

L. LORETO, G. GRAZIANI, O. GRUBESSI

L'ANALISI DTA-ETA
APPLICATA ALLO STUDIO DEI MINERALI RADIOATTIVI:
« FUGA » DI RADON IN UNA URANINITE DI FREIBERG
(SASSONIA) (*)

RIASSUNTO. — Presso l'Istituto di Mineralogia e Petrografia dell'Università di Roma è stata realizzata una linea strumentale che consente la rivelazione delle emanazioni radioattive, in particolare del radon, che possono svilupparsi nel corso del riscaldamento di minerali radioattivi. La linea, che riprende con sostanziali modifiche una idea di Balek si compone, fondamentalmente, di una apparecchiatura micro-termodifferenziale, di una camera di rivelazione per particelle α e di un analizzatore multicanale. La rivelazione dell'uscita dei gas radioattivi al variare della temperatura, viene effettuata simultaneamente all'analisi termodifferenziale del campione esaminato. Al termine dell'esperienza si dispone di due registrazioni ottenute contemporaneamente: una curva DTA ed un diagramma, memorizzato nell'analizzatore multicanale, che denuncia l'andamento delle perdite di emanazioni avvenute durante il riscaldamento.

Nell'ambito di un più vasto programma di ricerca concernente vari minerali radioattivi, si è svolta una indagine preliminare sul comportamento di una uraninite proveniente da Freiberg (Sassonia). Dalla letteratura si rileva che ad uraniniti di diversa natura, origine e provenienza, vengono attribuite, nelle normali condizioni ambientali, perdite percentuali di radon fino al 16%. Il campione in studio mostra durante l'analisi DTA-ETA, effettuata in corrente di argon, una cospicua e rapida perdita di radon che inizia a 700°C. A questa temperatura la curva DTA manifesta una larga « gobba » di carattere esotermico. Diffratogrammi eseguiti su polveri sia trattate termicamente che non trattate, hanno posto in evidenza uno spettro di diffrazione caratterizzato, nelle polveri non trattate, da effetti piuttosto larghi e diffusi, che divengono sempre più intensi e definiti per i campioni termicamente trattati. Tale comportamento, congiunto alla osservazione della fuga di radon parallela all'effetto esotermico, consente di rilevare un generale assestamento strutturale nel campione esaminato.

L'esame microscopico e l'analisi al SEM rivelano che il campione risulta interessato da una fitta rete di fessurazioni sia radiali che concentriche.

(*) Lavoro eseguito con il contributo finanziario del C.N.R.; contributo di ricerca N° « CTB 115.5275/208836 ».

SUMMARY. — A strummental line, which allows to detect radioactive emanation developed during heating of radioactive minerals, has been devised at the laboratory of thermal analysis of the Mineralogical and Petrological Institute of the Rome University.

This assemblage is similar to the strummental line planed by Balek, and is formed by a micro-differential apparatus, a detecting chamber for α particles and a multichannel analyser. Thermodifferential analysis (DTA) and emanation thermal analysis (ETA) are simultaneously carried out from the same sample. In this manner are available a DTA graph and a diagram of the α activity stored.

A sample of uraninite from Freiberg (Saxony) has been examined because it is known that uraninites of different origin and provenience may show radon losses from 0.016% to 16%, at room temperature. DTA and ETA analysis show, in argon current and at the same temperature (700°C), a large exothermic peak and a loss of radon respectively. Recorded X ray powder patterns are characterized by a large and diffuse effects which become intense and definite for heated powders.

It is possible to suppose a general arrangement of the uraninite structure because the radon is probably of reticular origin and the DTA peak is due to a transformation disorder \rightarrow order.

Introduzione.

Le osservazioni sulla diffusione dei gas nei solidi presentano, in campo mineralogico, un particolare interesse per lo studio delle possibili relazioni fra la capacità mostrata dai minerali nel trattenere un gas e il tipo di assetti strutturali che in essi si realizzano.

Recentemente Balek (1971) ha riproposto di esaminare la fuoriuscita di gas radioattivi da campioni opportunamente « marcati » quando vengano contemporaneamente sottoposti ad analisi termodifferenziale. La « marcatura » si effettua per precipitazione della sostanza da esaminare da soluzioni contenenti i radio-isotopi progenitori di una o più emanazioni. A tale metodo è stato dato il nome di « Emanation Thermal Analysis », abbreviato in ETA. In esperienze combinate DTA-ETA si possono ottenere perciò simultaneamente due registrazioni che, al variare della temperatura, mostrano sia l'andamento delle possibili trasformazioni di fase del campione, sia le modalità con cui si manifesta l'eventuale rilascio all'esterno dell'emanazione radioattiva che vi si trova inglobata.

Nel presente lavoro si suggerisce di ricorrere a questo metodo nello studio di minerali radioattivi contenenti radioisotopi progenitori di

emanazioni. Si è infatti in condizioni migliori di osservazione rispetto a quelle che si hanno con le tecniche di coprecipitazione, anche perchè in queste ultime la marcatura, spesso, si arresta solo agli strati superficiali delle sostanze.

La presente nota ha lo scopo di riferire sui risultati preliminari ottenuti da un campione di uraninite. La linea strumentale adottata è stata interamente realizzata nei laboratori dell'Istituto di Mineralogia dell'Università di Roma e presenta marcate differenze da quella proposta dal Balek.

Il campione esaminato.

Il campione esaminato è stato gentilmente messo a disposizione del Museo di Mineralogia dell'Università di Roma ed è registrato con

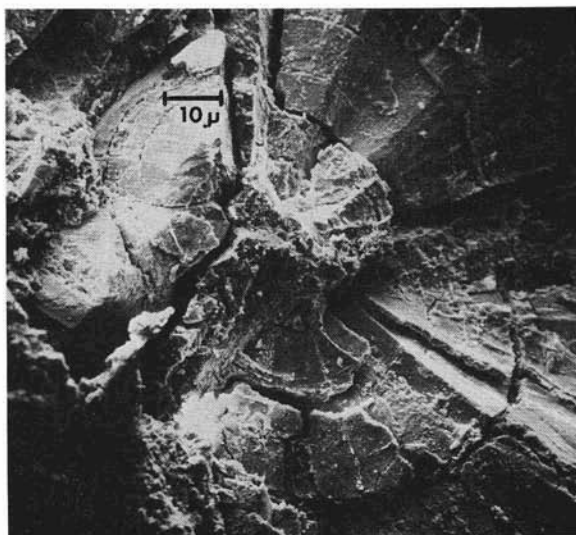


Fig. 1. — Nodulo di pechblenda interessato da una fitta rete di fessurazioni sia radiali che concentriche. (Microscopio elettronico a scansione Geoscan Mark II).

