

GERMANO RIGAULT

RICERCHE CRISTALLOGRAFICHE
E CHIMICO-SPETTROGRAFICHE SULLA TITANITE DELLA
MASSA DIORITICA DI COGNE-VALSAVARANCHE

Durante le campagne estive 1956-1958 ho intrapreso, sotto la guida del prof. Fenoglio, una serie di escursioni aventi per scopo lo studio geologico-petrografico della formazione dioritica affiorante nell'alta Valle d'Aosta e limitata nella parte nord-orientale dalla Valle di Cogne, nel tratto che va all'incirca da Silvenoire ad Epinel, e nella parte occidentale dalla Valsavaranche, nel tratto che va da Molère fin poco oltre Punta Bioula.

In una recentissima pubblicazione [15] sono stati consegnati i risultati più notevoli conseguiti, relativi alle ricerche sulla distribuzione di uranio e torio nella formazione dioritica affiorante nella Valle di Cogne. In attesa che sia effettuato lo studio geologico-petrografico relativo all'intera formazione in parola, intendo qui riferire sui risultati delle ricerche da me eseguite sulla titanite, che, come componente accessorio, è singolarmente frequente ed uniformemente distribuita nella massa dioritica. Questa è costituita da diorite quarzifera biotitico-anfibolica, facente sovente passaggio a ortogneiss dioritico.

D'altra parte la sensibile frequenza della titanite nella roccia dioritica in parola non era sfuggita agli studiosi di geologia e petrografia delle Alpi Occidentali che mi precedettero. Basterebbe appena ricordare che già nelle pubblicazioni del Baretto [3,4] si fa menzione della « sienite sfenica » di Cogne, e che successivamente Novarese [28], Fenoglio [14], Gb. Dal Piazz [11] fanno rilevare la frequente presenza della titanite quale componente accessorio, tanto che oggi si parla correntemente di diorite sfenica di Cogne-Valsavaranche.

La relativa perfezione dei cristalli della titanite, la regolare distribuzione di essa, da me osservata costantemente sul terreno in tutta la massa dioritica, non che l'interesse già presentato dal minerale in parola nello studio testè accennato sulla distribuzione dell'uranio e del torio, mi invogliarono a farne oggetto di ulteriori ricerche cristallografiche e chimico-spettrografiche.

I cristalli di titanite, di colore giallo miele, che possono anche raggiungere nella direzione dell'allungamento qualche millimetro, si presentano appiattiti, interclusi nella matrice dioritica, e, pur essendo terminati da facce tutto all'intorno, generalmente queste non sono molto belle, nitide, appunto a causa del contatto disturbatore della massa includente. Rompendo la matrice, con opportuni accorgimenti, mi fu possibile isolare un numero cospicuo di cristalli di titanite; fra questi ne fu scelto un certo numero, che, se anche non ricchi di forme, apparivano tuttavia abbastanza ben conformati e quindi adatti per misure goniometriche.

I risultati di tali misure mi permisero di accertare le seguenti forme:

$$\{100\}, \{001\}, \{102\}, \{111\}.$$

L'abito cristallino è costante ed è quello che appare dalla figura 1, rappresentante la combinazione più comune, data dalle quattro forme osservate. Non mi pare privo di interesse far rilevare che tale combinazione fu pure osservata dallo Zambonini [40] nella titanite della sienite della Balma (Biellesse).

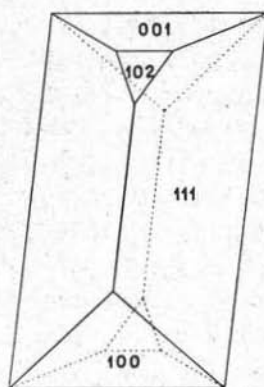


Fig. 1.

In generale sono notevolmente sviluppate le facce del prisma $\{111\}$; meno estese quelle dei due pinacoidi $\{100\}$ e $\{001\}$; di dimensioni piuttosto esigue le facce del pinacoide $\{102\}$, che non appare in tutti i cristalli.

