

ELIO MATTEUCCI

DISTRIBUZIONE DEGLI ELEMENTI DELLE TERRE RARE  
NELLA « QUARZODIORITE DEL FUSTIARBU » (SARDEGNA)  
E SUO CONFRONTO CON ALTRE DISTRIBUZIONI (\*)

RIASSUNTO. — Metodi strumentali moderni permettono di accumulare, più rapidamente che in passato, attendibili valori di abbondanze degli elementi delle Terre rare nelle rocce.

Esaminati i dati fino ad oggi noti in letteratura, l'A. si propone di portare un contributo alla conoscenza di questi elementi servendosi, per le determinazioni analitiche, del metodo spettrografico di massa. Sul procedimento seguito fornisce, in appendice, alcune notizie e svolge alcune considerazioni.

Dopo aver data una descrizione sommaria e l'analisi chimica della « quarzodiorite del Fustiarbu » ne riporta i valori delle abbondanze delle Terre rare.

Con riferimento alle abbondanze assolute di Ittrio, Lantanio e Cerio, viene rilevato che l'ordine di successione dei rispettivi valori è, nelle rocce acide ed in particolare nei graniti, caratteristico e nettamente differente da quello di tutte le altre rocce, siano esse eruttive o sedimentarie. La « quarzodiorite del Fustiarbu » non si sottrae a tale regola.

Per istituire confronti tra la distribuzione delle Terre rare nella roccia studiata e quelle nelle condriti e nei sedimenti, l'A. utilizza il procedimento di Coryell, ma osserva che, circa la scelta del Lantanide, rispetto al quale eseguire la normalizzazione dei valori delle abbondanze, è opportuno condurre una ricerca preliminare intesa ad assicurarsi che non si tratti di un elemento a differenziazione anomala. A questo proposito e con riferimento all'Itterbio, vengono svolte considerazioni teoriche sulle possibilità di un suo comportamento anomalo, del quale si mettono in evidenza alcuni esempi.

Dopo aver rilevato che la distribuzione delle Terre rare differisce, soprattutto per quanto riguarda i Lantanidi leggeri, da quella del « granito standard G-1 », e dopo avere notato che Europio ed Itterbio hanno subito una differenziazione anomala, l'A. osserva lo stretto legame tra composizione chimica generale e distribuzione delle Terre rare nella roccia esaminata.

---

(\*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Giacimenti Minerari del Politecnico di Torino e nel Mass Spectroscopic Laboratory of Department of Geology dell'Università di Manchester, col contributo del Consiglio Nazionale delle Ricerche, nel quadro del programma della Sezione III del Gruppo di Ricerca per i Problemi Minerari.

SUMMARY. — Modern strummental methods allow to collect more rapidly than in the past, reliable values of abundances of elements in rare earths in the rocks.

After examining the data known in literature up to date, the Author intends to give a contribute to the knowledge of these elements following, for analitic determinations, the mass spectographic method. About the procedure adopted he gives, in appendix, some news and devolops some considerations.

After giving a general description and the chemical analysis of « quartzdiorite of Fustiarbu » he relates the values of the abundances in rare earths.

With reference to the absolute abundances of yttrium, lanthanum and cerium, it is to be noted that the succession order of the relative values is, in acid rocks and particularly in granites, characteristic and quite different from any other rocks, either if they are eruptive or sedimentary. « Fustiarbu quartzdiorite » does not get out this rule.

To build comparisons between the distribution of rare earths in the examined rocks and the one of condrites and sediments, the Author follows Coryell process, but he remarks that, about the choose of lanthanide in respect of which to make the normalisation of the values of abundances, it is advisable to take a preliminary research to get sure it does not deal of an element at anomalous differentiation. On this subject and with reference to ytterbium, theoretic considerations about the possibility of an anomalous behaviour are developped, and some examples are put on evidence.

After remarking that the distribution of rare earths is different over all as to light lanthanides, from that of « G-1 standard granite » and after remarking that europium and ytterbium have suffered an anomalous differentiation the Author observes the close link between general chemical composition and distribution of rare earths in the rocks examined.

### Premessa.

#### *Ripercussioni delle difficoltà di dosamento degli elementi delle Terre rare sugli studi geochimici della loro distribuzione nelle rocce.*

La storia delle « scoperte » dei singoli elementi delle Terre rare, che, per un arco di tempo di circa un secolo, vide impegnati chimici illustri nelle difficoltose separazioni dei componenti della « Terra ceria » e della « Terra yttria », trova la sua ragion d'essere nell'appartenenza di questi elementi alla *serie di transizione di tipo f*. La coerenza di comportamento analitico dei lantanidi si riverbera però anche su di un'altra storia: quella relativa alle conoscenze geochimiche che li riguardano.

Le difficoltà di dosamento nei minerali, nelle rocce e nelle meteo-

riti sono tanto una conseguenza delle basse abbondanze <sup>(1)</sup>, quanto di altre cause insite nei metodi di determinazione. Rinunciando ai metodi gravimetrici e volumetrici, a causa dell'inadeguatezza del procedimento di separazione per cristallizzazione frazionata, precedentemente al 1960, la maggior parte delle determinazioni è stata condotta da vari Autori per via roentgenspettrografica. Le linee usate sono state e sono tutt'ora quelle dello spettro L per le quali i limiti di reperibilità sono alquanto elevati. Da ciò è discesa la necessità di separare le Terre rare dagli altri elementi lavorando su qualche decina di grammi di campione <sup>(2)</sup>.

L'impossibilità di disporre delle singole Terre rare pure, per il tracciamento di curve di taratura, mentre rappresentava una limitazione alla esattezza dei metodi roentgenspettrometrici, escludeva le possibilità di dosamenti quantitativi per via spettrografica ottica.

I metodi di separazione per scambio ionico e per estrazione con solventi, mentre hanno ovviato all'inconveniente lamentato sopra, rendendo possibile, dal 1950 circa, il reperimento in commercio di prodotti di eccezionale purezza, hanno anche permesso di sviluppare, in anni recenti, procedimenti analitici molto precisi e rapidi, basati sul dosamento per attivazione neutronica dei singoli elementi isolatamente.

Più recentemente ancora i metodi di determinazione degli elementi delle Terre rare per via spettrografica di massa in campioni silicatici naturali, sono assurti a grande precisione e riproducibilità, grazie soprattutto alle ricerche in merito condotte da NICHOLLS (1964) nel laboratorio di Manchester (Inghilterra) e da TAYLOR (1965) in quello di Canberra (Australia) e permettono di eseguire le analisi con grande rapidità (MATTEUCCI 1967). Il metodo spettrografico di massa è d'altronde l'unico che consenta di riunire alla esattezza ed alla rapidità, la possibilità di eseguire i dosamenti direttamente sulla roccia, senza necessità di separazione degli elementi delle Terre rare, con conseguente loro concentrazione.

---

<sup>(1)</sup> I minerali delle Terre rare in cui le abbondanze sono di qualche unità o decina di unità per cento costituiscono casi particolari.

<sup>(2)</sup> L'adozione di apparecchi capaci di eccitare e rivelare le linee K dello spettro Roentgen permetterà, con l'abbassamento dei limiti di reperibilità, di diminuire almeno il peso di campione; poichè è ben difficile che per tutti gli elementi delle Terre ittriche e per l'Europio si possa conseguire il dosamento direttamente sul campione.

L'inizio dello studio geochimico degli elementi in parola si può far risalire a GOLDSCHMIDT e THOMASSEN (1924), poichè precedentemente non si conoscevano dati quantitativi. Le prime possibilità di confronto tra distribuzioni in rocce terrestri ed in meteoriti, non si hanno però che undici anni dopo, con gli studi di NODDACK (1935) e di MINAMI (1935). Successive ricerche su rocce terrestri sono intervallate di vari anni e, soltanto in tempi molto recenti, studi analoghi a quelli di NODDACK e di MINAMI, condotti col metodo dell'attivazione neutronica rispettivamente da SCHMITT e coll. (1960-1963-1964) e da HASKIN e GEHL (1962) riconoscono la validità dei valori relativi determinati da quei ricercatori, pur rilevando differenze nei valori assoluti. Tuttavia, attualmente, ancora ben poche distribuzioni di abbondanze degli elementi delle Terre rare e dell'Ittrio nelle rocce sono conosciute. La tabella I riassume le notizie relative a determinazioni di dette abbondanze, rintracciabili in letteratura, escludendo le analisi in cui figurino solo alcuni dosamenti.

#### *Scopo della ricerca.*

La presente ricerca si propone principalmente di portare un contributo alle conoscenze sulla distribuzione degli elementi delle Terre rare nelle rocce intrusive acide. A questo scopo sono state determinate le abbondanze in un campione di quarzodiorite e vengono istituiti alcuni confronti con le distribuzioni nelle meteoriti ed in alcune rocce le cui abbondanze in elementi delle Terre rare sono note dalla letteratura.

Un secondo scopo che, per quanto subordinato, non è di minore interesse del primo, ha guidato nella scelta della particolare roccia. Questa affiora infatti nella stessa area in cui si riscontrano i filoni di tormalinite che sono stati oggetto di studio da parte di ZUCCHETTI (1965) prima e di MATTEUCCI e ZUCCHETTI (1965) poi. Per tale tormalinite, chi scrive conserva interesse in vista di una indagine relativa alla distribuzione in essa degli elementi delle Terre rare. A questi fini la conoscenza dei risultati del presente lavoro, potrà essere giovevole in quanto consentirà di istituire raffronti tra i due prodotti magmatici.

## TABELLA I

*Determinazioni di Terre rare in rocce e meteoriti.*

<i>Campione</i>	<i>Metodo di analisi</i>	<i>Autore ed Anno</i>	<i>Osservazioni</i>
METEORITI			
2 miscele di condriti ed aeondriti	Roentgenspettrografico	NODDACK (1935)	Determinati tutti gli el. T. R. e l'Y. Valori relativi accettabili.
Miscela di ferri meteorici	Roentgenspettrografico	NODDACK (1935)	Idem.
2 condriti bronzitiche	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1960)	Mancano le determinazioni dell'Y.
5 condriti di cui: 1 enstatitica 2 ipersteniche 1 pidgeonitica 1 carbonacea	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1961, 1962) Riportate in: SCHMITT e coll. (1963)	In tre mancano i valori dell'Y.
Condrite (Forest City)	Attivazione neutronica	HASKIN e coll. (1962)	Mancano i valori di Ce, Dy, Lu.
4 condriti di cui: 2 enstatitiche 1 bronzitica 1 pidgeonitica	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1963)	Della pidgeonitica manca il valore del Dy.
5 condriti di cui: 2 ipersteniche 3 carbonacee	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1964)	Mancano: un valore del Gd ed uno del Dy.
5 aeondriti	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1963)	Le analisi di due sono forte- mente incomplete.

(segue tabella I)

<i>Campione</i>	<i>Metodo di analisi</i>	<i>Autore ed Anno</i>	<i>Osservazioni</i>
4 acondriti	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1964)	Manca un valore del Dy.
Mesosiderite	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1963)	
Mesosiderite	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1964)	
2 pallasiti (fase olivinica)	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1964)	Mancano: di una i valori di La, Dy, Gd; dell'altra quelli di Y, Tb, Er.
ROCCHE SEDIMENTARIE			
3 miscele di argilloscisti	Roentgenspettrografico	MINAMI (1935)	Determinati tutti gli el. T. R. e l'Y. I valori relativi sono accettabili.
Miscela di sedimenti (Lapponia meridionale finlandese)	Roentgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Mancano i valori di Y, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu.
Calcare (Nuovo Messico)	—	GRAF (1960)	Mancano i valori di Y, Eu, Tb e Lu. I valori di Er e Tm sono anomali.
12 sedimenti americani di varia provenienza ed età	Attivazione neutronica	HASKIN e coll. (1962)	Mancano i valori di Ce e Dy nonchè alcuni valori di La, Nd, Er, Tm, Yb e Lu.
10 miscele di sedimenti del bacino Famenian (piatta- forma russa) di cui: 5 argille 4 sabbie 1 roccia carbonatica	Roentgenspettrografico spettrofotometrico e cromatografico	BALASHOV e coll. (1964)	Mancano i valori di Eu, Tm e Lu ed alcuni di Tb, Ho, Er, Yb, Y, Pr.