il numero 19959. La descrizione allegata lo classifica come « Uraninite mammellonare testacea » proveniente da Freiberg (Sassonia) dove, come è noto, si rinviene in vene intersecanti materiale sedimentario giacente sopra un plutone granitico. Il campione, in realtà, presenta l'aspetto peculiare delle pechblende poichè appare costituito dal rag-

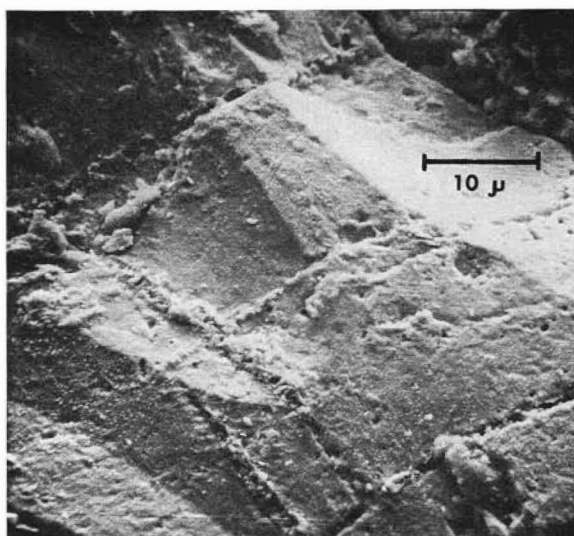


Fig. 1a. — Particolare ingrandito della foto precedente. Molto evidenti gli strati concentrici intercalati da efflorescenze.

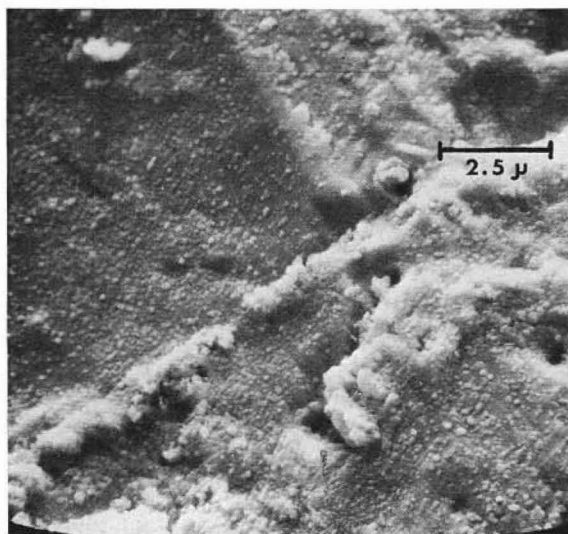


Fig. 1b. — Particolare ingrandito della foto precedente. Notare la superficie tra uno strato e l'altro ricoperta da una fitta patina. (Vedi foto seguenti)

gruppamento di sferuliti di piccole dimensioni (1-2 mm) con struttura a strati concentrici separabili con relativa facilità. Esso denuncia uno stato di avanzato disfacimento che si traduce in un sistema di profonde ed irregolari crepe di grandi e piccole dimensioni.

Al fine di caratterizzarne la morfologia si è ritenuto opportuno eseguirne uno studio delle superfici mediante microscopia elettronica ⁽¹⁾.

Nelle figg. 1, 1a, 1b risulta ben visibile la tessitura nodulare sferulitica a struttura concentrica con evidenti fessurazioni radiali che richiamano aspetti assai simili a quelli suggeriti da Frondel (1958). Nella fig. 2 si possono notare gli strati concentrici intervallati da sottili fessure riempite da un materiale biancastro che copre a chiazze varie zone della superficie.

Particolari ingranditi, fig. 2a e 2b, mettono in evidenza come esso sia costituito da minuti cristalli aciculari.

Per quanto concerne gli scopi del presente lavoro si può osservare che campioni di uraninite di varia origine, morfologia e provenienza possono presentare perdite di radon che vanno dallo 0,064% al 16%. In particolare le maggiori perdite si verificherebbero nelle pechblende, v. Giletti e Kulp (1955).

Descrizione dell'apparecchiatura.

La linea strumentale realizzata è illustrata nello schema-blocchi riportato in fig. 3. Essa risulta fondamentalmente costituita da un complesso per l'analisi micro-termodifferenziale ⁽²⁾ ad alta sensibilità, da una camera di rivelazione per particelle α e da un analizzatore multicanale, Laben Correlatron 4096.

Nella testa termica viene fatto fluire un gas al duplice scopo di condizionarne l'ambiente di trasformazione e di trasportare nella camera di rivelazione le eventuali emanazioni che fuoriescono dal campione nel corso del suo riscaldamento. In fig. 4 è riprodotto in dettaglio il rivelatore di radiazioni α . Si tratta, in sintesi, di una camera con geometria prossima a 4π , che permette una circolazione di gas nel suo interno, costruita a pareti metalliche antispeculari. Essa viene chiusa alle estremità da due dischi in perspex sulle cui superfici interne è stato fatto depositare un sottilissimo strato di solfuro di zinco

⁽¹⁾ Ringraziamo il prof. R. Funiciello, dell'Istituto di Geologia dell'Università di Roma per la cortese ospitalità.

⁽²⁾ Tipo BDL.

attivato al tallio con funzioni di scintillatore. Sulle superfici esterne sono invece collocate le « teste » di due fotomoltiplicatori ⁽³⁾, il cui

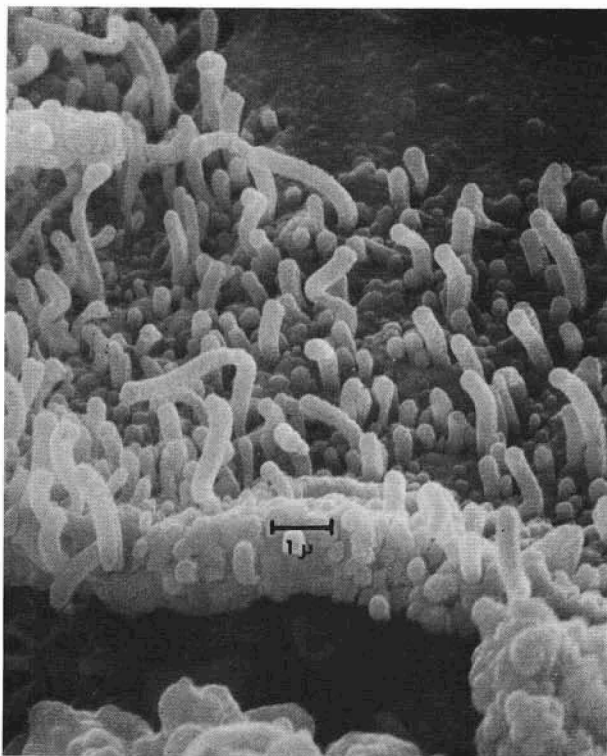


Fig. 2. — Particolare ingrandito della patina. Come si vede è costituita da globuli e cristalli acieulari. Un'analisi qualitativa ha rivelato presenza di U, Pb, Ca. (Microsonda Jeol JXA-50A).

fotocatodo viene eccitato dalla serie di scintillazioni attivate dalle particelle α che colpiscono lo strato di solfuro di zinco. Il tutto è racchiuso in una custodia metallica a tenuta di luce ⁽⁴⁾.

