

# I MINERALI METAMICTICI

L'aggettivo metamictico, di conio piuttosto recente — un decennio fa circa — trae la sua origine dal greco antico e sta ad indicare l'avvenuto passaggio da uno stato cristallino ad uno non cristallino di una sostanza che presenta proprietà spiegabili appunto in ragione di esso.

Si chiamano minerali metamictici, infatti, quei minerali caratterizzati da particolarità fisiche, acquisite nel corso del tempo da certe sostanze originariamente cristalline. In essi si sono verificate variazioni decrescenti nei valori del peso specifico, tendenza più o meno spiccata all'isotropia, manifestata in modo palese nella birifrazione, diminuita fino alla scomparsa, e nella diffrazione a mezzo dei raggi X, per cui alcuni spettri di alcune sostanze mostrano l'assenza totale di righe. Ancora è quasi sempre presente ed evidente la frattura concoide. E posseggono tali comportamenti sostanze che hanno conservato la loro originaria forma cristallina. Un'altra peculiarità presentano i minerali metamictici. Sono pirognomici, cioè raggiungono prontamente l'incandescenza in seguito a riscaldamento. Il fattore temperatura, inoltre, agisce nel senso che, aumentando questa, si ha una ricostituzione più o meno superficiale e limitata della struttura cristallina nelle sostanze, già allo stato metamictico, la riaquisizione della resistenza all'attacco con acidi, prima nulla o debole, ed un aumento della densità. È palese, dunque, che lo stato metamictico è bene definito da una almeno parziale distruzione di un edificio cristallino. Non partecipa che in modo nullo o parziale sia allo stato cristallino che a quello amorfo. Inoltre, l'isotropia acquisita, che, ripeto, può essere totale, (esempio torite), è

passibile di trasformazione nel senso di un ritorno all'anisotropia, per lo più ristretta ad alcune plaghe dei cristalli; tende, cioè, all'anisotropia, anche se parziale o locale, in seguito ad un più o meno elevato (comunque non fortissimo) riscaldamento. Alcuni minerali sono conosciuti nei due stati metamictico ed amorfo.

Onde puntualizzare meglio le sostanze metamictiche occorre aggiungere che gli esperimenti chimico-fisici di laboratorio hanno dimostrato in esse presenza di uranio o di torio. Quali sono i minerali metamictici conosciuti sinora? Sono composti dai nomi sonanti (quali, ad esempio, la gadolinite, la fergusonite, l'ellsworthite, la torite), per lo più sotto forma di silicati o di ossidi, i quali contengono elementi radioattivi o terre rare quali costituenti principali oppure minori.

A quali cause si può ascrivere il processo di metamictizzazione, detto anche di isotropizzazione? Varie ne furono invocate. Nel caso frequentemente studiato dall'uraninite ( $UO_2$ ), per esempio, si formulò l'ipotesi che i cambiamenti delle dimensioni del raggio ionico dell'uranio, relativi ai vari stadi di ossidazione di tale elemento, producano, almeno in parte, la metamictizzazione dell'uraninite stessa. Sorvolando su altri fattori, giocanti un ruolo indiscutibile, ma più o meno notevole sul processo, alla luce delle moderne vedute sembra che le responsabili maggiori della metamictizzazione siano le particelle  $\alpha$ , prodotte dalla disintegrazione radioattiva dell'uranio, del torio e dei prodotti della decomposizione radioattiva presenti nei minerali. Dette particelle, che si muovono con rapidità, provocherebbero uno spostamento di atomi nel reticolo cristallino e, quindi,

un disordine strutturale, che porterebbe ad una nuova disposizione degli atomi stessi, accompagnata da accumulo di energia e dai sopracitati cambiamenti delle proprietà fisiche dei minerali.

Per meglio chiarire il meccanismo, causante la metamictizzazione, richiamo alcune nozioni relative alle particelle  $\alpha$ , che, unitamente alle  $\beta$ , provengono dai nuclei atomici, non già dalle cortecce degli atomi. Le particelle  $\alpha$  sono dei nuclei di Elio, costituite, cioè, da due protoni (con una carica positiva ed una massa unitaria ciascuno) e due neutroni (possedenti sola massa). Perciò una particella  $\alpha$  ha come numero di massa 4 e come numero di carica 2. Quando una particella  $\alpha$  abbandona il nucleo atomico, porta via la propria massa e la propria carica, così che il nucleo subisce una diminuzione di due unità di carica e di 4 unità di massa. Le particelle  $\alpha$  di una data sostanza radioattiva hanno quasi esattamente lo stesso percorso, quindi la stessa energia. L'energia di tali particelle dipende solo dagli stati iniziali e finali del nucleo atomico. I nuclei atomici della medesima specie hanno, in generale, anche la medesima energia. Giova mettere in rilievo le diversità del comportamento delle particelle  $\alpha$  rispetto a quello delle  $\beta$ . Una particella  $\beta$  è un elettrone negativo, con numero di massa 0 e numero di carica  $-1$ . Per effetto dell'emissione di un elettrone, la massa del nucleo, praticamente, non cambia, mentre la sua carica positiva cresce di un'unità, in seguito alla perdita di un quanto elementare negativo. Inoltre le particelle  $\beta$  hanno un percorso molto maggiore delle  $\alpha$ , possedendo minore carica e maggiore velocità. Perciò ionizzano molto meno e, quindi, perdono molto meno rapidamente la loro energia durante il cammino. Da un dato elemento radioattivo escono particelle  $\beta$  di tutte le velocità possibili, da un valore limite superiore a valori comunque piccoli. Il po-

