzano quando si toccano con le punte metalliche nel tentativo di staccarle dalle superfici della sienite; presentano raramente inclusioni di microscopici sferuliti neri. Su queste lamelle di sfaldatura (001) basale sono spesso molto nitide le tracce delle due sfaldature ortogonali (010) e (100).

Il minerale non presenta la benchè minima fluorescenza coi raggi U. V.; in merito sono state fatte prove con le lunghezze d'onda  $\lambda = 2570$  Å e  $\lambda = 3900$  Å circa.

Quanto precede mi ha indotto sulle prime a ritenere trattarsi di una torbernite, cioè di un fosfato idrato di uranile e rame, tanto più che fra i minerali maggiormente frequenti che accompagnano la « torbernite » vi sono la malachite e la calcopirite; ciò pareva convalidare l'ipotesi della presenza dello ione Cu nelle soluzioni che deposero la presunta torbernite.

Fu ritenuta comunque necessaria una diagnosi più accurata sia perchè sono descritte anche delle autunite verdi con caratteri di fluorescenza variabili [5], sia perchè nella letteratura recente esistono contraddizioni sulle proprietà fisiche di questo gruppo di minerali di uranio.

Strunz (1957) [22] riferisce la torbernite e l'autunite al sistema tetragonale, in base alle ricerche di Beintema (1938) [1, 2] mentre nel 1956 Zeschke [25] le definisce rombiche pseudotetragonali senza darne spiegazione, ma probabilmente appoggiandosi all'anomalia degli indici di rifrazione. Per l'autunite ad esempio egli dà:  $n_z = 1,57$ ;  $n_y = 1,57$ ;  $n_x = 1,55$ ;  $-(2V) = 30^\circ$ . Secondo Winchell l'autunite ha:  $n_x = 1,553$ ;  $n_y = 1,575$ ;  $n_z = 1,577$ ;  $-(2V) = 33^\circ$ , ma variabile. Berman ha annunciato una nota sull'Am. Min. del 1956, in cui si occuperebbe di questa contraddizione lavorando su materiale sintetico.

Disponendo di minerale italiano ben cristallizzato ho ritenuto interessante eseguire indagini il più possibile accurate sui due punti seguenti:

1) Verificare se questo minerale di aspetto uguale a quello della geode raccolta da Ratti, ma rinvenuto in una giacitura differente, sia ancora una « metatorbernite ».

2) Chiarire possibilmente le contraddizioni che si trovano nella letteratura recente sui caratteri cristallografici di qualche mica d'uranio idrata e semiidrata.

### Controlli chimici.

Per la difficoltà di separare le miche d'uranio coi comuni mezzi di arricchimento dalla polvere costituita da una quindicina di altri minerali, non ho potuto ottenere una quantità di minerale puro per una completa analisi chimica quantitativa. Su g 0,0065 di lamelle grosse, limpidissime e prive di inclusioni, separate al binoculare, ho fatto alcune determinazioni semiquantitative di controllo.

Innanzitutto ho eseguito una ricerca del contenuto in Cu ottenendo risultati negativi.

Nel frattempo i primi risultati dell'esame roentgenografico, che saranno esposti più avanti, avevano indirizzato la diagnosi verso l'autunite. Di conseguenza ho fatto un saggio microchimico semiquantitativo del calcio e dell'uranio ottenendo:

$$\text{Ca} = 4,38\%$$

$$\text{U} = 46,88\%$$

Dalla composizione teorica della autunite si ha:

$$\text{Ca} = 4,06\%$$

$$\text{U} = 48,27\%$$

Ciò può essere ritenuto sufficiente se ci si accontenta di un controllo e non di verificare la formula teorica sulla quale del resto vi sono già ricerche esaurienti [17, 19 ecc. . .].