(segue tabella I)

<i>Campione</i>	<i>Metodo di analisi</i>	<i>Autore ed Anno</i>	<i>Osservazioni</i>
28 miscele di sedimenti del bacino di Yasmopolyansk (piattaforma russa) di cui: 18 argille 5 sabbie 5 rocce carbonatiche	Roentgenspettrografico spettrofotometrico e cromatografico	BALASHOV e coll. (1964)	Mancano i valori di Eu, Tm, Lu, quasi tutti quelli di Tb, Ho ed alcuni di Y, Gd, Dy, Er, Yb.
4 sedimenti dell'Oceano Indiano	Roentgenspettrografico cromatografico	BALASHOV e coll. (1964)	Mancano i valori di Eu, Tb, Ho, Tm, Lu.
8 sedimenti oceanici (tra Lat. 37° S e 56° N e tra Long. 24° W e 147° W)	Attivazione neutronica	WILDEMAN e coll. (1965)	Mancano tutti i valori di Dy e di Lu, nonchè alcuni del Ce.
ROCCE ERUTTIVE			
Pegmatite granitica (Karelia)	Roentgenspettrografico	SAHAMA e coll. (1941)	
Graniti recenti (Laponnia finlandese)	Roentgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Valori medi.
6 graniti archeani (Laponnia finlandese)	Roentgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Mancano alcuni valori del Tm.
Granito (Kirovograd - U.R.S.S.)	Roentgenspettrografico	GAVRILOVA e coll. (1958)	Mancano i valori del Tm. I valori delle Terre ittriche sono probabilmente bassi (*).

(\*) I valori delle abbondanze del granito di Kirovograd sono stati ottenuti, tenuto conto della composizione modale della roccia, sommando le abbondanze determinate per: (quarzo + feldspato), (biotite + clorite), granato, apatite, monazite. Di tutti sono state dosate le Terre Ceriche (Eu escluso) mentre le Terre Ittriche sono state determinate solo sul granato e sull'apatite; su biotite e clorite anche Gd e Dy; il Gd anche sulla monazite.

(segue tabella I)

<i>Campione</i>	<i>Metodo di analisi</i>	<i>Autore ed Anno</i>	<i>Osservazioni</i>
Granito (Megrinsk - Armenia)	—	MELIKSETYAN (1963)	
Granito standard G-1 (Westerly - Rhode Island)	Attivazione neutronica Attivazione neutronica	HASKIN e coll. (1963) TOWELL e coll. (1965)	Manca il valore di Dy. Mancano i valori di Gd ed Er.
	Spettrografico di massa	TAYLOR (1965)	Manca il valore del Lu.
Granosienite (Megrinsk - Armenia)	—	MELIKSETYAN (1963)	
Monzonite (Megrinsk - Armenia)	—	MELIKSETYAN (1963)	
Andesite	Spettrografico di massa	TAYLOR (1965)	Manca il valore del Lu.
Gabbro e dolerite (Lapponia meridionale)	Roentgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Mancano i valori di Y, Eu, Tb, Ho, Lu.
Diabase standard W-1 (Centerville Va)	Attivazione neutronica Attivazione neutronica	HASKIN e coll. (1963) TOWELL e coll. (1965)	Manca il valore del Dy. Mancano i valori di Gd ed Er.
	Spettrografico di massa	TAYLOR (1965)	Manca il valore del Lu.
3 basalti oceanici (Catena atlantica)	Attivazione neutronica	FREY e coll. (1964)	Mancano tutti i valori del Dy, nonchè uno del Ce ed uno dell'Er.
Basalto oceanico (Mohole sperimentale)	Attivazione neutronica	FREY e coll. (1964)	Manca il valore del Dy.
Basalto (Kilauea - Iki)	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1963)	Manca il valore dell'Y,

(segue tabella I)

<i>Campione</i>	<i>Metodo di analisi</i>	<i>Autore ed Anno</i>	<i>Osservazioni</i>
Basalto (Columbia Plateau)	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1964)	
Peridotite (Wesselton mine)	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1963)	Manca il valore dell'Y.
Peridotite (Mt. Sludyanaya - Urali)	—	BALASHOV e coll. (1962)	Mancano i valori di Eu, Tm e Lu.
ROCCHE METAMORFICHE			
Gneiss granitico (Lapponia)	Röntgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Mancano i valori di Y, Ho, Tm e Lu.
Eclogite (Roberts Victor mine)	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1963)	
Eclogite (Australia)	Attivazione neutronica	SCHMITT e coll. (1964)	
Pietre verdi (Kittila - Lapponia)	Röntgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Mancano i valori di Eu, Tb, Ho, Tm e Lu.
Quarzite (Lapponia meridionale finlandese)	Röntgenspettrografico	SAHAMA (1945)	Mancano i valori di Y, Eu, Tb, Ho, Tm e Lu.

WILDEMAN e coll. (1965) hanno annunciato la pubblicazione dei risultati delle determinazioni delle T. R. relative a 34 rocce sedimentarie e a 40 miscole di argilloscisti nord-americani;

BALASHOV e coll. (1960) hanno pubblicato uno studio relativo alle T. R. nelle rocce del complesso differenziato del massiccio alcalino di Lovozero. Non dispongono dei relativi dati;

### La « quarzodiorite del Fustiarbu ».

#### *Descrizione sommaria ed analisi chimica.*

La roccia studiata è quella che è a giorno in comune di Busachi (Cagliari) e costituisce l'estremo lembo sud-occidentale della grande formazione granitoide affiorante in Barbagia (VARDABASSO 1949; CHARRIER e ZUCCHETTI).

Fermando l'attenzione sul secondo degli scopi sopra esposti i campioni sono stati prelevati entro un'area delimitata da una circonferenza di circa 500 m di raggio attorno alla giacitura del principale sistema di filoni di tormalinite.

Dal nome della regione considerata, ho attribuito al materiale studiato il nome di « quarzodiorite del Fustiarbu » per far ben chiaro che non a tutta la massa granitoide sono senz'altro riferibili i risultati della ricerca.

La roccia ha colore d'insieme grigio; ad un esame macroscopico risulta fresca, con tessitura isotropa granitoide; la grana è media. Allo studio microscopico vi si riconosce una struttura ipidiomorfa. La roccia è relativamente poco quarzifera; i feldspati vi sono abbastanza freschi; il plagioclasio di tipo oligoclasico-andesinico, zonato in alcuni individui, prevale sull'ortoclasio; la biotite, talora cloritizzata, predomina sulla poca muscovite presente. Accessori, per lo più nella biotite, sono l'apatite, il rutilo, la magnetite ed il poco zirconio. Molto raro l'anfibolo.

L'analisi chimica relativa ai componenti elementari fondamentali ed accessori di concentrazione maggiore o uguale a 0,01%, eseguita sul campione medio preparato da un'abbondante quantità di materiale raccolto, mette in evidenza un tenore di 63,74% di  $\text{SiO}_2$  (tabella II).

Nell'insieme, i caratteri mineralogici e chimici lasciano qualche dubbio circa l'appartenenza della roccia alle quarzodioriti schiette.

I valori di Niggli d'altronde indicano che il magma corrispondente, risultando, dai diagrammi di BURRI e NIGGLI (1945), debolmente sialico, mediamente alcalino, debolmente calcico, trova posto tra i magmi granitici ed il suo tipo è intermedio tra i tipi granitico ed opdalitico.

TABELLA II

*Dati di composizione della quarzodiorite del Fustiarbu.*

Composizione elementare					
SiO <sub>2</sub>	63,74	MnO	0,14	K <sub>2</sub> O	4,04
TiO <sub>2</sub>	0,57	MgO	1,93	Rb <sub>2</sub> O	0,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,72	CaO	3,29	Tr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (*)	0,01
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	SrO	0,01	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,17	BaO	0,01	H <sub>2</sub> O-	0,32
FeO	3,94	Na <sub>2</sub> O	3,94	H <sub>2</sub> O+	0,39
TOTALE 100,35					

(\*) Tr = Terre rare.

## Valori di Niggli

	si	al	fm	e	alc	k	mg
Tipo granitico	270	34	29	13	24	0,45	0,35
Tipo Fustiarbu	236	36,5	26,5	13,1	23,8	0,40	0,40
Tipo opdalitico	225	32	32	18	18	0,45	0,45

Base		Catanorma standard		Variante biotitica	
Q	44,1	Q	11,8	Q	17,2
Kp	14,4	Or	24,0	Or	14,9
Ne	21,5	Ab	35,8	Ab	35,8
Cal	9,4	An	15,7	An	15,7
Sp	0,2	Cord	0,4	Bi	13,9
Fs	1,3	Hy	5,1	Ms	0,5
Fo	3,9	En	5,2	Ru	0,4
Fa	4,5	Mt	1,3	Cp	0,3
Ru	0,4	Ru	0,4	Mt	1,3
Cp	0,3	Cp	0,3		

Composizione dei plagioclasti: Ab<sub>60,5</sub> An<sub>30,5</sub>.Rapporto dei feldspati:  $\frac{Or}{Or + Ab + An} = 0,22$ .

Rapporti delle miche:

$$\frac{Bi}{Ms + Bi} = 0,97 \qquad \frac{Bi(Fe)}{Bi(Mg)} = 0,96.$$

La variante biotitica della catanorma standard si accorda abbastanza bene con la composizione mineralogica desunta a mezzo della osservazione microscopica.

*Determinazione delle Terre rare. Risultati e loro discussione.*

La ricerca ed il dosamento degli elementi delle Terre rare sono stati condotti per via spettrografica di massa.

Le determinazioni sono state da me eseguite nel laboratorio del Dipartimento di Geologia dell'Università di Manchester utilizzando lo spettrografo di massa M.S.7 di costruzione A.E.I., seguendo il metodo elaborato da NICHOLLS (1964).

Non mi soffermo a descrivere nè l'apparecchio nè il metodo poichè sono già noti dalle ripetute illustrazioni recate dalla letteratura (CRAIG e coll. 1959; NICHOLLS 1964; TAYLOR 1965; MATTEUCCI 1965, 1967). Dell'errore relativo alle determinazioni spettrografiche di massa ho trattato in altro lavoro (MATTEUCCI 1966) con riferimento alle condizioni di esperienza ed al calcolo colà adottati per la Scheelite; tuttavia in appendice ritornerò sull'argomento, poichè le condizioni sperimentali ed il calcolo qui impiegati sono diversi, per alcuni dettagli.

Nella tabella III sono presentati i risultati delle determinazioni espressi sia in ppm in peso rispetto alla roccia (colonna 1), sia in percentuale rispetto alla somma delle abbondanze degli elementi delle Terre rare e dell'Ittrio (colonna 2). Nella successiva colonna sono indicati i valori della colonna 1 normalizzati rispetto al Lutezio.

Dall'osservazione dei valori assoluti delle abbondanze, si può rilevare che ogni elemento a numero atomico pari è presente in quantità superiore ai due elementi a numero atomico dispari che rispettivamente lo seguono e lo precedono. Ciò è in stretto accordo con la originaria distribuzione cosmo-chimica secondo SUESS e UREY (1956) e consegu dai processi ritenuti responsabili delle sintesi degli elementi nelle stelle, descritti ad esempio da BURBIDGE e coll. (1957); ed è d'altronde concordante con la distribuzione osservata nelle meteoriti da NODDACK (1935) e da SCHMITT e coll. (1960, 1963, 1964).

TABELLA III

*Abbondanze degli elementi delle Terre rare e dell' Ittrio  
nella « quarzodiorite del Fustiartbu ».*

	(1)	(2)	(3)
Y	10,55	15,45	150,7
La	15,48	22,65	221,1
Ce	20,66	30,24	295,1
Pr	2,84	4,16	40,6
Nd	8,05	11,79	115,0
Sm (*)	2,77	4,06	39,6
Eu	0,38	0,56	5,4
Gd	3,53	5,17	50,4
Tb	0,36	0,53	5,1
Dy	2,23	3,27	31,9
Ho	0,35	0,51	5,0
Er	0,77	1,13	11,0
Tm	0,10	0,15	1,4
Yb	0,16	0,23	2,3
Lu	0,07	0,10	1,0

(1) Abbondanze in ppm in peso della roccia.