Nella tabella che segue, i risultati delle misure goniometriche, che servirono all'accertamento delle forme testè elencate, sono posti a confronto con i valori calcolati secondo le costanti di Des Cloizeaux, generalmente adottate dai trattati:

$$a : b : c = 0,7547 : 1 : 0,8543$$

$$\beta = 119^{\circ} 43'$$

Le costanti cristallografiche di Des Cloizeaux sono d'altra parte in ottimo accordo con quelle che si possono calcolare dai valori delle costanti reticolari, determinate da Zachariassen [39], che studiò la struttura della titanite:

$$a_0 : b_0 : c_0 = 0,753 : 1 : 0,854$$

$$\beta = 119^{\circ} 43'$$

Angoli misurati	Numero delle misure	Limiti delle misure	Medie	Valori calcolati
(100) \wedge (001)	5	59° 34' — 61° 6'	60° 10'	60° 17'
(100) \wedge (102)	4	38° 40' — 40° 14'	39° 43'	39° 17'
(100) \wedge (111)	9	34° 20' — 35° 47'	35° 1'	35° 4'
(001) \wedge (102)	5	19° 36' — 21° 10'	20° 16'	21° 0'
(001) \wedge (111)	6	37° 30' — 38° 48'	38° 7'	38° 16'
(102) \wedge (111)	7	24° 2' — 25° 19'	24° 48'	24° 29'
(111) \wedge (1 $\bar{1}$ 1)	9	43° 14' — 43° 59'	43° 30'	43° 49'

La densità dei cristalli di titanite, accuratamente scelti, fu determinata a 25° C con la bilancia di Westphal, usando il liquido di Clerici, e risultò uguale a 3,52.

Prima di procedere all'analisi chimica quantitativa, è stata effettuata un'analisi spettrochimica della titanite, oggetto di studio, per individuarne i costituenti minori. Il particolare interesse di questa ri-

cerca risiede nel fatto che la titanite è uno dei minerali delle rocce eruttive che presenta le maggiori possibilità di vicarianze. Notevole cura fu posta nella preparazione del campione: i cristalli di titanite, accuratamente scelti e sottoposti all'esame microscopico, che dimostrò l'assenza di inclusioni nel minerale in esame, vennero porfirizzati in mortai di agata. La sostanza, posta in elettrodi di carbone Ringsdorff RW-Spektral II di notevole purezza, veniva eccitata in arco a corrente continua (5-10 ampère). La zona dello spettro da 2400 Å a 3800 Å, ripresa allo spettrografo Gaertner L 254 con ottica in quarzo (dispersione a 3000 Å 5 Å/mm), veniva fotografata su pellicola Kodak Spectrum Analysis No. 2; la zona da 3800 Å a 7000 Å era ripresa invece su pellicola Ferrania pancromatica S 2, dopo aver sostituito nello spettrografo all'ottica in quarzo quella in vetro (dispersione a 4000 Å 6 Å/mm). Per poter usufruire dei vantaggi della volatilizzazione selettiva [30], ogni volta venivano fotografati successivamente tre spettri durante le varie fasi della distillazione della sostanza dall'elettrodo.

Le lunghezze d'onda delle righe ultime dei vari elementi sono state determinate per confronto con le righe dello spettro del ferro [16]; per la ricerca delle righe analitiche sono state consultate le tabelle di Gatterer e Junkes [17], di Harrison [19], di Ahrens [2], di Saidel, Prokofjew e Raiski [34].

L'analisi spettrochimica ha permesso di accertare nella titanite, oggetto di studio, la presenza dei seguenti elementi (in ordine di numero atomico crescente): Na, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ba, Ce, Eu, Hg, Pb, Th, U (*).

L'analisi chimica quantitativa della titanite è stata eseguita con il metodo comunemente in uso per l'analisi dei silicati, con qualche modificazione consigliata dalla particolare composizione del minerale [22]. La disgregazione con carbonato sodico, poichè avviene con notevole difficoltà, è stata prolungata per molto tempo; la silice è stata determinata con il metodo dell'acido fluoridrico, a causa della precipitazione contemporanea di TiO_2 : quest'ultimo è stato riportato in soluzione, dopo fusione con $K_2S_2O_7$. Dal precipitato ottenuto con idrossido di ammonio fu separato, dopo soluzione, il ferro come solfuro, il titanio con il cupferron, gli elementi delle terre rare come ossalati e l'alluminio come idrossido.

(*) Il fluoro è stato ricercato, con esito negativo, ricorrendo alla banda di CaF con testa a 5291 Å: la concentrazione del fluoro è quindi inferiore a 0,01%.