Il difetto in uranio può essere dovuto in parte all'eccesso di calcio (U e Ca sono stati precipitati insieme come ossalato di Ca e uranato ammonico e l'U ottenuto per differenza); un'altra parte di questo difetto è imputabile alla scarsa precisione causata dalla piccola quantità di materiale puro disponibile. Infine una piccola parte del difetto in U può imputarsi al contenuto di figli presenti nell'uranio del reticolo dell'autunite; i figli come è noto non precipitano col metodo usato; si calcola, ad esempio, che per un  $\text{U}^{238}$  entrato in un reticolo  $50 \times 10^6$  anni fa, il contenuto attuale globale in prodotti di decadimento brevi, longevi e stabili della famiglia dell'Uranio sia circa = 1% del contenuto iniziale in peso di  $\text{U}^{238}$  nel reticolo.

Resta comunque stabilito che si tratta di una mica di uranio e calcio.

### La cella elementare.

Per le ricerche roentgenografiche ho proceduto alla scelta di una lamella di sfaldatura rettangolare ben formata e il più possibile semplice: infatti questo minerale per la facilissima sfaldatura in lamine tende a dare fotogrammi in cui le macchie sono lunghi archi di conica, che producono un forte errore nella determinazione della quota delle linee strato corrispondenti ai vari ordini.

Isolata una lamella singola (001), mantenuta in ambiente non secco per non diminuire l'eventuale contenuto in acqua, si è eseguito, con camera Unicam  $\varnothing$  6 cm, un oscillante secondo un asse parallelo a un lato della lamella, asse che ho assunto come  $b$ , ponendo la lamella di taglio con [100] al centro dell'oscillazione, e misurando con un comparatore i valori per il calcolo della periodicità media lungo  $b$ ; ho ottenuto per  $b$  un valore medio fra il 1° e il 3° ordine, usando nel calcolo una  $\lambda$  Cu  $K_{\alpha}$  = 1,54305.

$$b_0 = 7,030 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

Un altro fotogramma eseguito staccando e ruotando di 90° nel piano  $a, b$  la stessa lamella con [010] al centro dell'oscillazione, ha dato il seguente valore della periodicità lungo l'asse assunto come  $a$ :

$$a_0 = 7,024 \mp 0,005 \text{ \AA}$$

I due valori si possono ritenere uguali a meno di una differenza imputabile alla strumentazione di misura e al metodo di calcolo.

Su di un'altra lamella, mantenuta per quanto riguarda l'umidità in ambiente analogo alla precedente, fu eseguito un oscillante intorno all'asse  $c$ . Si è ottenuto un fotogramma con 9 ordini di riflessioni. Il corrispondente valore medio della periodicità lungo  $c$ , calcoli eseguiti come sopra, è:

$$c_0 = 20,79 \mp 0,005 \text{ \AA}$$

Riassumendo le tre costanti reticolari misurate sono:

$$a_0 = b_0 = 7,027 \text{ \AA (media)}$$

$$c_0 = 20,79 \text{ \AA,}$$

$$c/a = 3,10$$

$$Z = 2 \text{ (con } 12 \cdot \text{H}_2\text{O)}$$

Le costanti reticolari della autunite e della torbernite determinate da Beintema nel 1938 e accettate da Strunz nel 1957 sono:

autunite $a_0 = 7,00 \text{ \AA}$	$c_0 = 20,67 \text{ \AA}$	$c/a \text{ 2,953}$
torbernite $a_0 = 7,06 \text{ \AA}$	$c_0 = 20,5 \text{ \AA}$	$c/a \text{ 2,904}$

Dal confronto si osserva che il valore di  $a_0$  da me ottenuto (corretto per lo spessore del film e della carta nera) è intermedio fra quello dell'autunite e quello della torbernite. Mentre  $c_0$  è maggiore di quello dell'autunite dato dalla letteratura.

A tale riguardo bisogna notare che i dati di Beintema risalgono al 1938, cioè tre anni dopo la prima edizione delle *Internationale Tabellen zur Bestimmung ecc.* e sono ottenuti pertanto introducendo nei calcoli relativi la vecchia  $\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,53736$ , con la quale sono state calcolate le stesse tabelle. Nel 1953 Henry, Lipson e Wooster in « *The interpretation of X-Ray diffraction photographs* » danno i valori:

$$\begin{aligned} \lambda \text{ Cu K } \alpha_1 &= 1,54050 \text{ \AA} \\ \alpha_2 &= 1,54434 \text{ \AA} \end{aligned}$$

In seguito a ciò è ormai da tutti introdotto nei calcoli (anche nei lavori americani recenti)  $\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,54305$  media fra  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  che tiene conto della maggior intensità della  $\alpha_2$ .