(2) Abbondanze in per cento in peso ( $\Sigma$  T. R. = 100).

(3) Abbondanze normalizzate rispetto al Lu.

(\*) I valori del Samario sono indicati in tabella e nei diagrammi, per quanto essi, per la ragione esposta in appendice, siano stati conosciuti a posteriori.

Il diagramma delle abbondanze, tracciato rispetto ai numeri atomici (come quello fatto rispetto ai raggi ionici dei corrispondenti ioni trivalenti) risulterebbe costituito da una spezzata degradante verso i numeri atomici piccoli.

Unica eccezione a questo andamento è quella riguardante l'ittrio, la cui abbondanza è minore di quella del Lantanio. Ciò concorda con quanto si riscontra normalmente (fig. 1) nelle rocce acide (dati esi-

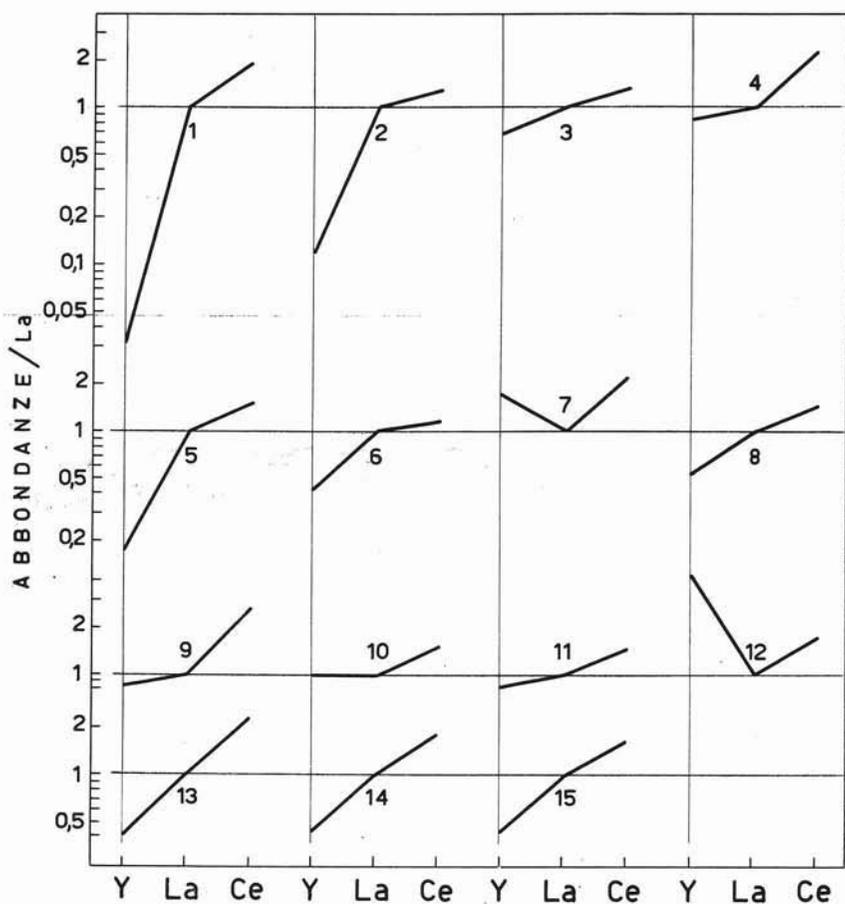


Fig. 1. — Relazioni tra le abbondanze di Ittrio, Lantanio e Cerio in rocce acide. (Logaritmi delle abbondanze rispetto ai numeri atomici).

- 1) Granito di Kirovograd (GAVRILOVA e coll. 1958)
- 2) G-1 (HASKIN e coll. 1963)
- 3) « Quarzodiorite del Fustiarbu » (questo lavoro)
- 4) Granito biotitico di Rila Planina (ALEKSIEV 1962)
- 5) Media di graniti recenti della Lapponia finlandese (SAHAMA 1945)
- 6) Granito dell'Arcaico superiore di Juva (SAHAMA 1945)
- 7) Granito dell'Arcaico superiore di Onas (SAHAMA 1945)
- 8) Granito dell'Arcaico superiore di Obbnas (SAHAMA 1945)
- 9) Granito dell'Arcaico superiore di Nattanen (SAHAMA 1945)
- 10) Granito dell'Arcaico inferiore di Unonen (SAHAMA 1945)
- 11) Granito dell'Arcaico inferiore di Astensholm (SAHAMA 1945)
- 12) Pegmatite granitica di Luukonlahti (SAHAMA e coll. 1941)
- 13) Media delle monzoniti di Megrinsk, Armenia (MELIKSETYAN 1963)
- 14) Media delle granosieniti di Megrinsk, Armenia (MELIKSETYAN 1963)
- 15) Media dei graniti di Megrinsk, Armenia (MELIKSETYAN 1963)

I valori delle abbondanze sono normalizzati rispetto al Lantanio.

stono, oltre che per i graniti, solo per una granosienite e per una monzonite).

Anomali sono il granito arcaico di Onas (Lapponia finlandese) e la pegmatite granitica di Luukonlahti (Karelia) (n<sup>o</sup>. 7 e 12). A rigore ha comportamento anormale anche il granito arcaico di Unonen (n. 10), ma in questo, il rapporto  $\frac{A_Y^{(3)}}{A_{La}}$  è molto vicino all'unità e quindi l'anomalia può stare nei limiti degli errori sperimentali.

Generalmente invece si verifica il contrario: sia nella distribuzione cosmica che in quelle meteoritiche, che in quelle delle rocce neutre, basiche ed ultrabasiche (fig. 2) l'Ittrio prevale sul Lantanio.

Nei sedimenti, l'abbondanza dell'Ittrio (fig. 3) è in parte superiore ed in parte inferiore a quella del Lantanio. Tuttavia, anche nei casi in cui è inferiore, il rapporto  $\frac{A_Y}{A_{La}}$  non è mai inferiore a 0,90. Fa eccezione il calcare precambrico del Lago Redfern (Columbia britannica) (n. 8 in fig. 3) la cui distribuzione degli elementi delle Terre rare è sospetta per le ragioni esposte dallo stesso Autore (HASKIN e coll. 1962). Il rapporto dei valori medi è ad ogni modo  $\frac{A_Y}{A_{La}} = 1,13$ .

Nella fig. 4 sono diagrammate, rispetto ai numeri atomici, le abbondanze percentuali ( $\Sigma$  T.R. = 100) <sup>(4)</sup> dei Lantanidi leggeri nei graniti di Kirovograd e di Westerly (Rhode Island) e nella « quarzodiorite del Fustiarbu »; meglio che nella precedente figura, si rileva qui che l'andamento, in corrispondenza dell'Ittrio, è anomalo e che l'entità dell'anomalia decresce dalla prima roccia alla terza. Nel complesso il rapporto  $A_Y/A_{La}$  è certamente in relazione alla acidità delle rocce.

In assenza di uno studio sistematico, non è possibile definire in dettaglio una legge di correlazione con la composizione chimica o mineralogica globale della roccia, tuttavia BORODIN (1962) in relazione alla distribuzione delle Terre ceriche e delle Terre ittriche nei minerali specifici delle Terre rare rileva la dipendenza di questa dalla « alcalinità delle soluzioni o delle masse fuse ».

<sup>(3)</sup> A indica abbondanza.

<sup>(4)</sup>  $\Sigma$  T. R. indica la somma delle Terre rare e dell'Ittrio.

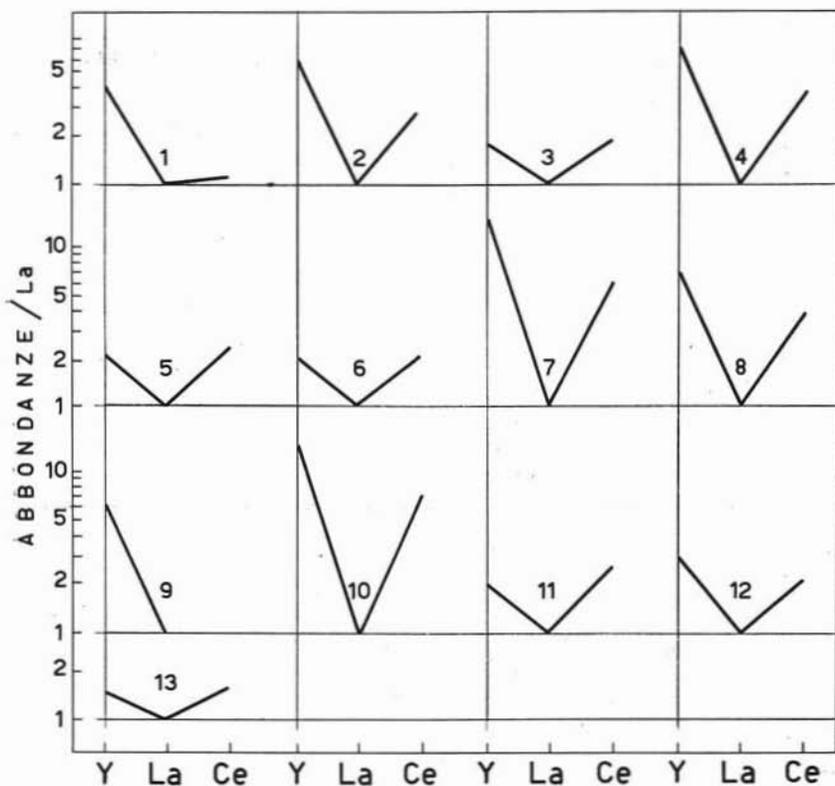


Fig. 2. — Relazioni tra le abbondanze di Ittrio, Lantanio e Cerio nel Cosmo (teorica) nelle condriti ed in rocce neutre, basiche ed ultrabasiche. (Logaritmi delle abbondanze rispetto ai numeri atomici).

- 1) Distribuzione cosmica (SUESS e UREY 1956)
- 2) Media 12 Condriti (SCHMITT e coll. 1963)
- 3) Andesite (TAYLOR 1965)
- 4) Eclogite Australia (SCHMITT e coll. 1964)
- 5) Eclogite Robert Victor mine (SCHMITT e coll. 1963)
- 6) W-1 (HASKIN e coll. 1963)
- 7-9) Basalti catena atlantica (FREY e coll. 1964)
- 10) Basalto Kilauea Iki (SCHMITT e coll. 1963)
- 11) Basalto Plateau - Columbia (SCHMITT e coll. 1964)
- 12) Pietre verdi (SAHAMA 1945)
- 13) Peridotite Urali (BALASHOV e coll. 1962).

I valori delle abbondanze sono normalizzati rispetto al Lantanio.

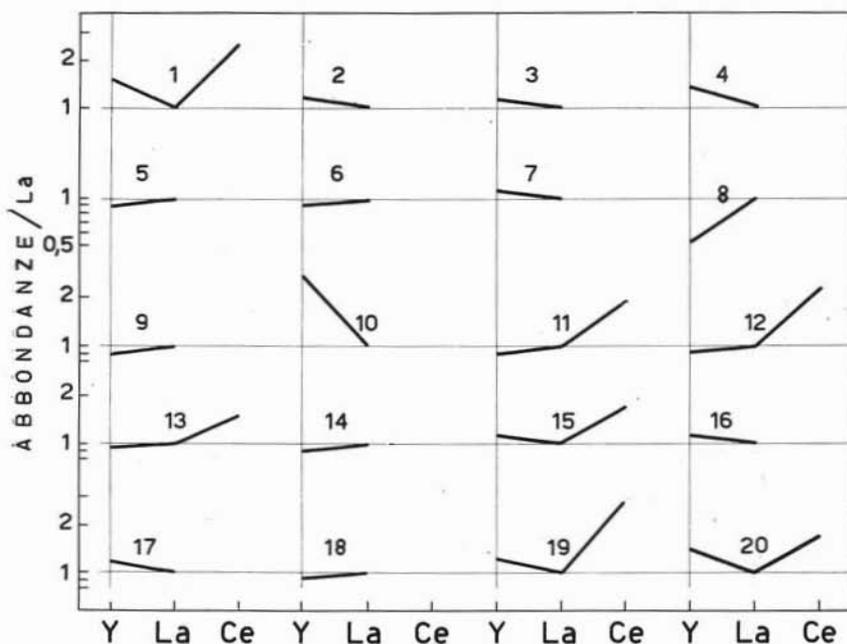


Fig. 3. — Relazioni tra le abbondanze di Ittrio, Lantanio e Cerio in sedimenti. (Logaritmi delle abbondanze rispetto ai numeri atomici).