I risultati dell'analisi sono stati i seguenti:

SiO ₂	29,72
TiO ₂	34,49
GeO ₂	tracce
ZrO ₂	tracce
ThO ₂	0,02(*)
UO ₂	0,02(*)
Al ₂ O ₃	1,66
Y ₂ O ₃	} 0,03
Ce ₂ O ₃	
Eu ₂ O ₃	
Cr ₂ O ₃	tracce
Fe ₂ O ₃	2,84
FeO	0,92
MnO	0,01
HgO	tracce
PbO	tracce
MgO	0,75
CaO	28,28
SrO	tracce
BaO	tracce
Na ₂ O	tracce
H ₂ O ⁻	0,31
H ₂ O ⁺	0,74
V ₂ O ₅	tracce
Nb ₂ O ₅	tracce
MoO ₃	tracce
Somma		99,79

(*) I tenori in ThO₂ e in UO₂ sono stati determinati con il metodo che verrà descritto tra breve.

Gli elementi, il cui tenore non figura nella tabella ed è genericamente indicato con « tracce », sono stati determinati per via spettrografica, come più sopra accennato.

Sebbene la determinazione degli elementi in parola abbia avuto carattere qualitativo, tuttavia è stato possibile trarre alcune indicazioni orientative sul grado di abbondanza di essi dall'intensità delle righe analitiche. Si trovano al limite di sensibilità di riconoscimento del metodo spettrografico [2] Ge, Zr, Nb, Mo, Ba, Hg, Pb; in tracce Na, V, Cr, Sr, Y, Ce, Eu.

I risultati del precedente studio di Fenoglio e Rigault [15] sulla distribuzione di uranio e torio nella plutonite dioritica di Cogne, rispetto ai suoi componenti mineralogici, condotto con la tecnica delle emulsioni nucleari, misero in evidenza che la radioattività non è distribuita uniformemente nella roccia, ma è essenzialmente legata ai due minerali accessori ortite e titanite. Di questi due minerali furono allora calcolate, in base ai reperti dell'esame di 18 sezioni sottili e delle corrispondenti lastre nucleari, le attività specifiche medie, cioè il numero di particelle α emesse per centimetro quadrato per secondo.

L'attività specifica media della titanite risultò uguale a 0,0559. Per poter risalire da tale valore al contenuto in uranio e in torio è però necessario determinare il rapporto delle concentrazioni dei due elementi; si ricorse allora ad un metodo che permette di identificare e dosare i nuclidi emettitori α , determinando lo spettro energetico delle particelle α emesse, grazie all'impiego di un'adatta camera di ionizzazione e di un analizzatore di impulsi a 100 canali. Dall'esame dello spettro ottenuto e dalla misura delle aree delle varie righe spettrali [31] fu possibile stabilire la presenza contemporanea nella titanite di uranio e di torio, in equilibrio radioattivo con i membri delle due famiglie radioattive rispettive. La concentrazione dell'uranio venne stabilita in $2,2 \cdot 10^{-4}$ gr/gr, e identica risultò quella del torio; il rapporto Th/U è quindi uguale ad 1.

La conoscenza di tale rapporto consente quindi il confronto dei risultati così ottenuti con l'attività specifica media della titanite ricavata dall'esame delle lastre nucleari.

Infatti si può ricorrere alla seguente relazione:

$$T_a = \psi(25,73 U + 7,80 Th), \quad (1)$$

ricavata da Yagoda [38], sulla base di formule calcolate da Evans [13]. Essa mette in rapporto le concentrazioni in uranio e in torio (U e Th rispettivamente) con l'attività specifica T_a , cioè con il numero di particelle α emesse per centimetro quadrato e per secondo da un minerale contenente questi due elementi in equilibrio radioattivo con le corrispondenti famiglie; ψ è la permeabilità del mezzo alle particelle α e si può ricavare, in base alla regola additiva di Bragg e Kleeman, dalla seguente relazione:

$$\psi = a \sqrt{P_A} + b \sqrt{P_B} + c \sqrt{P_C} + \dots = \sum n \sqrt{P_N}, \quad (2)$$

dove $P_A, P_B, P_C \dots$ rappresentano i pesi atomici degli elementi $A, B, C \dots$ e $a, b, c \dots$ le relative proporzioni in peso.