Ricalcolando dai miei fotogrammi con il vecchio valore

$$\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,53736 \text{ \AA}$$

ho ottenuto:

$$\begin{aligned} a_0 &= 7,000 \\ c_0 &= 20,670 \quad c/a = 2,953 \end{aligned}$$

che corrispondono perfettamente all'autunite della letteratura.

Sarebbe quindi necessario correggere quelle costanti delle miche d'uranio che sono state ottenute con  $\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,53637$ .

Si tratta dunque di una autunite completamente idrata, come mostrano le costanti reticolari, in particolare  $c_0$  che è la sola costante praticamente sensibile alla variazione del contenuto in  $\text{H}_2\text{O}$ . Poichè, come si è detto, il minerale non è fluorescente ai raggi U. V., questi risultati non sono in accordo con l'ipotesi da qualcuno riferita [5], che l'autunite sia fluorescente quando ha il massimo contenuto in acqua.

### Determinazione della simmetria.

Con le ricerche roentgenografiche si è cercato di ottenere anche il maggior numero possibile di informazioni sugli elementi di simmetria e sul gruppo spaziale della autunite, date le contraddizioni cui ho accennato nel paragrafo introduttivo. Recentemente cioè, viene contestato il riferimento al sistema tetragonale dell'autunite, che viene classificata come rombica pseudotetragonale.

Dai due oscillanti lungo  $a$  e lungo  $b$  si ricava intanto, nei limiti del metodo sperimentale, che  $a = b < c$ . Inoltre, confrontando l'assetto e l'intensità delle macchie sui due fotogrammi, si ricava che essi sono uguali ed omologhi per cui esiste un  $A_4$  di simmetria normale al piano  $a, b$ ; sugli stessi fotogrammi si osserva anche che v'è un piano  $P'$  normale ad  $a$  ed analogamente un piano  $P'$  normale a  $b$ , per cui si hanno  $2P'$ .

Prendendo ancora  $a = b$  come asse di rotazione sono stati fatti altri tre oscillanti di  $\mp 7,5^\circ$  a  $90^\circ$  uno dall'altro; dall'assetto e dall'intensità dei riflessi si è ricavato (i fotogrammi sono ricopribili dopo  $180^\circ$ ) che  $a$  e  $b$  sono assi binari per cui aggiungiamo  $2A_2$  agli elementi di simmetria già determinati. Avendo  $2A_2$  a  $90^\circ$  e un  $A_4$  normale al piano  $a, b$  esistono anche altri  $2A''_2$  uno a  $45^\circ$  da  $a$ , e uno a  $45^\circ$  da  $b$  e poichè l'oscillante intorno a  $c$  rivela l'esistenza di un piano  $P$  normale ad  $A_4$  (che quindi non è polare) si riassumono i seguenti elementi di simmetria osservati:

$$A_4 2A'_2, 2A''_2, P, 2P'$$

Da questi elementi osservati si deducono: il centro  $C$  dalle regole di simmetria, dato che gli oscillanti e i rotanti sono sempre centrosimmetrici, e i  $2P''$  passanti per i  $2A''_2$  dedotti analogamente. Si conclude per la classe  $D_{4h}$  bipyramidale ditetragonale, in accordo con le ricerche di Beintema.

### Gruppo spaziale.

Nel corso delle ricerche roentgenografiche sono stati effettuati anche due Weissenberg con camera Enraf-Nonius, che, non adoperati per il calcolo della cella elementare a causa della bassa precisione, sono stati utilizzati per la determinazione del gruppo spaziale.