⁽³⁾ Tipo Philips 54 AVP.

⁽⁴⁾ Ringraziamo il personale della Divisione Sanitaria del CNEN, Casaccia, per i validi suggerimenti ed il sig. R. Giacarelli per l'assistenza fornitaci.

I segnali in uscita dei due fotomoltiplicatori vengono riuniti in un segnale unico il quale, amplificato e discriminato, si immette nel-

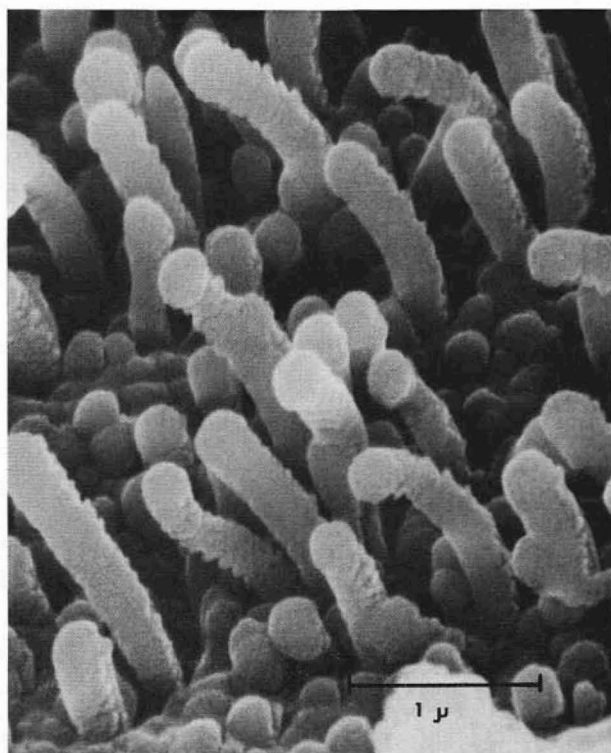


Fig. 2a. — Cristalli aciculari.

l'analizzatore multicanale operante in condizioni di « multiscaler ». Gli impulsi, contati per un intervallo di tempo prefissato, vengono memorizzati in una data posizione di memoria (canale); successivamente il conteggio riprende per un identico intervallo di tempo interessando i canali immediatamente seguenti e così via ⁽⁵⁾.

Al termine delle esperienze l'andamento dei valori memorizzati

⁽⁵⁾ In queste operazioni il ciclo di memoria è di ca 14 microsecondi.

viene visualizzato sullo schermo oscilloscopico dell'analizzatore multi-canale consentendo così di esaminare quale sia stata l'attività α dovuta al rilascio di emanazioni avvenuto durante il ciclo di riscaldamento del campione posto nella testa termica.

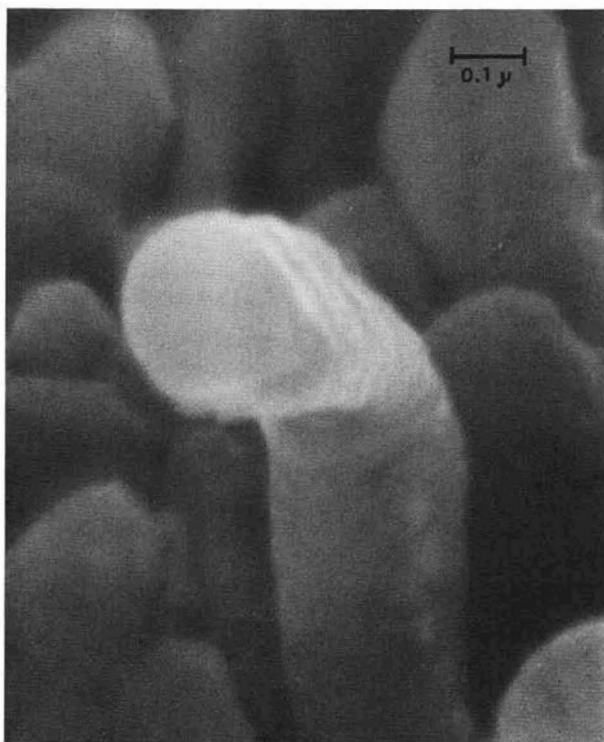
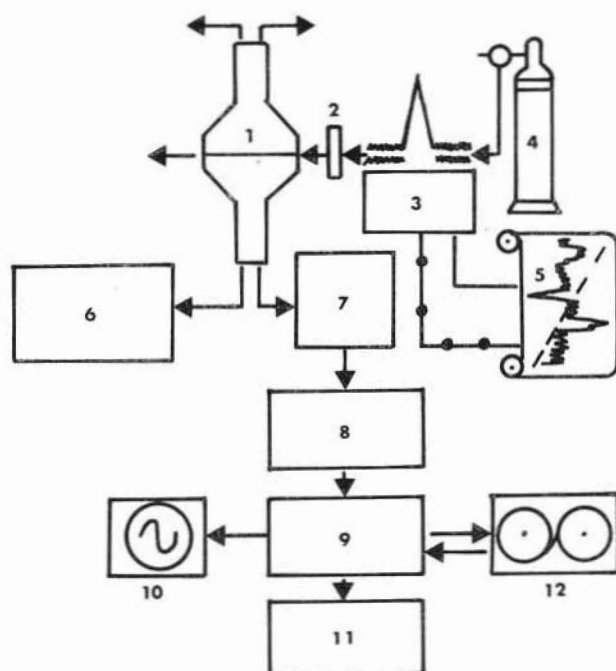


Fig. 2 b. — Particolare ingrandito di un cristallo aciculare. Si noti la struttura a strati sovrapposti dovuti probabilmente a stadi successivi di accrescimento.

Contemporaneamente su di un registratore grafico si ottiene la curva termodifferenziale.

Un particolare accorgimento permette di associare alla posizione di ciascun canale il corrispondente valore della temperatura esistente in quel momento nell'intorno della termocoppia differenziale.

I valori memorizzati possono essere registrati su di un nastro magnetico ed estratti su di una stampante.