- 1) Miscela di argilloscisti (MINAMI 1935)
- 2) Calcere di Baldwin (HASKIN e coll. 1962)
- 3) Sedimento carbonatico di Florida Bay (HASKIN e coll. 1962)
- 4) Marmo di Surko Creek (HASKIN e coll. 1962)
- 5) Argiloscisto della contea di Wyandotte (HASKIN e coll. 1962)
- 6) Arenaria di Kettleman Hills (HASKIN e coll. 1962)
- 7) Quarzite di Rib Mountain (HASKIN e coll. 1962)
- 8) Calcere di Redfern Lake (HASKIN e coll. 1962)
- 9) Argiloscisto della formazione di Paluis di Tylers Fork (HASKIN e coll. 1962)
- 10) Arenaria della contea di Bayfield (HASKIN e coll. 1962)
- 11) Miscela di argilloscisti (Frey e Haskin non pubblicati, riportati da WILDEMAN e coll. 1965)
- 12) Sedimenti oceanici V 18-35 ( 358 cm) (WILDEMAN e coll. 1965)
- 13) Sedimenti oceanici V 18-35 (1024 cm) (WILDEMAN e coll. 1965)
- 14) Sedimenti oceanici V 16-32 (WILDEMAN e coll. 1965)
- 15) Sedimenti oceanici BB 199-10 (WILDEMAN e coll. 1965)
- 16) Sedimenti oceanici BB 144-10 (WILDEMAN e coll. 1965)
- 17) Sedimenti oceanici BB 110-1 (WILDEMAN e coll. 1965)
- 18) Sedimenti oceanici BB 108-39 (WILDEMAN e coll. 1965)
- 19) Sedimenti oceanici BB 291-41 (WILDEMAN e coll. 1965)
- 20) Media dei sedimenti dell'Oceano Indiano (BALASHOV 1964).

I valori delle abbondanze sono normalizzati rispetto al Lantanio.

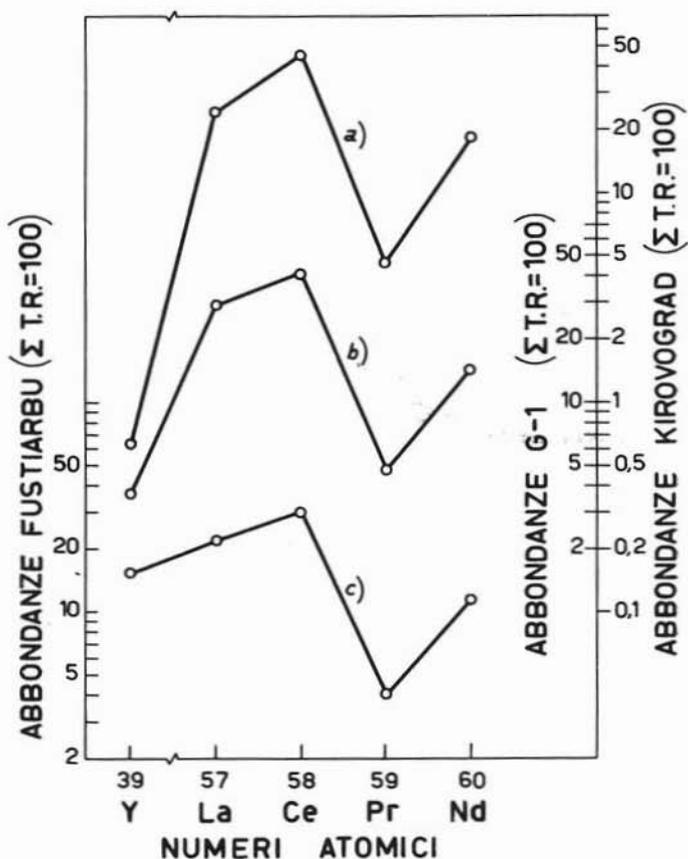


Fig. 4. — Logaritmi delle abbondanze percentuali ( $\Sigma$  T. R. = 100) (\*) in T. R. leggere di rocce intrusive acide in funzione dei numeri atomici: a) granito di Kirovograd (GAVRILOVA e coll. 1958), b) granito di Westerly, Rhode Island (media dei valori di HASKIN e coll. 1963, TOWELL e coll. 1965, TAYLOR 1965), c) «quarzodiorite del Fustiartbu» (questo lavoro).

Le scale sono distinte per le tre rocce.

(\*)  $\Sigma$  T. R. è la somma delle Terre rare e dell'Ittrio.

#### Metodo per il confronto delle distribuzioni delle Terre rare.

CORYELL e coll. (1963) hanno messo in evidenza che i confronti tra le distribuzioni delle abbondanze degli elementi delle Terre rare in campioni diversi e correlabili, possono essere condotti nel modo migliore dividendo, elemento per elemento, le abbondanze dell'un campione per

qule dell'altro, dopo averle normalizzate rispetto ad uno degli elementi il cui tenore sia noto in ambedue i campioni. I rapporti così ottenuti vengono portati in scala logaritmica rispetto ai numeri atomici od ai raggi atomici dei corrispondenti ioni trivalenti e si ottengono dei diagrammi praticamente continui e per lo più rettilinei. Di questo metodo di studio ho trattato più dettagliatamente in altro lavoro (MATTEUCCI 1966). Circa l'elemento scelto per la normalizzazione tuttavia ritengo opportuno fare una considerazione. SCHMITT e coll. (1960, 1963, 1964), TAYLOR (1962, 1964), CORYELL e coll. (1963), CHASE e coll. (1963), GOLDBERG e coll. (1963), FLEISCHER (1965) normalizzano rispetto al Lantanio.

La scelta è giustificata sia perchè, essendo questo elemento generalmente tra i più abbondanti delle Terre rare, gli errori di cui sono affette le sue determinazioni sono da ritenersi tra i più piccoli, sia per una considerazione di ordine pratico: corrispondendo esso al più piccolo numero atomico, tutti i diagrammi irradiano da un unico punto estremo. Questa pratica comodità è però annullata, quando (come ormai è divenuto di uso diffuso) ai quattordici elementi delle Terre rare <sup>(5)</sup> si associ l'Ittrio. Da un punto di vista formale si può anche obiettare che i relativamente alti valori che caratterizzano le abbondanze del Lantanio fanno sì che alle abbondanze normalizzate di alcuni tra gli elementi delle Terre rare pesanti competano numeri decimali molto piccoli.

Ma in sostanza, finchè si tratti di stabilire confronti tra materiali il cui processo di differenziazione delle Terre rare sia mediamente analogo (p. es. confronti tra sedimenti, tra condriti), l'assunzione dell'abbondanza di un lantanide leggero, ed in particolare di quella del Lantanio, come unità di abbondanza, soddisfa sufficientemente gli scopi per cui è stata proposta.

Nei processi di differenziazione della distribuzione degli elementi delle Terre rare, che hanno accompagnato la ripartizione della materia terrestre originaria tra nucleo, mantello e crosta, come in quelli che, nella crosta, hanno avuto luogo durante la differenziazione dei magmi, le abbondanze dei lantanidi leggeri hanno subito le più accentuate variazioni, mentre di assolutamente minore rilievo, quando non addirittura nulle, sono state quelle delle Terre ittriche.

---

<sup>(5)</sup> L'abbondanza del Promezio nei materiali naturali viene considerata a priori nulla a causa della radioattività naturale e della breve vita media dell'unico isotopo naturale <sup>147</sup>Pm (v.m. 2,6 anni) (BURBIDGE e coll. 1957).

La considerazione di tale fenomenologia legittima il suggerimento di HASKIN e coll. (1963): uno dei lantanidi più pesanti è un elemento più adatto alla normalizzazione.

Ciò è particolarmente valido quando si intendano confrontare tra loro materiali i cui processi di differenziazione delle distribuzioni delle Terre rare possano essere diversi (p. es. sedimenti con condriti, graniti con sedimenti o con altri graniti di diverse province petrografiche).

Potendo contare su determinazioni di Itterbio molto precise HASKIN e coll. (1962, 1963), FREY e coll. (1964), WILDEMAN e coll. (1965) pongono le abbondanze relative di questo elemento uguali all'unità utilizzando i valori assoluti per normalizzare.

Accettato il principio, il requisito della precisione dei valori determinati per un elemento non è però di per sè sufficiente a rendere questo elemento incondizionatamente valido alla normalizzazione. Occorre che assolvà alla condizione del costante comportamento geochimico, o che, almeno nei campioni confrontati, la sua abbondanza relativa non sia anomala.

Le proprietà chimiche dell'Itterbio sono poco conosciute, ma è noto che esso, dopo l'Europio è l'elemento delle Terre rare che più facilmente può comportarsi da bivalente. Lo ione  $\text{Yb}^{3+}$  si riduce ad  $\text{Yb}^{2+}$  in soluzione acquosa per azione elettrolitica ed il tricloruro a bicloruro ad alta temperatura per azione di idrogeno o di ammoniaca o di alluminio. Ma il meccanismo che più possibilità sembra avere in ambienti naturali è quello relativo alle decomposizioni termiche di alogenuri rappresentate dall'equazione



(X = alogeno).

GOLDSCHMIDT (1954) ammette implicitamente che l'innalzamento della concentrazione dell'Itterbio, talora distintamente osservato in alcuni minerali di calcio, sia legato allo stato anomalo di valenza dell'elemento.

Per quanto poco si sappia del comportamento geochimico dell'Itterbio, allo stato attuale delle conoscenze, non vi sono ragioni teoriche sufficienti ad escludere che l'elemento, in particolari condizioni, possa essere soggetto ad azioni anomalmente differenzianti, in parte analoghe a quelle che interessano l'Europio, seppur più rare.

La variazione di raggio ionico conseguente alla riduzione ( $\text{Yb}^{3+}$

0,86 Å;  $\text{Yb}^{2+}$  0,93 Å) <sup>(6)</sup> avvicina le dimensioni dello ione bivalente a quelle degli ioni  $\text{Ca}^{2+}$  ed  $\text{Na}^{+}$  anzichè allontanarle, come accade per l'Europio, ma le allontana da quelle degli ioni  $\text{Fe}^{2+}$  ed  $\text{Mg}^{2+}$ . Il campo di diadochia si modifica e con ciò possono comparire differenziazioni anomale nelle distribuzioni di abbondanze.

Di fatto tali anomalie di differenziazione si riscontrano talora e, sulla base dei dati disponibili in letteratura, mi è stato possibile evidenziarne alcune (fig. 5). La tabella IV raccoglie i valori dei rapporti tra le abbondanze relative interpolate ( $\text{Yb}^0$ ) e quelle misurate ( $\text{Yb}$ ).