In base ai risultati dell'analisi chimica della titanite da me effettuata, ho calcolato la permeabilità di tale mezzo che risultò, applicando la (2), uguale a 5,3553. Sostituendo nella (1) a ψ il valore ora calcolato ed a U e Th le concentrazioni ricavate dalla misura delle aree delle righe dello spettro α ($2,2 \cdot 10^{-4}$ gr/gr per entrambe), ottengo per l'attività specifica T_a :

$$T_a = 0,0395.$$

Questo valore è in buon accordo con quello ottenuto nello studio delle lastre nucleari, tenendo conto della notevole diversità dei due metodi.

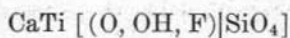
Nella tabella che segue sono riportate le concentrazioni dei nuclidi radioattivi delle due famiglie dell'uranio e del torio, calcolate dalle concentrazioni dei progenitori in base all'esistenza, comprovata dallo spettro α , dell'equilibrio radioattivo nelle due serie.

Nuclide	Concentrazione in gr/gr
U ²³⁸	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Th ²³⁴	$3,2 \cdot 10^{-15}$
Pa ²³⁴	$1,1 \cdot 10^{-19}$
U ²³⁴	$1,2 \cdot 10^{-8}$
Th ²³⁰	$3,8 \cdot 10^{-9}$
Ra ²²⁶	$7,5 \cdot 10^{-11}$
Rn ²²²	$4,8 \cdot 10^{-16}$
Po ²¹⁸	$2,6 \cdot 10^{-19}$
Pb ²¹⁴	$2,2 \cdot 10^{-18}$
Bi ²¹⁴	$1,6 \cdot 10^{-18}$
Po ²¹⁴	$2,3 \cdot 10^{-25}$
Tl ²¹⁰	$4,3 \cdot 10^{-23}$
Pb ²¹⁰	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Bi ²¹⁰	$5,7 \cdot 10^{-16}$
Po ²¹⁰	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Th ²³²	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Ra ²²⁸	$1,0 \cdot 10^{-13}$
Ac ²²⁸	$1,1 \cdot 10^{-17}$
Th ²²⁸	$2,9 \cdot 10^{-14}$
Ra ²²⁴	$1,5 \cdot 10^{-16}$
Rn ²²⁰	$2,6 \cdot 10^{-20}$
Po ²¹⁶	$7,4 \cdot 10^{-23}$
Pb ²¹²	$1,7 \cdot 10^{-17}$
Bi ²¹²	$1,7 \cdot 10^{-18}$
Po ²¹²	$9,1 \cdot 10^{-29}$
Tl ²⁰⁸	$2,8 \cdot 10^{-20}$

Sull'interessante argomento della costituzione chimica della titanite molti furono i lavori pubblicati nel secolo scorso: una chiara revisione e discussione, a carattere teorico, del problema venne eseguita dallo Zambonini [41] nel 1906. Ma furono soltanto i risultati delle moderne ricerche strutturalistiche sui silicati che consentirono la soluzione dell'importante e delicata questione. Infatti nel 1930 Zachariasen [39], nel suo studio sulla struttura cristallina della titanite, ha messo in evidenza, fra l'altro, i tipi di coordinazione in essa presenti. Il silicio coordina tetraedricamente quattro atomi di ossigeno; i gruppi indipendenti SiO_4 sono tenuti insieme dagli atomi di titanio, che coordinano ottaedricamente sei atomi di ossigeno, e dagli atomi di calcio con numero di coordinazione sette rispetto all'ossigeno. In base a questi risultati e a considerazioni di carattere generale, Zachariasen giunse alla conclusione di proporre per la titanite la formula ABSiO_4X , dove A rappresenta un catione con un raggio ionico compreso tra 0,67 Å e 1,35 Å, B un catione con raggio compreso tra 0,57 Å e 0,67 Å e X può rappresentare O, OH, F.

Tenuti presenti questi dati strutturalistici, il problema della costituzione chimica della titanite venne successivamente ripreso: ricorderò qui gli interessanti lavori di Bellanca [5] e di Morgante [27], non che le recenti revisioni di Sahama [32] e di Jaffe [23].

Allo stato attuale delle conoscenze si può quindi accettare per la titanite la seguente formula:



espressa secondo lo schema generale delle formule di struttura dei silicati proposto da Strunz [36]. In essa naturalmente è possibile la sostituzione di Ca^{2+} , Ti^{4+} , Si^{4+} con altri ioni vicarianti, secondo le ricerche testè accennate di Zachariasen, di Bellanca, di Morgante, di Sahama e di Jaffe.