Un Weissenberg equatoriale e un equinclinato di  $1^\circ$  ordine, con

rotazione intorno a  $b$  hanno mostrato le seguenti regole di estinzione cui obbediscono i riflessi individuati:

Ok1	$k + l = 2n$
001	$l = 2n$
Ok0	$k = 2n$
hkl	$h + k + l = 2n$
hhl	$l = 2n, h = \text{tutte}$
hk0	$h + k = 2n$
h0l	$h + l = 2n$

I riflessi osservati mostrano le estinzioni caratteristiche del gruppo spaziale  $D_{4h}^{17} = I/4 \text{ mmm}$ .

### Ricerche sull'età del minerale.

Sono iniziate ricerche sull'età dell'autunite di Biella e sull'età della polvere nera radioattiva che riveste alcune geodi di quarzo affumicato. Una determinazione preliminare è stata eseguita su di uno strato sottile di autunite di Biella, dello spessore di circa  $5 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$ , macinata in alcool metilico e coperta con silicato di sodio per trattenere il radon (secondo il metodo Facchini, [10]).

Il preparato ha avuto lo scopo di eseguire per mezzo dello spettrometro di impulsi a 100 canali del CISE, la misura delle energie dello spettro di particelle alfa emesse dall' $U^{238}$  e dai figli che decadono emettendo alfa:  $U_{92}^{234}$ ;  $Io_{90}^{230}$ ;  $Ra_{88}^{226}$ ;  $Rn_{86}^{222}$ ;  $RaA_{84}^{218}$ ;  $RaC'_{84}^{214}$ ;  $RaF_{84}^{210}$ . I conteggi furono fatti dalla Dr. Lonati.

Questa determinazione preliminare ha permesso di stabilire che l'autunite di Biella ha un'età sicuramente maggiore di  $3 \times 10^5$  anni e probabilmente maggiore di  $5 \times 10^5$  anni. Sarebbe quindi stata deposta nelle litoclasti prima del quaternario o tutt'al più nel quaternario antichissimo.

Ulteriori determinazioni sono in programma anche sulle polveri nere delle geodi, che saranno rese note nello studio della radioattività della sienite di Biella.

### Conclusioni.

Ho potuto provare che la mica verde di uranio, non fluorescente all'U.V., contenuta nelle litoclasti di alcune facies aplitiche o pegmatitiche della sienite di Biella è autunite.

Le mie ricerche non giustificano inoltre la recente classificazione dell'autunite come rombica pseudotetragonale, infatti è risultato che la cella elementare appartiene alla classe bipiramidale ditetragonale e il gruppo spaziale è  $D_{4h}^{17}$  in accordo con le ricerche di Beintema del 1938.

Inoltre si è visto che introducendo nei calcoli delle costanti reticolari una  $\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,54305$  (= valore nuovo) o una  $\lambda \text{ Cu K}_\alpha = 1,53736$  (= valore vecchio) si ottengono dimensioni di  $a_0, b_0, c_0$  discordanti di almeno  $0,03 \text{ \AA}$ . Ciò costituisce una causa di errore nella distinzione dei vari termini di quel gruppo di fosfati-arseniati meta- e orto-, di U, in cui i parametri reticolari differiscono appunto di quantità dell'ordine di  $0,03 \text{ \AA}$ , da un termine all'altro. E' perciò desiderabile che se non si uniformano le  $\lambda$  che si introducono nei calcoli, si indichi almeno, per ogni determinazione di costanti o di distanze interplanari, la  $\lambda$  usata.

Infine le ricerche preliminari sull'età dell'autunite hanno consentito intanto di stabilire che essa ha una età sicuramente maggiore di 300.000 anni e probabilmente maggiore di 500.000 anni; cioè è stata deposta prima del quaternario o tutt'al più nel quaternario antichissimo.

\* \* \*

Nel concludere, rivolgo un sentito ringraziamento alla Dottoressa Lonati del C I S E e alla Dottoressa Fasana già del Laboratorio di Chimica Fisica e Fisica Tecnica dell'Università di Milano, presso il quale sono stati eseguiti i due Weissenberg.

Milano, Ottobre 1957, Istituto di Mineralogia dell'Università.