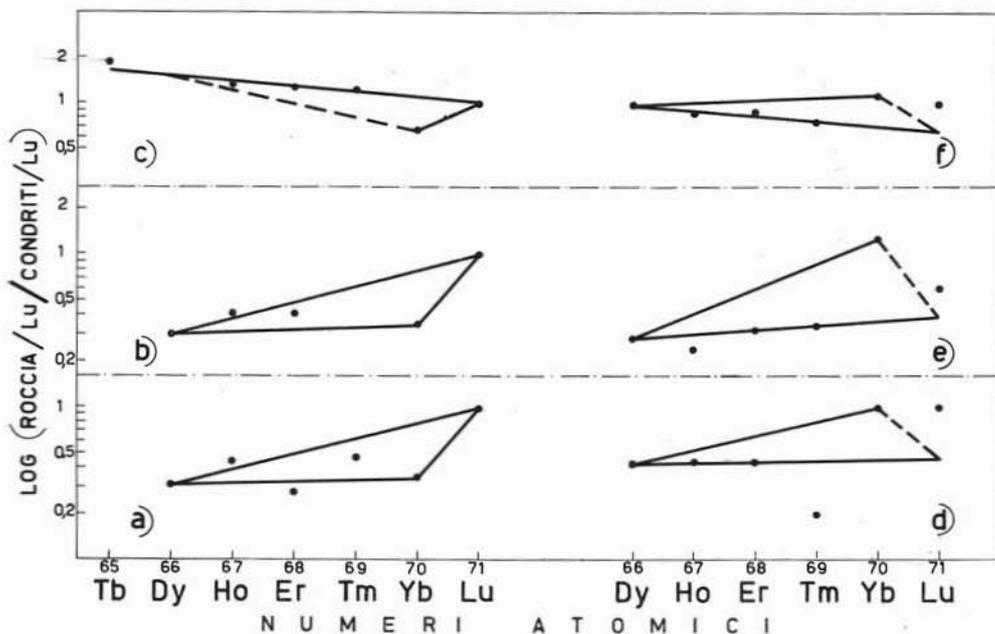


Fig. 5. — Anomalie di differenziazione dell'Itterbio rispetto alle altre Terre ittriche in alcune rocce. I valori sono quelli dei rapporti tra abbondanze delle rocce ed abbondanze medie di 17 condriti: la scala è logaritmica e la normalizzazione è stata fatta rispetto al Lutezio; in ascisse i numeri atomici:

- a) Granito di Astelsholm (SAHAMA 1945)
- b) Granito di Obbnas (SAHAMA 1945)
- c) Granito di Westerly (HASKIN e coll. 1963)
- d) Fosforite stratiforme di Kara-Tau (SEMENOV e coll. 1962)
- e) Fosforite nodulare di Yegor'yevskoye (SEMENOV e coll. 1962)
- f) Media di 23 campioni di fosforiti (SEMENOV e coll. 1962).

(6) I raggi ionici considerati sono di AHRENS (1952).

TABELLA IV

*Rapporti Yb<sup>o</sup>/Yb tra abbondanze interpolate ed abbondanze misurate (\*)*

<i>Campione</i>	<i>Yb<sup>o</sup>/Yb</i>	<i>Autore</i>
Granito di Astelsholm	2,29	SAHAMA (1945)
Granito di Obbnas	2,26	SAHAMA (1945)
Granito di Westerly	1,55	HASKIN e coll. (1963)
Fosforite nodulare di Yegor' yevskoye	0,24	SEMENOV e coll. (1962)
Fosforite stratiforme di Kara-Tau	0,45	SEMENOV e coll. (1962)
Media di 23 campioni di fosforiti	0,63	SEMENOV e coll. (1962)

(\*) Vedi testo.

Di particolare attendibilità è l'anomalia di differenziazione dell'Itterbio relativa ai valori determinati da HASKIN e coll. (1963) poichè gli Autori dichiarano che tale elemento è « the heaviest element for which our analytical technique gives high precision ». Ho preso in considerazione solo gli elementi dall'Olmio al Lutezio i cui arricchimenti rispetto alle condriti sono comparabili. Sia normalizzando rispetto all'Itterbio che rispetto al Lutezio il migliore allineamento passa per Lutezio, Tullio, Erblio ed Olmio; lo scarto del valore relativo all'Itterbio è nettamente maggiore degli altri.

Ritengo in definitiva che, nella scelta del lantanide pesante rispetto alla cui abbondanza si intende normalizzare, sia opportuna, di volta in volta, una ricerca preliminare intesa a distinguere gli elementi a distribuzione anomala dagli altri; ciò non tanto ai fini della diagrammazione, poichè questa comunque fornisce sempre indicazioni evidenti circa le tendenze delle differenziazioni generali delle Terre rare nei campioni studiati, sia circa le anomalie del fenomeno, ma soprattutto a quelli della valutazione dell'entità delle variazioni delle abbondanze normalizzate tra i campioni confrontati.

*Confronti tra distribuzioni delle Terre rare nella « quarzodiorite del Fustiarbu » ed in altre rocce.*

Per lo studio delle abbondanze degli elementi delle Terre rare nella « quarzodiorite del Fustiarbu », ho seguito il procedimento di CORYELL ed il suggerimento di HASKIN; ho preliminarmente accertato che l'Europio e l'Itterbio hanno distribuzione anomala delle abbondanze

e non avendo elementi per giudicare meno esatta delle altre la determinazione relativa al Lutezio, ho normalizzato rispetto a quest'ultimo.

Ho istituito confronti con le distribuzioni delle Terre rare nelle condriti, nel granito di Westerly, Rhode Island (G-1) e nei sedimenti. I valori delle abbondanze normalizzate relative ai singoli materiali di confronto sopra citati ed i rapporti, con queste, di quelle competenti alla roccia studiata (vedi tabella III) sono raccolti in tabella V.

TABELLA V  
*Distribuzione di Terre rare (normalizzate).*

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
Y	61,90	86,00	62,08	2,43	1,75	2,43	1,39	1,39
La	9,52	676,67	53,65	23,23	0,33	4,12	71,08	12,61
Ce	26,67	942,00	75,47(*)	11,07	0,31	3,91	35,32	12,48
Pr	3,90	110,67	16,84	10,40	0,37	2,41	28,38	6,57
Nd	17,90	332,67	48,56	6,42	0,34	2,37	18,58	6,85
Sm	6,29	53,87	13,00	6,30	0,74	3,05	8,56	4,14
Eu	2,29	8,47	2,40	2,37	0,64	2,26	3,70	3,53
Gd	9,24	37,93	10,32	5,46	1,33	4,89	4,10	3,68
Tb	1,52	4,67	1,62	3,38	1,10	3,17	3,07	2,88
Dy	9,43	15,40	6,84(*)	3,38	2,07	4,66	1,63	2,25
Ho	2,29	3,60	2,40	2,18	1,39	2,08	1,57	1,50
Er	6,57	10,33	5,32	1,67	1,06	2,07	1,57	1,94
Tm	0,98	1,40	0,89	1,46	1,02	1,61	1,43	1,57
Yb	5,33	5,93	6,03	0,43	0,39	0,38	1,11	0,98
Lu	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

- (1) Valori medi per 17 condriti (SCHMITT 1964) normalizzate rispetto al Lu.
- (2) Valori medi per G-1 (HASKIN e coll. 1963, TOWELL e coll. 1965, TAYLOR 1965) normalizzati rispetto al Lu.
- (3) Valori medi per 6 sedimenti (HASKIN e coll. 1962) normalizzati rispetto al Lu.
- (4) Distribuzione nella «quarzodiorite del Fustiarnbu» (norm. Lu) divisa per distribuzione nelle condriti (media norm. Lu).
- (5) Distribuzione nella «quarzodiorite del Fustiarnbu» (norm. Lu) divisa per distribuzione nel G-1 (norm. Lu).
- (6) Distribuzione nella «quarzodiorite del Fustiarnbu» (norm. Lu) divisa per distribuzione nei sedimenti (media norm. Lu).
- (7) Distribuzione nel granito G-1 (norm. Lu) divisa per distribuzione nelle condriti (norm. Lu).
- (8) Distribuzione nel granito G-1 (norm. Lu) divisa per distribuzione nei sedimenti (media norm. Lu).

(\*) Valore medio di MINAMI (1935).

Il grafico di fig. 6-a indica chiaramente che la distribuzione relativa alla «quarzodiorite del Fustiarbu» devia da quella delle condriti linearmente dal Lantanio al Lutezio e che la deviazione è inversamente proporzionale al numero atomico. L'arricchimento massimo relativo alle abbondanze normalizzate, competente al Lantanio, si aggira tra le 23,23 volte determinate e le 17 volte circa teoricamente attendibili; gli scostamenti dalla retta sono relativamente piccoli salvo che per l'Ittrio, l'Europio e l'Iterbio.

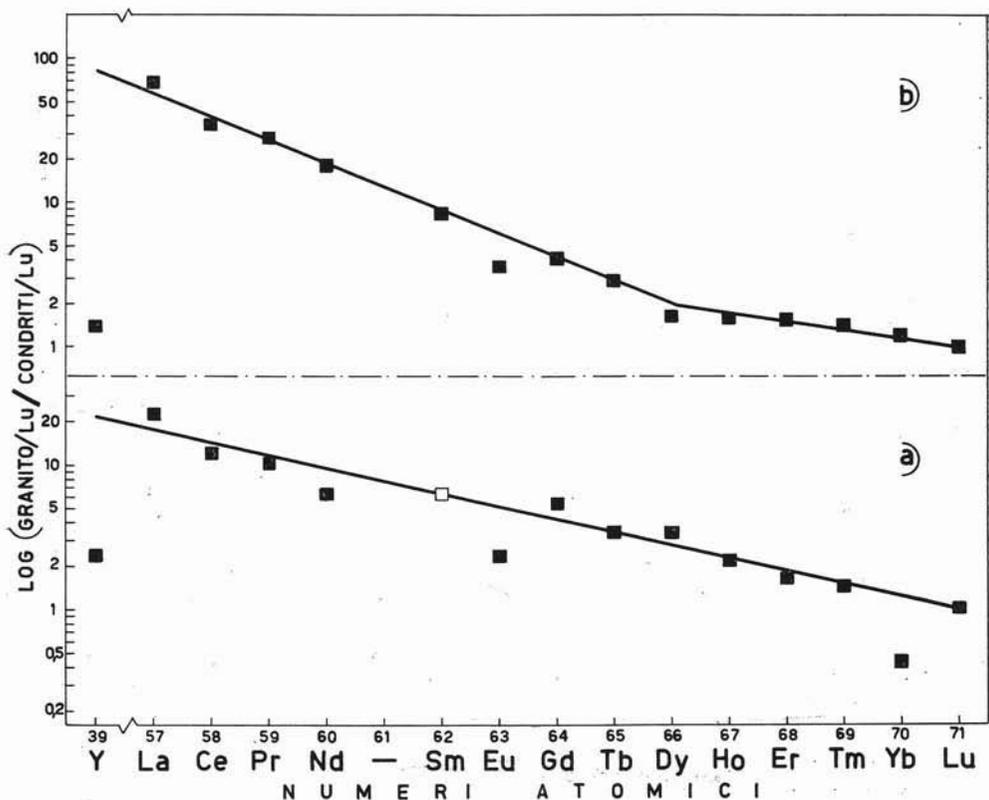


Fig. 6. — Differenziazione delle distribuzioni delle T.R. nella «quarzodiorite del Fustiarbu» (a) e nel granito di Westerly (b) rispetto alla distribuzione nelle condriti. Le abbondanze sono normalizzate rispetto al Lutezio; i rapporti sono portati in scala logaritmica; in ascisse i numeri atomici. Il rapporto relativo al Samario è stato indicato con un segno particolare perchè il valore corrispondente è stato interpolato (vedi appendice).

La distribuzione delle abbondanze medie degli elementi delle Terre rare nel granito standard G-1 (fig. 6-b) devia anch'essa da quella delle condriti, ma l'inclinazione della retta dei rapporti tra le abbondanze normalizzate, rispetto alla precedente, è maggiore dal Lantanio al Disprozio e minore da questo al Lutezio.

Il confronto diretto tra la « quarzodiorite del Fustiarbu » ed il granito di Westerly (G-1), illustrato in fig. 7, conferma i rapporti tra le due distribuzioni sopra rilevate.

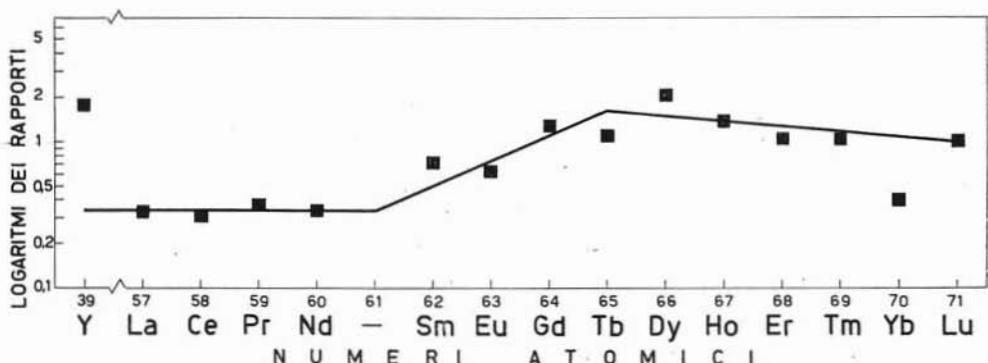


Fig. 7. — Rapporti tra distribuzione delle T. R. nella « quarzodiorite del Fustiarbu » e quella nel granito di Westerly (scala logaritmica) rispetto ai numeri atomici. (Le abbondanze sono normalizzate rispetto al Lutezio).