LEGENDA

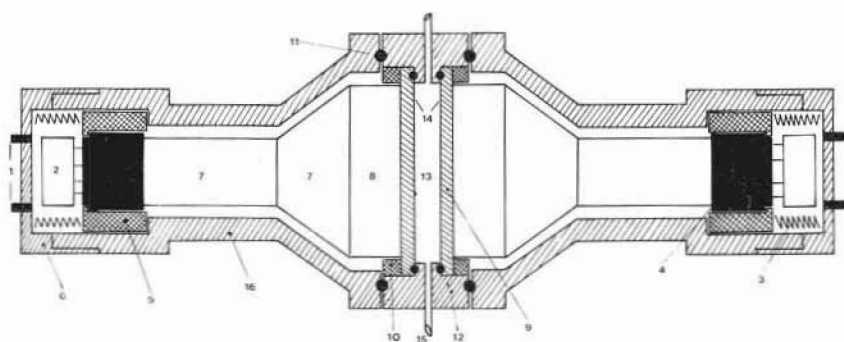
- | | |
|--------------------------------------------------------|------------------------------------|
| 1 Rivelatore per particelle α in flusso gassoso | 7 Amplificatore |
| 2 Filtro | 8 Discriminatore |
| 3 Apparecchio DTA | 9 Analizzatore multicanale |
| 4 Gas | 10 Schermo oscilloscopio |
| 5 Registratore dei segnali T e DTA | 11 Stampante |
| 6 Alta tensione | 12 Registratore a nastro magnetico |

Fig. 3. — Schema - blocchi della linea strumentale.

La misura così effettuata rispecchia una attività « totale » determinata dal contributo di tutti gli emettitori α giunti nella camera di scintillazione. Tramite una serie di filtri è possibile cautelarsi contro il trasporto di eventuali particelle in sospensione nel gas e fare in modo che gli emettitori α presenti siano solo del tipo delle emanazioni.

Condizioni e risultati sperimentali.

Per mezzo di una accurata separazione al microscopio binoculare sono stati ricavati alcuni frammenti di campione liberi da evi-



LEGENDA

- | | |
|---------------------------------------|----------------------------------------------|
| 1 Passacavi a tenuta di luce | 9 Flange in pespex |
| 2 Partitore | 10 Anelli di centraggio in PVC |
| 3 Molle ammortizzatrici | 11 O-rings |
| 4 Zoccolo del fototubo | 12 Camera di flusso a tenuta di vuoto |
| 5 Anello di ritenuta in PVC | 13 Camera di scintillazione |
| 6 Chiusura metallica a tenuta di luce | 14 Strato scintillatore di ZnS(T) |
| 7 Fototubo Philips 54 AVP | 15 Collegamenti per circolazione gas o vuoto |
| 8 Fotocatodo | 16 Custodia metallica a tenuta di luce |

Fig. 4. — Schema della camera di rivelazione per particelle α . Scala: 1:6

denti impurità ed alterazioni. Il materiale così selezionato, parte mantenuto integro e parte macinato, è stato destinato alla serie di esami, qui di seguito descritti.

A) Esami analitici.

Allo scopo di caratterizzare, almeno in via indicativa e limitatamente ad alcuni elementi, la composizione del campione si è fatto ricorso alla microsonda elettronica ed alla spettrometria γ . La prima ⁽⁶⁾

⁽⁶⁾ Microsonda Jeol JXA-50A. Condizioni sperimentali: accelerazione 25 KV; corrente $0,06 \mu$ A, diametro del fascio $\varnothing = 20 \mu$.

ha fornito le seguenti percentuali iniziali (non corrette per i fattori di fluorescenza, assorbimento, numero atomico, ecc.): $UO_2 \approx 63\%$; $PbO \approx 3\%$; $CaO \approx 3\%$; si è posta inoltre in evidenza la presenza del Si e dell'Y.

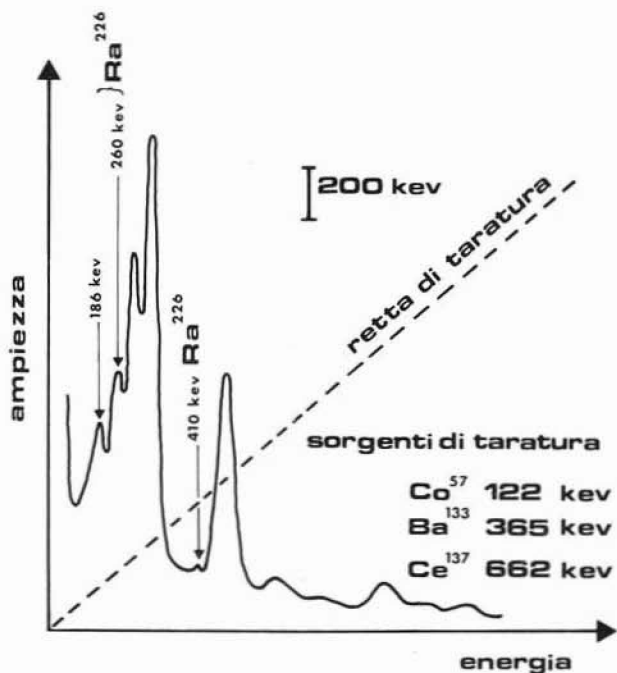


Fig. 5. — Spettro γ del campione di pechblenda esaminato. Sono presenti, alle basse energie, i picchi caratteristici del Ra^{226} .

Con la seconda si è evidenziato l'intervento del Ra^{226} . In fig. 5 è riportata una parte dello spettro gamma del campione, ottenuto alle basse energie.

I precedenti risultati testimoniano, dunque, l'esistenza nel campione di sorgenti di Rn^{222} .

Data la località di provenienza è plausibile ritenere che al campione sia attribuibile una età molto antica (⁷). Sarebbe allora possi-

(⁷) Prove di datazione sono attualmente in corso.

bile aggiungere, eventualmente, alle specie chimiche sopra citate quelle derivanti dal decadimento radioattivo della famiglia dell' U^{238} . In base a tali considerazioni, tenendo presenti le vicissitudini geologiche, il quadro strutturale e composizionale di un siffatto campione naturale appare in condizioni piuttosto dissimili da quelle che caratterizzano i prodotti sintetici.

B) Analisi DTA-ETA.

La polvere del campione è stata esaminata nelle seguenti condizioni sperimentali:

- sonda differenziale in Pt/Platinel II;
- calici porta-campioni in Pt con capacità di 6 microlitri;
- termocoppia di misurazione della temperatura: Pt/Pt-Rh 13%;
- velocità di salita della temperatura: $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$;
- standard di riferimento: polvere di uraninite calcinata e resa, in pratica, termicamente inerte nell'intervallo di temperatura $500-1000^{\circ}\text{C}$;
- amplificazione del segnale differenziale: ± 100 microvolts;
- tempo di conteggio all'analizzatore: 30 sec./canale.

I gas, argon od aria, aventi funzioni di trasportatori sono stati fatti riposare per oltre 30 giorni nelle bombole al fine di eliminare, per decadimento radioattivo, eventuali tracce di radon.

Prima e dopo ciascuna esperienza il circuito del gas e la camera di scintillazione sono stati sottoposti ad una serie di «lavaggi» tramite flussi gassosi, intercalati da evacuazioni. Tali operazioni si rendono necessarie al fine di eliminare possibili residui di radon prodottisi in cicli sperimentali precedenti. Prima di dare corso ad una nuova esperienza il sistema è stato lasciato a riposo fino a ridurre il livello del conteggio di fondo a valori trascurabili.