#### BIBLIOGRAFI A

- (1) BEINTEMA J., *Autunite, ... Struktur* - « Struktur Bericht », Vol. 6, pag. 24; op. Rec. trav. chim. Pays Bas, 57, p. 155, 1938.
- (2) BEINTEMA J., *Metatorbernite struktur* « Struktur Bericht », vol. 6, pag. 25.
- (3) BERMAN R. M., *Studies of uranium minerals (XXIII) - Torbernite, Zeunerite and uranospherite* - « Am. Min. » vol. 42, n. 11 e 12, pp. 905-907, 1957.
- (4) BERRY L. G., *Metatorbernite*, Dana vol. 2, pp. 991, 1951.
- (5) CERVET J. e BRANCHE G., *Contribution a l'étude des minéraux secondaires d'uranium français* - « Sciences de la terre », t. III, 1955, n. 1-2, pp. 59-57, Nancy, 1955.
- (6) DANA, *Sistem of Mineralogy* - vol. II, pp. 980 e 984, Sev. ed. - J. Wiley & Sons.
- (7) DERIBERE, *Les applications pratiques de la luminescence*. Dunod, Paris, 1955.

- (8) DONNAY G. & J. D. H. DONNAY, *Contribution to the cristallography of uranium minerals* « U. S. Geol. Survey » T E I - 507, 1955.
- (9) DONNAY e NOVACKI, *Cristal Data* - « The Geol. Soc. of America », Memoir. 60 - pp. 381 - 714, 1955.
- (10) FACCHINI U., *Studies on a activity in low concentration.* « Nuovo Cimento », vol. 7, p. 133, 1958.
- (11) FRONDEL C. RISK A D. e FRONDEL WEISS J., *X Ray Powder Data for Uranium and thorium Minerals* - « Geol. Survey Bull. ». 1036-G, pp. 121 e 138, Washington 1956,
- (12) GOLDSZTAUB S., *Torbernite* - « Bull. Soc. Fran. Min. », vol. 55, p. 67, 1932.
- (13) GRILL E., *Gadolinite e Metatorbernite in Italia* - « Natura », vol. XLVI, pp. 128-130, Milano, 1955.
- (14) HERMANN C., LOHRMANN O., PHILIPP H., « Struktubericht », Band II, 1928-1932, p. 465, Leipzig.
- (15) HINTZE C., « Handbuch der Mineralogie », 4, 2 pp. 472-485.
- (16) KELLER W. D., *Torbernite in Missouri Fire Clay*, « Amer. Min. » 37, pp. 125-128, 1952.
- (17) KRATOCHVIL F., *Nové vyskyty autunitu a torbernitu v Cechách* - « Sborník Ustredního Ustavu Geologického » 19, 1952 pp. 329-336, 1 Fig.; « Min. Abstr. » 12, p. 28, 1954.
- (18) LINCIO G., *Dell'autunite di Lurisia* - « Atti acc. Sc. Torino » vol. XLVIII, 1913.
- (19) NINIGER R. D., « Minerals for atomic energy » - pp. 256-257, Ed. Van Nostrand co. N. Y., 1955.
- (20) PORLEZZA DONATI, *Analisi dei minerali di Lurisia* - « Anal. Chim. Appl. » vol. XV, fasc. 2, p. 518-534, 1922.
- (21) PREISINGER A., *Über die Struktur der Uran-Glimmer* - « Angew Chem. Dtsch », 68, n. 23, pp. 756-757, 1956.
- (22) SCAINI G., *I minerali di Bogna nel Biellese* - « Natura » Riv. Sc. Nat. vol. 45, pp. 70-80, Milano 1954.
- (23) STRUNZ H., « Mineralogische tabellen » - III Ed. pp. 251-254, 1957.
- (24) WIMMENHAUER W., *Microscopische Untersuchungen an Uranerzen aus dem mittleren Schwarzwald* - « Mitt.-Bl. Badgeol. - Landesanst. », pp. 75-83, 1951.
- (25) WINCHELL A. N., « Elements of optical Mineralogy ». Part. II, pp. 206-207, Ed. J. Wiley & S., N. Y., 1951.
- (26) ZESCHKE Dr. G., « Prospektion von Uran-und Thoriumerzen » - Stuttgart 1956.