Le abbondanze normalizzate dei Lantanidi leggeri sono, nella « quarzodiorite del Fustiarbu », circa un terzo di quelle del granito standard G-1, mentre quelle degli elementi più pesanti delle Terre rare sono, nelle due rocce, praticamente uguali. Tendono invece progressivamente dal Samario all'Olmio a diventare maggiori nella roccia in esame.

Le classiche analisi di MINAMI (1935) con le quali l'Autore determinò le distribuzioni degli elementi delle Terre rare in tre diverse serie di argilloscisti misti europei e di argilloscisti misti giapponesi, trovando che esse sono praticamente le stesse, furono un primo contributo al riconoscimento che i processi connessi alla formazione delle rocce sedimentarie esercitano un'azione di rimescolamento delle abbondanze di quegli elementi, rispetto a quelle che essi hanno nelle rocce eruttive, talchè le nuove abbondanze normalizzate conseguite risultano,

elemento per elemento, mediamente costanti. Le successive recenti ricerche di HASKIN e coll. (1962) su singoli sedimenti di diversa composizione, provenienza ed età, nonché quelle di WILDEMAN e coll. (1965) su differenti sedimenti degli Oceani Atlantico e Pacifico e di BALASHOV (1964) su sedimenti dell'Oceano Indiano hanno confermato sostanzialmente questa interpretazione. E' stato così possibile constatare che mediamente la distribuzione degli elementi delle Terre rare nelle rocce sedimentarie è costante e dedurre che tale distribuzione è identica a quella media crostale od almeno può, in attesa che un maggior numero di analisi di Terre rare nelle rocce permetta migliori conoscenze, essere assunta come tale.

In uno studio dettagliato relativo al frazionamento degli elementi delle Terre rare durante il dilavamento e la sedimentazione BALASHOV e coll. (1964) hanno potuto mettere in evidenza importanti effetti differenziali imputabili alle condizioni climatiche ed all'ambiente di formazione delle facies. Le distribuzioni di abbondanze sono indipendenti dall'ambiente di formazione delle facies in climi aridi. In climi umidi invece tra argille, sabbie e rocce carbonatate si riscontrano distribuzioni differenti senza continuità, ma dipendenti in modo complesso sia dai rapporti topografici tra rocce di provenienza e rocce sedimentarie, che dal meccanismo di dilavamento e di sedimentazione. Tuttavia le distribuzioni delle medie delle abbondanze relative ad ognuno dei due gruppi di sedimenti continentali studiati e quella dei due gruppi conducono alla stessa conclusione generale sopra riferita.

I diagrammi dei rapporti tra le abbondanze in una roccia eruttiva e quelle corrispondenti medie nei sedimenti, ambedue normalizzate rispetto allo stesso elemento, forniscono quindi indicazioni circa il frazionamento delle Terre rare della roccia rispetto alla distribuzione media crostale.

Si osservi che un tale diagramma, tracciato per il granito di Westerly (fig. 8-b), rispetto alla media delle abbondanze normalizzate di sei sedimenti indica un progressivo arricchimento lineare del granito in elementi delle Terre rare dal Lutezio al Lantanio rispetto alla distribuzione media crostale, con un massimo di 11 volte circa per quest'ultimo elemento.

L'analogo diagramma competente alla «quarzodiorite del Fustiartbu» (fig. 8-a) è nettamente diverso: mentre per le Terre rare pesanti, dal Lutezio al Disproio, la differenziazione è praticamente uguale alla precedente, da quest'ultimo all'Ittrio, il fattore di arricchimento

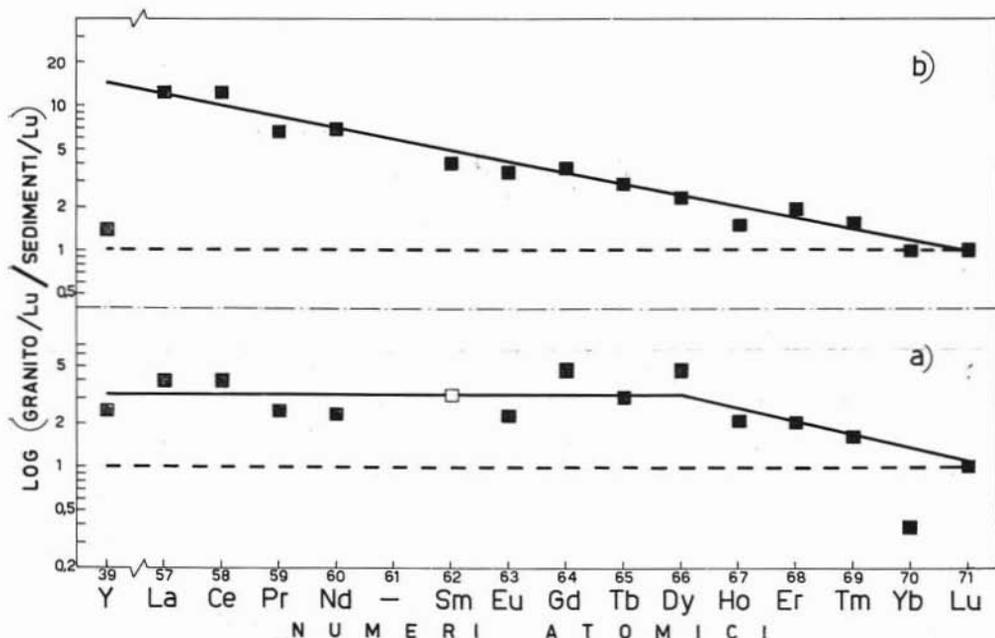


Fig. 8. — Differenziazione delle distribuzioni delle T. R. nella «quarzodiorite del Fustiartbu» (a) e nel granito di Westerly (b) rispetto alla distribuzione nei sedimenti. Le abbondanze sono normalizzate rispetto al Lutezio; i rapporti sono in scala logaritmica; in ascisse i numeri atomici. Il rapporto relativo al Samario è stato indicato con un segno particolare perchè il valore corrispondente è stato interpolato (vedi appendice).

rispetto alla media crostale è mediamente costante. Gli scostamenti massimi dalla retta media di ordinata 3,3 sono +1,5 e -1,5 competenti rispettivamente al Gadolinio ed all'Europio.

#### Anomalie.

Si è notato che, nel diagramma di fig. 6-a, Ittrio, Europio ed Itterbio sono notevolmente scostati in basso dalla posizione attendibile secondo l'andamento del diagramma.

La depressione relativa all'Ittrio costituisce solo apparentemente un'anomalia ed è imputabile al fatto che il raggio dello ione  $Y^{3+}$  ha valore corrispondente, secondo AHRENS (1952), a quello del  $Dy^{3+}$ .

I raggi ionici delle Terre rare riferiti agli ioni trivalenti variano regolarmente, quasi linearmente, col numero atomico. Ne consegue che la distribuzione delle abbondanze, riferita ai numeri atomici, corrisponde praticamente a quella riferita ai raggi ionici. Solo per l'Ittrio manca questa corrispondenza e perciò il valore che lo riguarda nel diagramma riferito ai numeri atomici sembra depresso; in realtà non lo è poiché il suo comportamento geochimico e quindi la sua abbondanza segue quelli del Disprosio. Ciò è confermato anche nei diagrammi di figg. 7 e 8-b; ma meglio ancora lo è da quello di fig. 8-a.

Vere anomalie sono invece quelle relative all'Europio ed all'Iterbio. La prima è abbastanza comunemente riscontrabile e generalmente attribuita alla relativa stabilità degli ioni bivalenti in ambienti a potere riducente anche debole; a causa del comportamento geochimico e del raggio ionico di  $Eu^{2+}$  differente da quelli sia di  $Eu^{3+}$  sia degli ioni trivalenti suoi vicini di numero atomico, conseguono le citate anomalie di distribuzione.

Tuttavia il diagramma di fig. 8-a definisce l'anomalia di piccola entità rispetto a quella della media crostale.

Della differenziazione relativa all'Iterbio già si è scritto in precedenza. Resta qui da rilevare che la riscontrata depressione rispetto alle condriti non solo è confermata dal diagramma di fig. 8-a, ma è precisata come l'anomalia di maggiore entità rispetto alla media crostale.

### *Considerazioni finali.*

Non è tra gli scopi della presente Nota quello di trarre delle conclusioni in merito alla differenziazione delle Terre rare. Il contributo che si è voluto portare consiste nell'aver riferito i risultati delle determinazioni e nell'aver stabilito dei confronti.

Troppo pochi dati di distribuzione degli elementi delle Terre rare nelle rocce sono conosciuti perchè si possa tentare con successo di stabilire correlazioni attendibili tra distribuzioni e processi geochimici propri della formazione della roccia dai materiali che la generarono.

Non si può tuttavia evitare di sottolineare che le differenze tra la distribuzione delle Terre rare nella « quarzodiorite del Fustiarbu » e

quella relativa a graniti tipici sono in stretto legame con le differenze intercorrenti tra le relative composizioni chimiche generali; e di richiamare che per quanto afferisce alla « quarzodiorite del Fustiarbu » il magma che l'ha generata è riferibile ad un magma granitico di tipo intermedio tra il granitico e l'opdalitico.

D'altronde non si può trascurare di tentare una interpretazione del diagramma di fig. 8 a) mettendo in relazione la parziale analogia delle distribuzioni delle Terre rare nella « quarzodiorite del Fustiarbu » e nei sedimenti con la asserita (NEGRETTI, 1966) (7) probabile assimilazione di materiale delle facies paragneissiche del mantello silurico, da parte del magma che ha generato la roccia studiata.

Desidero ringraziare il Ph. D. G. D. Nicholls del Dipartimento di Geologia dell'Università di Manchester per avermi accolto nel Suo laboratorio dove ho potuto eseguire le determinazioni analitiche per via spettrografica di massa, che riguardano la presente Nota, da Lui assistito con senso di cordiale ospitalità ed amicizia.

#### Appendice.

*Considerazioni e notizie sul procedimento seguito nelle determinazioni analitiche per via spettrografica di massa.*

a) PREPARAZIONE DELL'ELETTRODO. - Ho eseguito l'analisi spettrografica di massa secondo il procedimento di NICHOLLS (1964) seguendo sia le indicazioni contenute nel citato lavoro che quelle che l'Autore ed i suoi Collaboratori mi hanno dato verbalmente.

Dopo avere ben omogeneizzata la polvere del campione, prelevatane circa mezzo grammo, la ho macinata per un'ora in un mortaio di agata mediamente ampio con un pestello molto sottile. La prolungata operazione ha avuto sia lo scopo di diminuire progressivamente le dimensioni delle particelle, sia quello di ottenere un prodotto vieppiù omogeneo. I diversi minerali costituenti di una roccia silicatica poliminerale hanno tenori e distribuzioni degli elementi delle T.R. alquanto diverse tra di loro. Per ottenere una omogeneità spinta, quale è necessaria per l'analisi spettrografica di massa, occorre che i granuli siano

---

(7) Ho conosciuto il lavoro citato soltanto dopo aver elaborato e consegnato per la stampa il testo della Nota, anzi poco prima di riceverne le prime bozze.

molto piccoli: per conseguire una distribuzione statisticamente omogenea dei componenti mineralogici in ogni decimilligrammo di roccia porfirizzata è necessario che i granuli abbiano diametri di un ordine non superiore ai  $10 \div 20 \mu$  e che la gamma granulometrica sia ristretta.