In relazione a tali ricerche e ai risultati della mia analisi, nella tabella che segue vengono raggruppati, con un criterio di vicarianza, i costituenti minori da me rintracciati nella titanite della massa dioritica di Cogne-Valsavaranche; fra parentesi sono indicati i corrispondenti raggi ionici recentemente proposti da Ahrens [1].

Ca^{2+} (0,99 Å)	}	Mn^{2+} (0,80 Å), Y^{3+} (0,92 Å), Elementi trivalenti del gruppo delle terre rare (valori compresi da 0,85 Å a 1,07 Å), Na^{+} (0,97 Å), U^{4+} (0,97 Å), Th^{4+} (1,02 Å), Hg^{2+} (1,10 Å), Sr^{2+} (1,12 Å), Pb^{2+} (1,20 Å), Ba^{2+} (1,34 Å).
Ti^{4+} (0,68 Å)		}
Si^{4+} (0,42 Å)	}	

A commento di questa tabella ricorderò, innanzi tutto, che la possibilità di sostituzione del Ca^{2+} con Na^{+} e Mn^{2+} è stata recentemente discussa da Sahama [32].

Inoltre, il meccanismo di vicarianza tra il calcio e gli elementi del gruppo delle terre rare è troppo noto [26, 33, 29] per aprirne qui una discussione; osserverò solamente che, adottando i raggi ionici proposti da Ahrens [1], rimangono più facilmente spiegate alcune osservazioni geochimiche, in quanto risulta un migliore accordo tra i valori dei raggi ionici degli elementi vicarianti. Noterò inoltre l'interessante presenza dell'europio: Goldschmidt [18] dimostrò infatti che la titanite può contenere fino a 400 p.p.m. di Eu_2O_3 .

L'uranio e il torio possono sostituire, in misura limitata, il calcio nel reticolo della titanite. Ciò è dimostrato dal valore dell'attività α , determinata con il metodo delle lastre nucleari; la radioattività è distribuita uniformemente e mancano inclusioni a forte tenore in uranio e torio. A conferma di questa osservazione ricorderò che le attività specifiche della titanite di altre rocce eruttive intrusive determinate da Coppens [10], da Hieke Merlin, Picciotto e Wilgain [20, 21], da Deutsch e Longinelli [12], sono approssimativamente dello stesso ordine di grandezza dell'attività specifica della titanite di Cogne-Valsavaranche. La differenza di valenza tra U^{4+} , Th^{4+} e Ca^{2+} , che provoca un forte scompenso nell'equilibrio elettrostatico fra gli ioni del reticolo, limita però notevolmente la vicarianza tra questi elementi [7].

Per quanto riguarda il mercurio, Saukov [29], in un suo lavoro sulla geochimica di tale elemento, ha messo in evidenza la possibilità di

una limitatissima vicarianza $\text{Hg}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$. Naturalmente in questo caso valgono considerazioni analoghe a quelle sviluppate da Carobbi e Collaboratori [6, 8, 9] per la sostituzione $\text{Hg}^{2+} - \text{Sr}^{2+}$.

Lo stronzio, avendo un raggio ionico abbastanza prossimo a quello del calcio, può sostituirlo nei reticoli cristallini, mentre il bario ha un raggio ionico troppo grande e perciò la sostituzione $\text{Ca}^{2+} - \text{Ba}^{2+}$ praticamente non si può verificare. Il bario è infatti presente nella titanite in esame in una concentrazione assai prossima al limite di sensibilità di riconoscimento del metodo spettrografico ($\sim 0,0005\%$). Questi miei risultati concordano con quelli ottenuti recentemente da Von Eckermann [37], in un suo recente studio geochimico sulla distribuzione di stronzio e bario nei costituenti mineralogici delle sieniti alcaline dell'isola di Alnö.

Il piombo è presente, almeno in parte, come prodotto finale del decadimento radioattivo delle due famiglie dell'uranio e del torio.

L'alluminio può sostituire sia il silicio che il titanio, poichè ha un raggio ionico intermedio fra quelli di questi due elementi e può presentare numero di coordinazione 4 o 6.

Il cromo, come ione Cr^{3+} [23], il vanadio, come ione V^{4+} , il ferro, con i suoi due ioni Fe^{2+} e Fe^{3+} [24, 25], sostituiscono il Ti^{4+} ; così pure Mo^{4+} e Zr^{4+} . A questo proposito ricorderò che nella tabella sopra riportata le valenze dei vari ioni sono in rapporto al potenziale di ossido-riduzione dell'ambiente magmatico.