Il gas proveniente dalla testa termica è stato fatto fluire, prima di passare nella camera di scintillazione, attraverso una serie di filtri allo scopo di bloccare eventuali particolati in esso sospesi. I filtri stessi, in ogni caso, sono stati sottoposti a spettrometria γ denotando che, in realtà, l'influenza di particolati radioattivi poteva essere ritenuta del tutto trascurabile.

In caso di contaminazione delle superfici scintillatrici si è provveduto alla loro ricostituzione.

I dati sperimentali possono essere così compendati:

a) operando in corrente di argon fino a 1000°C si è ottenuta la curva DTA ed il corrispondente diagramma ETA riportati in fig. 6. La curva termodifferenziale presenta, con inizio a ~700°C, una « gobba » piuttosto larga di carattere esotermico alla quale corrisponde,

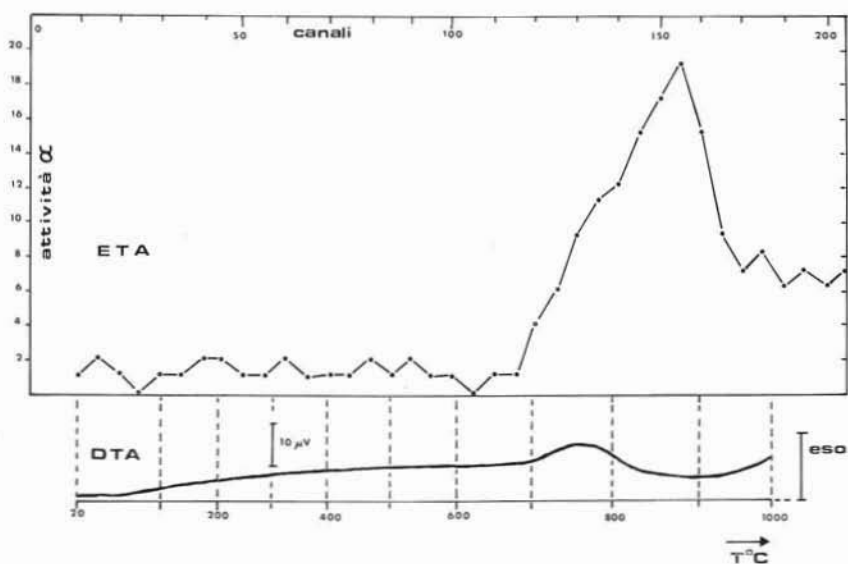


Fig. 6. — In basso: Curva DTA del campione di pechblenda in corrente di argon. In alto: Corrispondente diagramma ETA.

sulla curva ETA, la formazione di un picco che segnala un netto incremento dell'attività α nella camera di scintillazione, imputabile ad arrivo di radon. Per verificarne l'effettiva presenza sono stati sottoposti campioni di gas opportunamente prelevati a spettrometria α che ha posto in evidenza la presenza di radio A e radio C;

b) esperienze DTA-ETA sono state condotte anche in corrente di aria secca e depurata, fino ai 1000°C. La curva DTA mostra i prevedibili effetti dovuti a reazioni di ossidazione mentre il diagramma ETA risulta analogo a quello ottenuto operando in corrente di aria;

c) uno stesso campione, mantenuto costantemente nel contenitore della termocoppia differenziale, è stato riscaldato più volte in corrente di argon. La fig. 7 mostra gli andamenti dell'attività α segnalati dalla curva ETA quali appaiono direttamente sullo schermo oscil-

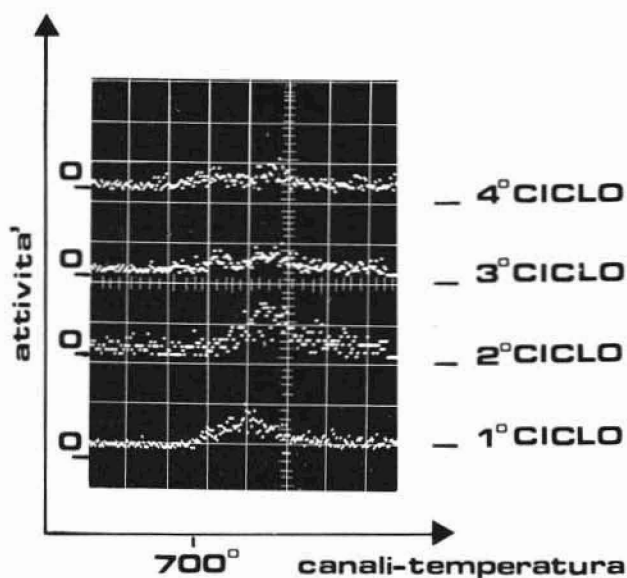


Fig. 7. — Emanogrammi relativi alla uscita del radon in successivi cicli di riscaldamento di uno stesso campione di pechblenda quali appaiono sullo schermo osciloscopico dell'analizzatore multicanale.

loscopico dell'analizzatore multicanale. Si nota dalla fig. 7 che in cicli successivi si hanno ulteriori perdite di radon in quantità sempre minori fino a fornire un « emanogramma piatto » non più differenziabile dal fondo generale.

C) Analisi diffrattometrica a raggi X.

Sono state esaminate polveri del campione non trattato e polveri preventivamente riscaldate a temperature diverse in ambiente di gas inerte ed ossidante. In fig. 8 e 9 sono riportati i profili diffratto-

metrici ottenuti e confrontati con quelli di un prodotto sintetico (UO_2).

Per il calcolo della costante reticolare a_0 del campione sono stati utilizzati i riflessi riportati nella tabella 1.

TABELLA 1.

(h k l)	d in Å				
	20°C	450°C	700°C	800°C	950°C
(1 1 1)	3,122	3,119	3,134	3,129	3,129
(2 0 0)	2,706	2,699	2,712	2,708	2,712
(2 2 0)	1,917	1,906	1,916	1,918	1,918
(3 1 1)	1,632	1,626	1,635	1,632	1,635
(2 2 2)	1,565	1,557	1,565	1,564	1,564
a_0 (Å)	5,42	5,39	5,42	5,42	5,42

I dati si riferiscono a cicli di riscaldamento eseguiti in atmosfera di gas inerte (Argon).

Per l' UO_2 artificiale si è ottenuto, a temperatura ambiente, un valore di $a_0 = 5,46$ Å.

Dopo il riscaldamento in aria a 1000°C la polvere del campione esaminato ha fornito uno spettro di diffrazione del tutto analogo a quello ricavato da un prodotto artificiale di formula U_3O_8 .