Prelevata una aliquota della polvere del campione così preparata lo ho poi mescolata in parti uguali in peso ad una miscela base-standard e nuovamente la ho rimescolata per un'ora nello stesso mortaio. L'elemento standard è il Renio introdotto sotto forma di perrenato potassico. La base altro non è che un fondente, preparato con prodotti puri, la cui composizione corrisponde a quella basso fondente nel sistema fayalite-nefelina-albite. Intimamente mescolata, in parti uguali in peso, alla polvere di un campione di roccia silicatica, la base produce, per riscaldamento ad una temperatura talora ben inferiore ai  $1000^{\circ}\text{C}$  <sup>(8)</sup>, una massa fusa molto fluida. Il perrenato potassico viene aggiunto alla base in quantità pesata e, col metodo delle diluizioni successive, è portato a concentrazioni dell'ordine di alcune decine di ppm in peso.

Lo scopo di questa seconda lunga rimescolazione è quello di omogeneizzare lo standard con la roccia.

La miscela così ottenuta deve essere fusa in ambiente ben chiuso: perciò la ho avvolta in un cartoccio di foglia sottile di platino puro e la ho esposta all'azione di un forno ad induzione per alcuni minuti, ad una temperatura alquanto superiore a quella prevedibile di fusione. Ho poi tolto l'involucro di platino ed ho macinato e porfirizzato il vetro formatosi per raffreddamento. Ripetuta la fusione una seconda volta nelle medesime condizioni, di nuovo ho porfirizzato il vetro ottenuto.

Un punto delicato della preparazione dell'elettrodo è costituito dal ricupero di tutto il materiale vetroso e dalla sua rimacinazione. Il vetro è fragilissimo e scartocciando la «capsula» di foglia di platino è facile che alcune minute schegge vengano proiettate lontano. Con un poco di esercizio e con alcuni artifici, si evitano le perdite di materia.

Talora piccoli frammenti del platino rimangono però aderenti al vetro per cui è necessario sottoporre ad un diligente esame, con l'aiuto di un forte ingrandimento, ogni piccola scaglia prima della macinazione; ed ancora occorre ripetere l'esame sulla polvere. Tuttavia per

---

(8) La temperatura è influenzata dalla composizione del campione.

quanto accuratamente si esegua il predetto accertamento, un poco di metallo passa nel prodotto ed è perciò da escludersi la possibilità di dosare il Platino della roccia in esame.

Il prodotto finale della macinazione è dotato, rispetto alle esigenze dell'analisi spettrografica di massa, di sufficiente omogeneità di composizione ed ogni suo granulo si comporta perciò nel medesimo modo rispetto all'azione della scintilla; inoltre contiene lo standard interno in quantità nota.

Poichè manca però di conducibilità elettrica occorre miscelarlo con grafite pulverulenta di purezza spettrografica. Ciò ho realizzato operando in mortaio d'agata e rimescolando per un'ora.

Ho poi compressa la polvere elettrodica così preparata in un apposito stampo ottenendo gli elettrodi prismatici idonei all'analisi.

b) OPERAZIONI STRUMENTALI E CALCOLO DELLE CONCENTRAZIONI. - Ho avuto occasione in altro lavoro (MATTEUCCI 1966) di illustrare le ragioni dell'adozione di una serie di esposizioni più ravvicinate di quanto ordinariamente si usi (CRAIG e coll. 1959, BROWN e coll. 1963, TAYLOR 1965).

Per le analisi della « quarzodiorite del Fustiarbu » ho adottato la successione 2 - 3 - 5 - 7 - 10 - 20 . . . . . 500 - 700 - 1000 <sup>(9)</sup>; la serie così ottenuta è costituita di quindici successive esposizioni su di una sola lastra.

Misure le densità delle linee con un microdensitometro <sup>(10)</sup> ho portato i valori ottenuti per ogni isotopo in diagramma rispetto al logaritmo delle relative esposizioni. Ciò sia per il Renio sia per gli elementi delle Terre rare utilizzando di ogni elemento tutte le linee isotopiche libere da interferenza.

I tratti rettilinei delle curve tracciate hanno permesso di interpolare od estrapolare il valore di esposizione corrispondente, per ogni linea isotopica, al valore 10 di densità, prefissato per tutti gli elementi delle Terre rare.

La determinazione di un elemento X in un campione contenente il Renio come standard interno, può essere basata sulla linea di uno

---

<sup>(9)</sup> L'unità di esposizione è  $10^{-9}$  coulombs. Ognuno dei valori della successione è un indice convenzionale del numero di coulombs dal quale è complessivamente raggiunta la lastra fotografica durante la corrispondente esposizione.

<sup>(10)</sup> Microdensitometro registratore Joyce a doppio raggio.

qualsiasi dei suoi isotopi  $X_i$  e su quella di uno dei due isotopi del Renio  $Re_i$  ( $^{185}Re$ ,  $^{187}Re$ ). Per il calcolo si fa uso della nota formula

$$C_X = C_{Re} \frac{E_{Re_i}}{E_{X_i}} \cdot \frac{A_{Re_i}}{A_{X_i}} \cdot \frac{1}{R}$$

dove: A sono le abbondanze isotopiche tabulari, C le concentrazioni, E le esposizioni riferite alla densità prefissata ed R la costante di sensibilità relativa.

I valori ottenuti per la « quarzodiorite del Fustiarbu » sono già stati indicati in tabella III colonna 1. Essi rappresentano la media dei valori calcolati per singoli isotopi. Nella tabella VI sono raccolte le indicazioni relative agli isotopi utilizzati, ai valori a mezzo di ciascuno di essi calcolati e le deviazioni massime percentuali rispetto alla media. Tali deviazioni non rappresentano tuttavia l'errore analitico; per poter discutere di questo è necessario premettere alcune notizie sui valori della costante di sensibilità.

e) COSTANTE DI SENSITIVITÀ. - NICHOLLS (1964) ha determinato sperimentalmente le costanti di sensibilità relativa degli elementi delle Terre rare insieme a quelle di un'altra trentina di elementi. Tra le costanti degli elementi delle Terre rare è compresa quella dell'Ittrio mentre quella del Samario non risulta tra quelle a mia conoscenza. Nel lavoro è descritto il metodo seguito per le determinazioni. L'Autore ha prodotto una serie di elettrodi operando in modo del tutto analogo a quanto precedentemente esposto in merito alla preparazione degli elettrodi per l'analisi della « quarzodiorite del Fustiarbu ». Alla roccia ha però sostituito campioni artificiali contenenti tracce note dell'ordine di 10 ppm di gruppi di elementi variabili di volta in volta. La miscela base-standard differisce solo perchè il Renio è stato introdotto allo stato di metallo anzichè di perrenato potassico.

Poichè anche le condizioni strumentali utilizzate per le determinazioni delle costanti di sensibilità relativa sono le stesse adottate per l'analisi della roccia, i valori ricavati dall'equazione sopra citata, facendo incognita R, sono utilizzabili per l'analisi delle rocce silicatiche. E' però necessario tenere presente che se il Renio viene introdotto sotto forma di perrenato potassico i valori utili di R, secondo alcune misure preliminari, stanno alle precedenti nel rapporto di 1:10.

TABELLA VI

Valori delle abbondanze ottenuti da singole linee isotopiche  
per ogni elemento delle T. R.

Isotopo utilizzato	Standard interno		Media	Massimo scostamento percentuale dalla media
	<sup>185</sup> Re	<sup>187</sup> Re		
<sup>89</sup> Y	10,649	10,450	10,550	0,95%
<sup>139</sup> La	15,623	15,330	15,477	0,95%
<sup>140</sup> Ce	20,855	20,465	20,660	0,94%
<sup>141</sup> Pr	2,871	2,817	2,844	0,95%
<sup>143</sup> Nd	8,021	7,869		
<sup>145</sup> Nd	8,244	8,090	8,053	2,37%
<sup>146</sup> Nd	8,125	7,971		
<sup>147</sup> Sm (*)	4,666	4,578		
<sup>149</sup> Sm (*)	4,436	4,350	4,514	3,63%
<sup>150</sup> Sm (*)	4,570	4,484		
<sup>151</sup> Eu	0,383	0,376	0,376	1,86%
<sup>152</sup> Eu	0,376	0,369		
<sup>152</sup> Gd	3,565	3,497		
<sup>156</sup> Gd	3,394	3,330	3,527	5,95%
<sup>157</sup> Gd	3,737	3,666		
<sup>158</sup> Gd	3,546	3,479		
<sup>160</sup> Tb	0,360	0,354	0,357	0,83%
<sup>161</sup> Dy	2,091	2,050		
<sup>162</sup> Dy	2,342	2,297		
<sup>163</sup> Dy	2,239	2,197	2,234	8,24%
<sup>164</sup> Dy	2,307	2,352		
<sup>165</sup> Ho	0,353	0,347	0,350	0,86%
<sup>166</sup> Er	0,813	0,798		
<sup>167</sup> Er	0,735	0,721	0,774	6,85%
<sup>168</sup> Er	0,797	0,782		
<sup>169</sup> Tm	0,099	0,097	0,098	1,02%
<sup>171</sup> Yb	0,154	0,151		
<sup>172</sup> Yb	0,156	0,153		
<sup>173</sup> Yb	0,171	0,168	0,162	7,41%
<sup>174</sup> Yb	0,173	0,170		
<sup>175</sup> Lu	0,070	0,069	0,070	1,40%

(\*) I valori che figurano in tabella per il Samario sono quelli del prodotto  $C_{Sm} \cdot R_{Sm}$  (vedi testo).

I valori che ho utilizzato per il calcolo delle abbondanze degli elementi delle Terre rare nella « quarzodiorite del Fustiartbu » sono appunto uguali alla decima parte di quelli di NICHOLLS (1966) relativi al Renio introdotto allo stato di metallo.

Per tale ragione i valori di R, impiegati nel calcolo, sono affetti da errori che possono orientativamente ammontare anche al 20-25%.

d) **ERRORE ANALITICO.** - In una analisi spettrografica di massa di una roccia silicatica, eseguita col procedimento di NICHOLLS, tre gruppi di contributi concorrono all'errore di cui è affetto il risultato. Ogni gruppo si riferisce ad una od a più operazioni analitiche.

E' ovvio che i migliori risultati analitici sono quelli conseguiti mediante i valori ottenuti dalla replicazione dei singoli dosamenti in esperienze del tutto indipendenti. Applicando i noti metodi di calcolo statistico ai valori replicati e disponendo di un sufficiente numero di informazioni si possono allora ottenere indicazioni sulla esattezza e fedeltà dei risultati.

Nelle determinazioni degli elementi delle Terre rare nella « quarzodiorite del Fustiartbu » non mi è stato però possibile replicare le misure. Tuttavia, sia pure in linea orientativa, l'errore dei risultati analitici è ugualmente valutabile analizzando i tre gruppi di contributi che ad esso apportano le singole operazioni analitiche.

Un primo contributo è dovuto alle operazioni di miscelazione del campione con lo standard interno e con la grafite. Questa operazione, come già scritto, è stata condotta con la tecnica delle fusioni ripetute, cioè con la tecnica che secondo NICHOLLS (1964) è atta a produrre la migliore omogeneità rispetto alle comuni tecniche di mescolazione. Il valore di tale contributo può essere conosciuto replicando i dosamenti ed in genere non supera il 10%.

Il valore del contributo apportato all'errore analitico da un secondo gruppo di operazioni (strumentali, di misura delle densità, di diagrammazione, ecc.) può essere conosciuto pur eseguendo una sola analisi. Poichè la determinazione della abbondanza di un elemento X chiama in causa la linea di uno solo dei suoi isotopi e quella di uno dei due isotopi del Renio, da una sola lastra fotografica è possibile ottenere  $2.n$  valori della concentrazione, quando  $n$  sia il numero di linee isotopiche dell'elemento non affette da interferenze.