SPIEGAZIONE DELLA TAVOLA I

Fig. 1. — Fotogramma oscillante dell'autunite di Biella, con  $b$  = asse di oscillazione e  $[100]$  al centro dell'oscillazione. Camera Unicam, diam. 6 cm, Cu  $K_{\alpha}$ ;  $\times 0,9$ .

Fig. 2. — Fotogramma di Weissenberg equatoriale, con rotazione intorno a  $b$ . Camera Enraf-Nonius, Cu  $K_{\alpha}$ ;  $\times 1$ .

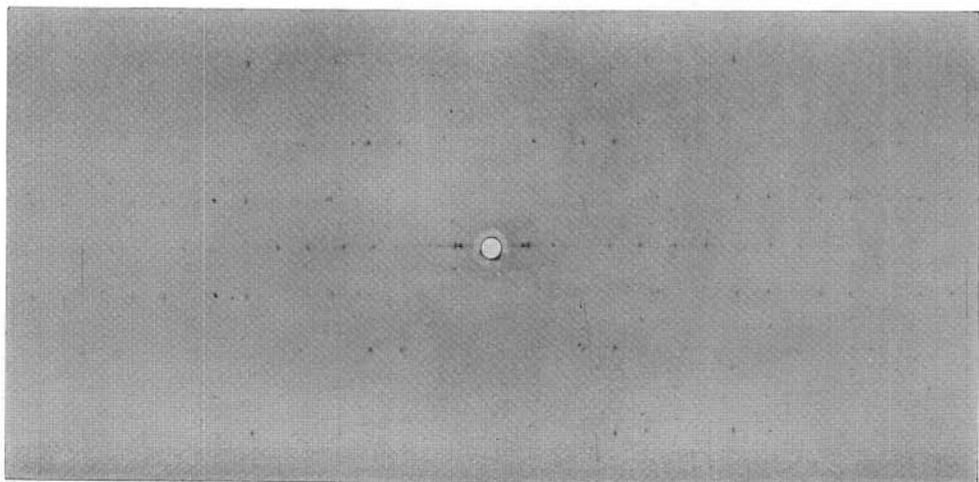


Fig. 1

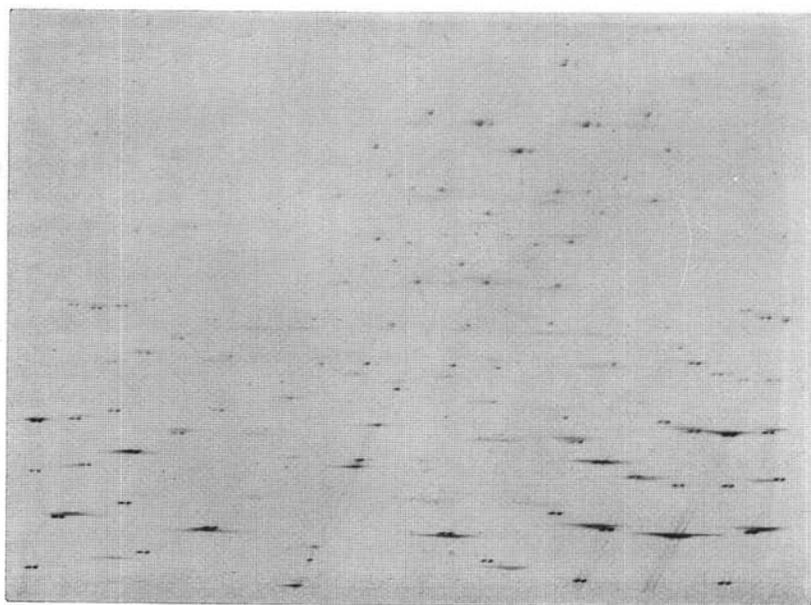


Fig. 2