Dall'andamento dei diffrattogrammi riportati nelle figg. 8 e 9 è possibile notare che al salire della temperatura i riflessi tendono a restringersi ed a meglio evidenziarsi. La polvere del campione riscaldata a 1000°C in ambiente inerte, presenta un tipo di profilo analogo a quello fornito dalla UO_2 artificiale. Gli effetti che si indeboliscono fino a scomparire del tutto, sono stati attribuiti a PbO in fase rombica. Nelle polveri riscaldate in aria permangono alcuni riflessi forniti da UO_2 in fase cubica non completamente trasformati anche a 1000°C.

Fig. 8. — Profili di diffrazione di polveri del campione di pechblenda ottenuti a temperatura ambiente e dopo riscaldamento in argon a 450°C, 700°C, 800°C e 950°C, confrontati con lo spettro fornito da una UO₂ artificiale.

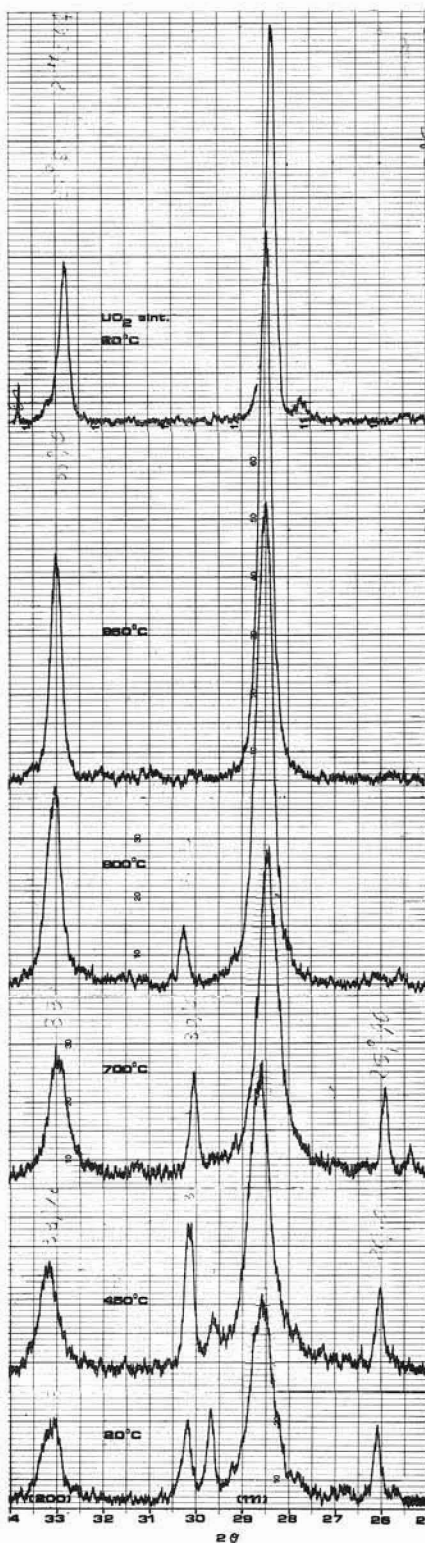
Condizioni sperimentali:

Diffratometro Philips PW 1220/00.

Contatore proporzionale, discriminazione manuale.

Tensione 40 KV, corrente 20 mA, $\lambda = \text{Cuk}_\alpha$.

Filtro Ni, scansione angolare 1/2 grad/min', velocità della carta 5 × 120 mm/h, costante di tempo 4", fondo scala 2 × 10² cps, intervallo angolare di scansione: $2\theta = 25^\circ$ e $2\theta = 34^\circ$.



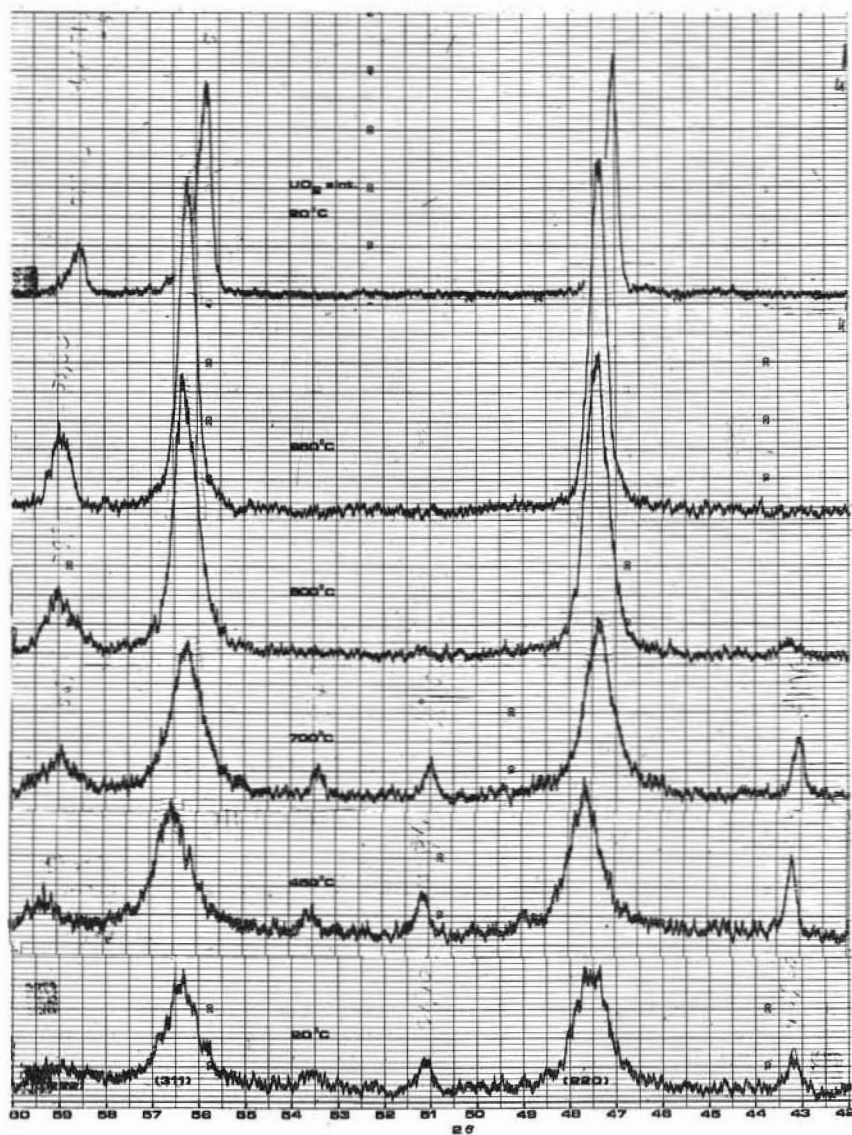


Fig. 9. — (Come Fig. 8). Intervallo angolare di scansione: $2\theta = 42^\circ$ e $2\theta = 60^\circ$.

Discussione dei risultati sperimentali.