Per gli elementi delle Terre rare dosati nella « quarzodiorite del

Fustiarbu » tali valori sono raccolti nella tabella VI. Per ogni elemento la deviazione percentuale massima rispetto alla media rappresenta il massimo contributo all'errore analitico causato da errori nelle operazioni di lettura delle densità delle linee, di diagrammazione, di calcolo ed, entro larghi limiti, anche da quelli relativi alle operazioni strumentali. Rispetto a queste ultime infatti, per quanto le diverse determinazioni riferentisi ad uno stesso elemento siano da considerarsi interdipendenti, non ci si può esimere dal tenere presente che i singoli errori strumentali (almeno quelli più significativi) competono a singole esposizioni e pertanto:

1) interessano gli isotopi di diverse abbondanze in punti diversamente significativi della curva densità-logaritmo dell'esposizione;

2) l'adozione della proposta di NICHOLLS (1964) per la utilizzazione di una serie, la più ristretta possibile, di esposizioni e la diagrammazione dei valori di densità e di esposizione relativi sia ai singoli isotopi dell'elemento che dello standard, hanno implicitamente come effetto quello di compensare i più grossi errori dovuti alle operazioni strumentali.

Come si rileva dalla tabella VI tali errori non superano mai il 9%.

Il terzo contributo all'errore analitico è indotto dal valore della costante di sensitività relativa in quanto anch'esso affetto da errore. Già ho scritto che, ho utilizzate le costanti di sensitività relative al Renio, introdotto allo stato metallico, mentre l'analisi, è stata realizzata utilizzando come standard interno il Renio, introdotto allo stato di perrenato potassico. Pur avendo ridotto ad un decimo le costanti R, secondo le indicazioni di esperienze preliminari, il contributo all'errore è certo alquanto elevato e può anche ammontare ad un 20-25%.

Tale ultimo contributo è pertanto il più elevato rispetto ai precedenti e lo si può orientativamente considerare quindi come il più significativo.

La discussione dell'errore qui sopra condotta, non vuole essere una analisi che qualitativa e non può quindi trarre che conclusioni orientative. Tali conclusioni sembra a chi scrive che, con riferimento alla maggior parte degli elementi delle Terre rare possano essere convalidate autorevolmente su basi geochimiche dalla continuità dei diagrammi dei rapporti tra le abbondanze determinate e quelle relative alle condriti ed ai sedimenti.

*La costante di sensitività relativa del Samario.*

Tra le costanti di sensitività relativa degli elementi delle Terre rare determinati da NICHOLLS (1966) rispetto al Renio introdotto allo stato metallico, non mi risulta che vi sia quella del Samario.

Dai valori delle esposizioni corrispondenti alla densità 10 per ognuno degli isotopi  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Sm}$  non mi è stato quindi possibile calcolare il valore di abbondanza per l'elemento, ma solo il prodotto di questo per la costante incognita ( $C_{\text{Sm}} \cdot R_{\text{Sm}}$ ). Per questa ragione nei diagrammi di fig. 6-a ed 8-a i rapporti relativi al Samario sono rappresentati da segni particolari, che stanno ad indicare che i corrispondenti valori sono stati interpolati dopo che i diagrammi stessi erano stati tracciati basandosi sui valori delle abbondanze determinate per gli altri elementi.

Tali valori interpolati hanno permesso, procedendo a ritroso di calcolare la costante non nota che risulta  $R_{\text{Sm}} = 1,63$ .

CORYELL e coll. (1963) rilevano che tra le possibilità offerte dal procedimento di studio da loro proposto figura anche quella di determinare a suo mezzo le abbondanze di quegli elementi delle Terre rare che non sono stati dosati. Il calcolo di  $R_{\text{Sm}}$  per via geochimica rappresenta un'ulteriore applicazione di tale possibilità.

*Istituto di Giacimenti Minerari del Politecnico di Torino. Settembre 1966.*

BIBLIOGRAFIA

- AHRENS L. H. (1952) - *The use of ionization potentials - Ionic radii of the elements.* Geochim. Cosmochim. Acta 2, 155.
- ALEKSIEV E. (1962) - *Metodo roentgenspettrografico per la determinazione delle Terre rare.* Izv. geol. Inst. Bulgar Akad. 10, 5.
- BALASHOV Y. A., RONOV A. B., MIGDISON A. A. e TURANSKAYA N. V. (1964) - *The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation.* Geochemistry International, 951.
- BALASHOV Y. A. e TURANSKAYA N. V. (1960) - *Regolarità nella distribuzione degli elementi delle Terre rare in rocce del complesso differenziato del massiccio alcalino di Lovozero in relazione con alcuni problemi della genesi di questo complesso.* Geokhimiya 8, 701.
- BALASHOV Y. A. e TURANSKAYA N. V. (1962) - *Rare-earth elements in peridotides of the polar Urals.* Geochemistry USSR English Transl. 433.
- BORODIN L. S. (1962) - Tr. IMGRE 9, 94.

- BROWN R. e WOLSTENHOLME W. A. (1963) - *Analysis of insulating powders by spark source mass spectrometry*. 11th Annual A.S.T.M. E-14 Meeting on Mass Spectrometry, pag. 421.
- BURBIDGE E. M., BURBIDGE G. R., FOWLER W. A. e HOYLE F. (1957) - *Synthesis of the elements in stars*. *Revs. Modern Phys.*, 29, 547.
- BURRI C. e NIGGLI P. (1945) - *Die jungen Eruptivgesteine des Mediterranen Orogens I*. *Pubb. Fond. «Vulkaninstitut Immanuel Friedlaender» Zurigo*.
- CHARRIER G. e ZUCCHETTI S. - *Note illustrative della Carta Geologica d'Italia: Foglio 207 - Nuoro* (in corso di pubblicazione).
- CHASE J. W., WINCHESTER J. W. e CORYELL C. D. (1963) - *Lanthanum, Europium and Dysprosium distributions in igneous rocks and minerals*. *J. Geophys. Res.*, 68, 567.
- CORYELL C. D., CHASE J. W. e WINCHESTER J. W. (1963) - *A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns*. *J. Geophys. Res.*, 68, 559.
- CRAIG R. D., ERROCK G. A. e WALDRON J. D. (1959) - *Determination of impurities in solids by spark source mass spectrometry*. *Advances in Mass Spectrometry*, vol. I, Pergamon Press, London, pag. 136.
- FLEISCHER M. (1965) - *Some aspects of the geochemistry of Yttrium and the lanthanides*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 755.
- FREY F. A. e HASKIN L. (1964) - *Rare-earths in Oceanic Basalts*. *J. Geophys. Res.*, 69, 775.
- GAVRILOVA L. K. e TURANSKAYA N. V. (1958) - *Distribution of rare earths in rock-forming and accessory minerals of certain granites*. *Geochemistry USSR English Transl.*, 163.
- GOLDBERG E. D. e KOIDE M. (1963) - *Rare-earth distributions in the marine environment*. *J. Geophys. Res.*, 68, 4209.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1954) - *Geochemistry*. Oxford, University Press.
- GOLDSCHMIDT V. M. e THOMASSEN L. (1924) - *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. III Röntgenspektrographische Untersuchungen über die Verteilung der seltenen Erdmetalle in Mineralien*. *Norsk. Vidensk. Akad., Skr., Mat. nat. Klasse*, 5, 1.
- GRAF D. L. (1960) - *Geochemistry of carbonate sediments and sedimentary carbonate rocks. Part. III. Minor element distribution*. *Illinois Geol. Surv. Cir.* 301, 1.
- HASKIN L. e GEHL M. A. (1962) - *The rare-earth distribution in sediments*. *J. Geophys. Res.*, 67, 2537.
- HASKIN L. e GEHL M. A. (1963) - *The rare-earth contents of standard rocks G-1 and W-1 and their comparison with other rare-earth distribution patterns*. *J. Geophys. Res.*, 68, 2037.
- MATTEUCCI E. (1965) - *La spettrometria di massa nella ricerca tecnica e scientifica applicata a problemi geomincrari*. *Atti e Rass. Tec. Soc. Ing. Arch. Torino, Nuova serie*, 19, 636.

- MATTEUCCI E. (1967) - *La determinazione degli elementi in traccia in minerali e rocce per via spettrografica di massa*. Boll. Ass. Min. Sub. (in corso di pubblicazione).
- MATTEUCCI E. (1966) - *Tenori e distribuzioni degli elementi del gruppo delle Terre rare nella scheelite di Traversella*. Atti Simp. Intern. Giac. Min. Alpi (in corso di pubblicazione).
- MATTEUCCI E. e ZUCCHETTI S. (1965) - *Studio del sistema di filoni di tormalinite di Busachi (Sardegna centrale)*. Boll. Ass. Min. Sub., 2, 381.
- MELIKSETYAN B. M. (1963) - *The geochemistry of yttrium and the rare-earths in granitic rocks of the Megrinsk pluton*. Izv. Akad. Nauk Armyan SSR. Geol. Nauk, 16, 45.
- MINAMI E. (1935) - *Gehalte an seltenen Erden in europäischen und japanischen Tonschiefern*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. IV, 1, 155.
- NEGRETTI G. C. (1966) - *Ricerche petrografiche sul complesso granitoide del settore di Busachi (Sardegna centrale)*. Boll. Serv. Geol. d'It. 87, 145.
- NICHOLLS G. D. (1964) - *Ricerca delle condizioni di lavoro optimum per ottenere precisione ed accuratezza dei risultati analitici con l'M.S.7*. Meeting A.E.I., Manchester.
- NICHOLLS G. D. (1966) - *Comunicazione personale*.
- NODDACK I. (1935) - *Die Häufigkeiten der seltenen Erden in Meteoriten*. Z. anorg. allgem. Chem., 225, 337.
- SAHAMA T. G. (1945) - *Spurenelemente der Gesteine im südlichen Finnisch-Lappland*. Bull. Comm. Geol. Finlande, 135, 1.
- SAHAMA T. G. e VÄHÄTALO V. (1941) - *X-ray spectrographic study of the rare-earths in some Finnish eruptive rocks and minerals*. Bull. Comm. Geol. Finlande, 126, 50.
- SCHMITT R. A. (1962) - *Abundances of the fourteen rare-earth elements plus Scandium, Yttrium, Cadmium and Zirconium in meteorites*. General Atomic Report G.A.-3687 November 30.
- SCHMITT R. A., MOSEN A. W., SUFFREDINI C. S., LASCH J. E., SHARP R. A. e OLEHY D. A. (1960) - *Abundances of the rare-earth elements, lanthanum through lutetium, in chondritic meteorites*. Nature, 186, 863.
- SCHMITT R. A., SMITH R. H. (1961) - *A program of research for the determination of rare-earth abundances in meteorites*. General Atomic Rept G.A.-2782 (rev.).
- SCHMITT R. A. e SMITH R. H. (1962) - *A program for the determination of rare-earth elemental abundances in meteorites*. General Atomic Report G.A.-3411 August 28.
- SCHMITT R. A., SMITH R. H., LASCH J. E., MOSEN A. W., OLEHY D. A. e VASILEVSKIS J. (1963) - *Abundances of the fourteen rare-earth elements, scandium and yttrium in meteoritic and terrestrial matter*. Geochim. Cosmochim. Acta, 27, 577.
- SCHMITT R. A., SMITH R. H. e OLEHY D. A. (1964) - *Rare-earth, yttrium and scandium abundances in meteoritic and terrestrial matter - II*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 67.

- SEMENOV E. I., KHOLODOV K. N. e BARINSKII R. L. (1962) - *Rare-earths in phosphorites*. Geochemistry USSR English Transl. 501.
- SUESS H. E. e UREY H. C. (1956) - *Abundances of the elements*. Revs. Modern Phys., 28, 53.
- TAYLOR S. R. (1962) - *Meteoritic and terrestrial rare-earth abundance patterns*. Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 81.
- TAYLOR S. R. (1964) - *Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table*. Geochim. Cosmochim. Acta, 28, 1273.
- TAYLOR S. R. (1965) - *Geochemical analysis by spark source mass spectrography*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 1243.
- TOWELL D. G., VOLFOVSKY R. e WINCHESTER J. W. (1965) - *Rare-earth abundances in the standard granite G-1 and standard diabase W-1*. Geochim. Cosmochim. Acta, 29, 569.
- VARDABASSO S. (1949) - Carta geologica della Sardegna in scala 1:750.000.
- WILDEMAN T. R. e HASKIN L. (1965) - *Rare-earth elements in Ocean sediments*. J. Geophys. Res., 70, 2905.
- ZUCCHETTI S. (1965) - *Segnalazione di un sistema di filoni di tormalinite nei dintorni di Busachi (Cagliari)*. Rend. Soc. Min. Sarda, 70 (6), 14.