Il magnesio, in relazione al suo raggio ionico, sostituisce nel reticolo cristallino della titanite il titanio e non il calcio. Una conferma a ciò può essere l'isotopia della tilasite $\text{CaMg}[\text{F}|\text{AsO}_4]$ con la titanite, messa in evidenza da Strunz [35].

La piccolissima quantità di niobio riscontrata e l'assenza di tantalio sono giustificate dal fatto che i due elementi hanno scarsa tendenza a sostituire il titanio nei minerali magmatici che si formano ad alta temperatura [18]. Il tantalio, essendo presente sempre in proporzioni inferiori a quelle del niobio ed avendo una più scarsa sensibilità di riconoscimento spettrografico, non è stato rintracciato.

Torino - Istituto di Mineralogia, Petrografia e Geochimica dell'Università e Centro di studio per la Mineralogia e la Petrografia delle Alpi Occidentali del C.N.R. Settembre 1958.

BIBLIOGRAFIA

- [1] AHRENS L. H., The use of ionization potentials. Part I. Ionic radii of the elements. « *Geochim. et Cosmochim. Acta* », 2, 155 (1952).
- [2] AHRENS L. H., Wavelength tables of sensitive lines. Addison-Wesley Publishing Company, Cambridge, 1954.
- [3] BARETTI M., Studi geologici sul gruppo del Gran Paradiso. « *Memorie Accad. Lincei* », serie III, vol. I, 195 (1877).
- [4] BARETTI M., Geologia della Provincia di Torino. Casanova, Torino, 1893.
- [5] BELLANCA A., Sulla titanite di Isernia (Campobasso) e sulla costituzione chimica delle titaniti in genere. « *Periodico di Mineralogia* », 13, 209 (1942).
- [6] CAROBBI G., Celestina e apatite di stronzio sintetiche contenenti piccole quantità di mercurio. « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », serie VIII, 8, 87 (1950).
- [7] CAROBBI G. e MAZZI F., Sulla possibilità di una sostituzione parziale del calcio con l'uranio nel reticolo della apatite. « *Studi e ricerche della Divisione Geomineraria. Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari* », vol. I, parte II, 793 (1958).
- [8] CAROBBI G. e PIERUCCINI R., Sulla presenza di piccole quantità di mercurio in alcune celestine e stronzianiti. « *Atti Soc. Toscana Sc. Nat.* », Memorie, 57, serie A, 32 (1950).
- [9] CAROBBI G., PIERUCCINI R. e BALDANZA B., Sulla presenza di tracce spettrografiche di mercurio nelle celestine siciliane. « *Atti Soc. Toscana Sc. Nat.* », Memorie, 60, serie A, 11 (1953).
- [10] COPPENS R., Sur la radioactivité des cristaux de sphère contenus dans le granite de Ploumanac'h (Côtes-du-Nord). « *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.* », 75, 584 (1952).
- [11] DAL PIAZ Gb., Geologia della catena Herbetet-Grivola-Grand Nomenon. « *Memorie dell'Istituto Geologico dell'Università di Padova* », vol. VII, Padova, 1928.
- [12] DEUTSCH S. e LONGINELLI A., Distribuzione della radioattività nella sienite di Biella. « *Studi e ricerche della Divisione Geomineraria. Comitato Nazionale per le Ricerche Nucleari* », vol. I, parte II, 711 (1958).
- [13] EVANS R. D., The Measurement of Natural Alpha-Particles Ejected from Solids. « *Phys. Rev.* », serie II, 45, 29 (1934).
- [14] FENOGLIO M., Le escursioni del XL Congresso della Società Geologica Italiana nell'Alta Valle d'Aosta (2-6 settembre 1927). « *Boll. Soc. Geol. Ital.* », 46, LXV (1927).
- [15] FENOGLIO M. e RIGAULT G., Ricerche sulla distribuzione di uranio e torio nella formazione dioritica di Cogne (Valle d'Aosta). « *Rend. Accad. Naz. Lincei* », serie VIII, 23, 107 (1957).
- [16] GATTERER A. e JUNKES J., Arc Spectrum of Iron from 8388 to 2242 Å. Specola Vaticana, Città del Vaticano, 1947.
- [17] GATTERER A. e JUNKES J., Atlas der Restlinien. Specola Vaticana, Città del Vaticano, vol. I-III, 1949.