Il dato caratteristico emerso dalle esperienze descritte appare essere la netta fuoriuscita di radon quando il campione è portato a 700°C. L'andamento della curva di attività α della fig. 6 risulta in buon accordo con la curva di diffusione del radon ricavato tramite spettrometria di massa da Cherdyntsev (1971). Come si può notare la perdita di radon non avviene progressivamente. Fino a 700°C la camera di scintillazione rivela soltanto un conteggio di fondo piuttosto uniforme imputabile a quella frazione di atomi di radon che verosimilmente ristagna nelle microfratture e fessurazioni del campione. D'altro canto l'elevata energia richiesta per rimuovere ulteriore radon fa supporre che quest'ultimo provenga da « serbatoi » che risiedono all'interno della struttura stessa.

Secondo Goldschmidt e Thomassen (1923) l' UO_2 possiede un gruppo spaziale $\text{Fm}3\text{m}$ ed una struttura tipo fluorite con gli atomi di uranio nelle posizioni a) 0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0; 1/2, 0, 1/2; 0, 1/2, 1/2 a molteplicità 4 e nelle posizioni c) 1/4, 1/4, 1/4; 3/4, 3/4, 3/4; + F.C. a molteplicità 8. Gli studi di Willis (1963 a, 1963 b, 1964) hanno mostrato che al di sopra della temperatura ambiente la distribuzione degli atomi di ossigeno, non può più essere descritta in termine di una struttura fluorite di tipo ideale. Interverrebbe, in realtà, un effetto di « rilassamento » dell'ossigeno che andrebbe ad occupare, con una situazione di disordine statistico posizioni f) a molteplicità 32. Ne risulta come conseguenza un insieme di siti vacanti nelle posizioni c) mentre anche gli interstizi di tipo 1/2, 1/2, 1/2 + F.C. non sarebbero tutti occupati. In condizioni di ossidazione risulta così favorita la formazione di soluzioni solide disordinate UO_{2+x} . Considerazioni così fatte si riferiscono a prodotti artificiali.

Nei prodotti naturali sono prevedibili complicazioni dovute a tutta una serie di fattori che coinvolgono, tra l'altro, lo stato di alterazione, la composizione chimica piuttosto variabile ed anche la storia geologica dei campioni stessi.

Come si ricava nella tab. 1 la costante reticolare a_0 del campione risulta pari a 5,42 Å. Broecker e Nuffield (1952), esaminando una serie di uraniniti di varia origine e provenienza, hanno rilevato che

il lato della cella muta in relazione al contenuto in ossigeno eccedente quello teorico previsto dalla formula UO_2 ; un valore di $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ denuncia un campione con uno stato di ossidazione avanzato. Gli AA. citati imputano, inoltre, la scarsa definizione dei profili di diffrazione osservata negli spettri a raggi X delle polveri di alcune pechblende, agli effetti dell'ossidazione stessa. Questa ultima infatti ridurrebbe non solo le dimensioni delle unità diffragenti ma provocherebbe anche distorsioni a livello reticolare. Tuttavia Frondel (1958) fa osservare che nel caso delle pechblende le piccole dimensioni delle particelle potrebbero essere il risultato di una cristallizzazione rapida a temperature relativamente basse, ovvero risultare da una formazione da gel o, anche, da una cristallizzazione diretta in uno stato già relativamente ossidato.

Da uno studio condotto da Berman (1957) il valore $a_0 = 5,42 \text{ \AA}$ risulta compreso tra quelli statisticamente rappresentativi delle pechblende idrotermali. Tale A. concluse inoltre che le uraninite pegmatitiche dovevano possedere presumibilmente ossigeni interstiziali più o meno disordinati; le pechblende sedimentarie erano da ritenersi almeno parzialmente ordinate mentre quelle idrotermali risultavano largamente disordinate. Determinante risulterebbe il ruolo svolto dalla composizione soprattutto per la presenza del torio e delle terre rare.

In base a quanto esposto il campione esaminato si caratterizza dunque come una pechblenda idrotermale piuttosto alterata con un grado di avanzata ossidazione. Località di provenienza ed aspetto morfologico ben si accordano con tale origine.

Quanto all'azione della radioattività, quest'ultimi AA. ritengono, per altro senza valutazioni energetiche, che essa non svolgerebbe un ruolo come causa primaria di stati di disordine. Occorre però ricordare che su argomentazioni di questo tipo i pareri appaiono essere piuttosto discordi. Ad esempio secondo le vedute di Pellas (1951, 1952) riprese da Orceel (1956) ed impostate su basi energetiche, nei minerali contenenti radioisotopi sia le particelle α che il corteo di ioni prodottisi per interazioni ed urti successivi avrebbero, in generale, energia sufficiente a condurre la struttura in una situazione di disordine. In particolare se le pechblende e l'uraninite non giungono ad una condizione di stato metamittico, ciò dipende, suggerisce il Pellas, dal fatto che in questi minerali i legami risultano essere pre-

valentemente di tipo ionico e la struttura notevolmente semplice. Su questa linea, d'altra parte, già si era posto il Godschmidt (1924) in una prima caratterizzazione dello stato metamittico mediante una serie di « regole » condizionanti.

Nei limiti dell'attuale ricerca una disamina approfondita dell'argomento su esposto non rientra nella possibilità della presente relazione. Tuttavia la fuoriuscita del radon, quando il campione raggiunge i 700°C, può trovare una sua giustificazione, almeno qualitativa, collocandola nel contesto di una situazione strutturale che presenta anomalie e particolarità per più di un aspetto.

Gli studi del Willis provano che la struttura dei prodotti artificiali di formula UO_2 resta stabile in ambiente neutro fino a 1100°C mantenendo sempre lo stesso gruppo spaziale; inoltre dimostrano che agli ossigeni spetta una elevata capacità di allontanamento dalle loro posizioni strettamente strutturali. In natura, come si è accennato, tale capacità appare largamente utilizzata.

In un campione naturale occorre ancora rilevare che sembra fisicamente poco accettabile, sulla scala dei tempi geologici, un effetto irrilevante della radioattività. A quest'ultima si accompagna, fra l'altro, la formazione di specie atomiche diverse da quelle presenti originariamente nella struttura. In posizioni equivalenti tra quelle spettanti all'uranio, è possibile trovare, successivamente la serie degli elementi che provengono dal decadimento radioattivo dell' U^{238} i quali, oltre tutto, presentano raggi ionici variamente diversi. In particolare la formazione del radon rappresenta un momento in cui gli atomi di ossigeno prossimi ad esso non risentono più, da questo lato, azioni di legame.

Quanto al prodotto finale, rappresentato dal piombo, Berman (1957) suggerisce, ad esempio, che nell'uraninite intervenga un mosaico di cristalliti di PbO (rombico) con interconcrescimenti isorientati in modo tale che le posizioni del Pb sui piani (010) del PbO vengono a coincidere con i posti vacanti dell' U sulla faccia del cubo della UO_2 .

