

C. L. GARAVELLI

ESAME DIFFRATTOMETRICO  
DI ALCUNE PECHBLENDE SEDIMENTARIE ITALIANE

(*Riassunto*)

Sono stati esaminati dal punto di vista diffrattometrico dodici esemplari di uraninite criptocristallina (pechblenda) provenienti da giacimenti alpini italiani di probabile origine sedimentaria.

L'esame degli spettri di polvere e la determinazione accurata delle costanti reticolari hanno permesso di stabilire trattarsi di materiali la cui composizione si discosta di regola da quella stechiometrica, a causa della presenza di  $U^{VI}$  e del corrispondente eccesso degli ossigeni.

I valori del periodo  $a_0$  variano infatti da 5,437 a 5,471 Å; i corrispondenti valori del rapporto  $O/U$  vanno da 2,24 a 2,00.

In alcuni casi è stato possibile porre in evidenza la presenza di una fase a simmetria tetragonale, con costanti  $a_0 = 5,437$ ,  $c_0 = 5,475$  Å in un caso, e  $a_0 = 5,428$ ,  $c_0 = 5,485$  Å in un altro. Per altri esemplari si è osservato un passaggio del tutto graduale tra la fase monometrica e quella tetragonale, caratterizzato da una crescente deformazione degli effetti di diffrazione corrispondenti a piani non aventi indici tutti e tre uguali. Questa fase tetragonale era già stata osservata da altri autori, ma solo tra i prodotti della ossidazione artificiale dell' $UO_2$ . Secondo Brooker e Nuffield la fase tetragonale si formerebbe in seguito ad una rapida ossidazione, mentre nel corso di processi ossidativi lenti e gradualmente come quelli che si realizzano di regola in natura si avrebbe, a parità di rapporto  $O/U$ , la formazione di una fase cubica con costante reticolare più bassa.

Riscaldando i materiali naturali a circa 1000°C in ambiente chiuso, si ottiene una fase cubica con periodo variabile in funzione del grado di ossidazione del minerale. In presenza della fase tetragonale si ha invece la formazione di  $U_3O_8$  in quantità tanto maggiori quanto più alto è il rapporto  $c_0/a_0$ , ed inoltre una maggiore quantità di  $UO_2$  avente  $a_0 = 5,44 \text{ \AA}$ .

Dal confronto delle particolarità strutturali osservate con le condizioni geologiche di giacitura, possono trarsi deduzioni di un certo interesse, soprattutto per quanto riguarda i fenomeni di diagenesi che hanno portato alla formazione di ossidi di uranio cristallini a partire dagli originari complessi metallo-organici prodottisi per fissazione dell'uranio entro sedimenti ricchi di sostanza organica.