- [18] GOLDSCHMIDT V. M., *Geochemistry*. At the Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [19] HARRISON G. R., M. I. T. Wavelength Tables. John Wiley & Sons, New York, 1939.
- [20] HIEKE MERLIN O., PICCIOTTO E. e WILGAIN S., Studio sulla distribuzione della radioattività nella granodiorite dell'Adamello. « *Memorie degli Istituti di Geologia e Mineralogia dell'Università di Padova* », vol. XIX, Padova, 1955.
- [21] HIEKE MERLIN O., PICCIOTTO E. e WILGAIN S., Étude photographique de la distribution de la radioactivité dans la granodiorite de l'Adamello. « *Geochim. et Cosmochim. Acta* », 11, 171 (1957).
- [22] HILLEBRAND W. F., LUNDELL G. E. F., BRIGHT H. A. e HOFFMAN J. I., *Applied Inorganic Analysis*. John Wiley & Sons, New York, 1953.
- [23] JAFFE H. W., Reexamination of sphene (titanite). « *Amer. Min.* », 32, 637 (1947).
- [24] JOHNSEN A., Diffusionen und chemische Reaktionen im Titanit. « *Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont.* », Beilage-Band 48, 136 (1923).
- [25] KONTA J., Les causes des différentes colorations de la titanite. « *Bull. intern. Acad. tchéque Sc.* », 59, n. 18 (1949).
- [26] KUNITZ W., Beitrag zur Kenntnis der magmatischen Assoziationen III. Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten. « *Neues Jahrbuch für Min., Geol. und Paläont.* », Beilage-Band 70 A, 385 (1936).
- [27] MORGANTE S., La titanite a terre rare del granito pegmatitico di Quoscescer. « *Periodico di Mineralogia* », 14, 13 (1943).
- [28] NOVARESE V., Dioriti granitoidi e gneissiche della Valsavaranche (Alpi Graje). « *Boll. Com. Geol. d'Italia* », 25, 275 (1894).
- [29] RANKAMA K. e SAHAMA Th. G., *Geochemistry*. The University of Chicago Press, Chicago, 1952.
- [30] RIGAULT G., Vantaggi della volatilizzazione selettiva e delle « esaltazioni » nell'analisi spettrografica. « *La metallurgia italiana* », 50, 301 (1958).
- [31] RIGAULT G. e MALVICINI A., Considerazioni sui metodi per determinare il rapporto U/Th nei minerali e nelle rocce. « *Rend. Soc. Min. Ital.* », 14, 301 (1958).
- [32] SAHAMA Th. G., On the chemistry of the mineral titanite. « *Bull. Comm. géol. Finlande* », N. 138, 88 (1946).
- [33] SAHAMA Th. G. e VÄHÄTALO V., X-ray spectrographic study of the rare earths in some Finnish eruptive rocks and minerals. « *Bull. Comm. géol. Finlande* », N. 126, 50 (1941).
- [34] SAIDEL A. N., PROKOFJEV W. K. e RAISKI S. M., *Spektraltabellen*. Veb Verlag Technik, Berlin, 1955.
- [35] STRUNZ H., Titanit und Tilasit. Ueber die Verwandtschaft der Silikate mit den Phosphaten und Arsenaten. « *Zeitschr. für Krist.* », 96, 7 (1937).
- [36] STRUNZ H., *Mineralogische Tabellen*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1957.

- [37] VON ECKERMANN H., The distribution of barium and strontium in the rocks and minerals of the syenitic and alkaline rocks of Alnö Island. «K. Sv. Vet. Akad., Arkiv f. Min. och Geol.», 1, n. 13, 367 (1952). Citazione in «Zentralblatt für Mineralogie», Jahrgang 1952, I, 398 (1954).
- [38] YAGODA H., Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions. John Wiley & Sons, New York, 1949.
- [39] ZACHARIASEN W. H., The Crystal Structure of Titanite. «Zeitschr. für Krist.», 73, 7 (1930).
- [40] ZAMBONINI F., Ueber die Drusenmineralien des Syenits der Gegend von Biella. «Zeitschr. für Kryst. und Min.», 40, 206 (1905).
- [41] ZAMBONINI F., Sulla costituzione della titanite. «Rend. Accad. Lincei», serie V, 15, I, 291 (1906).