In un campione radioattivo naturale dunque, sia pure in condizioni di equilibrio secolare, le relazioni energetiche, di legame, composizionali, ecc. appaiono molto dissimili rispetto a quelle che si realizzano in una UO_2 ottenuta per sintesi.

Alla situazione sopra descritta va aggiunta la somma degli effetti che il campione ha subito a causa degli irraggiamenti sia da parte degli emettitori radioattivi interni, sia sotto l'azione di intensi e prolungati flussi esterni, dovuti alla giacitura fra altro circostante materiale radioattivo.

In definitiva, per la concomitanza delle cause su esposte, si potrebbe configurare, per il campione esaminato, un modello strutturale ampiamente dissestato a domini ricchi di imperfezioni, vuoti, difetti ecc. collegati da zone di coalescenza in cui gli atomi di radon riescono a diffondere e ad accumularsi fino a raggiungere, all'equilibrio radioattivo, un livello pressochè costante.

La curva DTA ha mostrato che riscaldando il campione in ambiente inerte, si manifesta una reazione esotermica; d'altro canto l'esame ai raggi X ha denunciato che i profili diffrattometrici delle polveri, dopo il riscaldamento, appaiono sempre più definiti all'aumentare della temperatura. Questo comportamento, considerando il picco esotermico evidenziato nel grafico DTA come legato ad un passaggio disordine \rightarrow ordine, può essere interpretato, alla luce di un parziale riordinamento strutturale conseguente ad una aumentata mobilità degli atomi di ossigeno disponibili, ed al formarsi di unità diffrangenti di dimensioni maggiori rispetto a quelle presenti originariamente nel campione. In ogni caso nel corso di questo riassetamento il radon, che non forma legami, viene mobilizzato e sollecitato a fuggire verso l'esterno allorché il valore della temperatura è tale da fornire una energia sufficiente per la sua rimozione.

Le ulteriori perdite, ma di minore entità ottenute in trattamenti successivi eseguiti a poche ore di distanza, mostrano che in un solo ciclo di riscaldamento, almeno con il tipo di esperienze qui eseguite, non tutto il radon può essere rimosso in una sola volta ma che la sola estrazione si concreta progressivamente sotto il ripetersi delle condizioni di elevata temperatura che, presumibilmente, perfezionano il riassetamento.

La fuoriuscita risulta favorita da condizioni morfologiche che, come attestano i dati della microscopia elettronica, risultano caratterizzate dalla presenza di una fittissima e profonda rete di « canalizzazioni » a tutti i livelli. Si ritiene che prima di sfuggire definitivamente all'esterno il radon ristagni alquanto in una serie di complicati percorsi.

Conclusioni.

L'associazione alla usuale metodologia DTA della tecnica ETA, che permette di rilevare la fuoriuscita di gas radioattivi da minerali contenenti emanazioni, ha consentito di porre in evidenza in un campione di pechblenda, posto in condizioni di temperatura variabile, una netta liberazione di radon verso l'esterno. Il fenomeno inizia a 700°C mentre nel campione stesso, mantenuto in ambiente rigorosamente neutro, si assiste ad una trasformazione esotermica segnalata da un largo effetto sulla curva DTA. Data l'elevata energia richiesta per la sua estrazione si ritiene che il radon debba provenire da regioni interne al reticolo dove risiede in zone assai ricche di dissesti strutturali. Tale ipotesi può trovare una sua ragion d'essere sia nel particolare assetto strutturale, caratterizzato da una elevata mobilità degli atomi di ossigeno, sia nell'insieme di danni provocati dal bombardamento radioattivo contemporaneo a tutte le variazioni collegate alla serie dei prodotti provenienti dal decadimento della famiglia dell' U^{238} .

Interpretando la reazione esotermica nel senso disordine \rightarrow ordine si suggerisce, anche sulla scorta dell'andamento dei profili diffrattometrici ottenuti a diverse temperature, che l'uscita del radon all'esterno possa essere indicativa di un momento critico nella struttura consistente, da una parte in un parziale riordinamento e, dall'altra, nella formazione di unità diffrangenti di dimensioni maggiori rispetto a quelle esistenti inizialmente nel campione.

Roma, Istituto di Mineralogia dell'Università, Maggio 1973.

BIBLIOGRAFIA

- BALEK V. (1970) - *Radioactive inert gases tool for analysis*. Anal. Chem. 42, 16A.
BALEK V. (1971) - *A simultaneous ETA - DTA equipment*. Thermal Analysis Prooc. Third ICTA 1, 475-488, Davos.
BERMAN E. R. (1955) - *Unit cell dimensions of Uraninite*. Am. Mineral. 40, 925-927.
BERMAN R. B. (1957) - *The role of Lead and excess oxygen in Uraninite*. Am. Mineral. 42, 705-731.

- BROOKER E. J. e NUFFIELD E. W. (1952) - *Studies of radioactive compounds: IV Pitchblende from Lake Athabaska, Canada*. Am. Mineral. 37, 363-385.
- CHERDYNTSEV V. V. (1971) - *Uranium 234*. Israel Program for scientific translation, Jerusalem.
- FRONDEL C. (1958) - *Systematic mineralogy of Uranium and Thorium*. Geol. Surv. Bull. 1064, Washington.
- GILETTI B. J. e KULP J. L. (1955) - *Radon leakage from radioactive minerals*. Am. Mineral. 40, 481-496.
- GOLDSCHMIDT V. M. e THOMASSEN L. (1923) - *Die Kristallstruktur natürlicher und synthetischer oxyde von Uran, Thorium und Cerium*. Vidensk. Skrif. I Math. Math. Naturw. Klask.
- GOLDSCHMIDT V. M. (1924) - *Über die Umwandlung Krystallisierter Minerale in dem metamikten Zustand (Isotropierung)*. Norsk. Ak. Skr. Geochemische Verteilungsgesetze der Elementi III, 5, 51-58.
- ORCEL J. (1956) - *L'état métamicté*. Bull. Soc. Belg. Geol. Paleont. Hydro. 65, 165-194.
- PELLAS M. P. (1951) - *Sur la destruction spontanée des réseaux cristallins de minéraux radioactif*. C. R. Acad. Sci. 233, 1369-1371.
- (1952) - *Sur la transition ordre désordre dans les réseaux cristallins des minéraux radioactif*. C. R. Acad. Sci. 234, 538-540.
- WILLIS B. T. M. (1963 a) - *Neutron diffraction studies of the actinide oxides. I Uranium dioxide at room temperature*. Proc. Roy. Soc. 274A, 122-133.
- (1963 b) - *Neutron diffraction studies of the Actinide oxides. II Thermal motions of the atoms in Uranium dioxide and Thorium dioxide between room temperature and 1100°C*. Proc. Roy. Soc. 274A, 134-144.
- (1964) - *Structures of UO_{2+x} and U_3O_8 by neutron diffraction*. Le Jour. de Physique 25, 431-439.