tere di assorbimento dei due tipi di particelle - onde  $\alpha$  e  $\beta$  è molto diverso. Per offrire un'idea, sia pure grossolana, ma esatta, dei valori, dirò che, mentre un raggio  $\alpha$  viene assorbito da un foglio di carta, un raggio  $\beta$  lo viene da cento fogli. E, sempre per completare il quadro, aggiungerò che i raggi  $\gamma$  (simili ai raggi X, ma con lunghezze d'onda minori e più penetranti di questi ultimi e degli  $\alpha$  e dei  $\beta$ ) sono assorbiti solo da alcuni grossi volumi. I raggi  $\gamma$ , che nella radioattività naturale non vengono emessi da soli, ma sempre insieme ad una delle altre due specie di radiazioni, inoltre non sono deviabili (come gli  $\alpha$  e i  $\beta$ ) e non possono essere visibili (ancora come gli  $\alpha$  e i  $\beta$ ) alla camera di Wilson. Ionizzano anch'essi l'aria, invero, ma indirettamente, tramite gli elettroni che strappano agli atomi.

Aggiungo ancora che sono note tre serie radioattive naturali: quella dell'uranio, quella del torio e quella dell'attinio, i quali tre elementi sono, per così dire, capostipiti che danno luogo a varie sostanze radioattive con vita molto diversa. Quale misura della vita di una di tali sostanze si considera il *tempo di dimezzamento*, che è il periodo in cui si disintegra la metà degli atomi presenti inizialmente. Tale tempo, per esempio, per l'uranio è uguale a 4,6 miliardi di anni, per il radio C' a 1 millesimo di secondo, per il radio a 1580 anni.

Nella disgregazione radioattiva si compie un lavoro, si svolge dell'energia (perduta dal nucleo), espressa in eV elettrone-volta, che è l'energia che un elettrone (o, in genere, una particella, dotata di un quanto elementare di carica) acquista attraversando la differenza di potenziale di un volta. Poiché l'energia di legame nelle cortecce dei gusci atomici è appunto di un eV, mentre quella delle particelle dei nuclei è circa un milione di volte maggiore, si usa nei riguardi delle par-

ticelle  $\alpha$  (1) l'unità MeV, che è uguale a un milione di elettron-volta ed è, perciò, l'energia che una particella, dotata di un quanto elementare di carica, acquista superando la differenza di potenziale di un milione di volt. L'unità MeV si può esprimere pure in unità di lavoro meccanico, cioè in Erg.

Basandosi, dunque, sulla struttura dell'atomo disintegrabile delle sostanze radioattive, che entrano nel reticolo cristallino dei minerali metamictici, in maggiore o minore quantità, si può spiegare la causa precipua della metamictizzazione per la cui effettuazione, secondo il Goldschmidt, sarebbero richieste tre condizioni:

1<sup>a</sup> - La struttura cristallina originale deve essere solo debolmente ionica e, possibilmente, suscettibile di idrolisi.

2<sup>a</sup> - La struttura deve contenere due o più specie di ioni tale da essere facilmente passibile di cambiamenti di stato di ionizzazione.

3<sup>a</sup> - In molti cristalli può essere necessario che essi siano soggetti a radiazioni relativamente forti, sia provenienti da sostanze radioattive interne ad essi, sia da sorgenti esterne.

Il *grado di metamictizzazione* si può valutare dalla variazione delle densità (del cristallo originario e di quello metamictizzato).

Per il calcolo del *tempo di metamictizzazione* occorrono due presupposti: 1°) l'intera energia, proveniente dalla decomposizione radioattiva, viene spesa nella rottura della struttura cristallina; 2°) il *calore di trasformazione*, necessario per il passaggio dallo stato metamictico al cristallino, è una misura accurata della differenza energetica fra i due stati, cioè dell'energia richiesta per la rottura della struttura cristallina.

Ciò premesso, si è teoricamente calcolato, per esempio, il tempo minimo perchè la radioattiva fergusonite (un ossido di ittrio, niobio e tantalio) di-

venti anche metamictica. Il risultato di 198 mila anni rappresenta, ripeto, un valore minimo, perchè solo una parte dell'energia di collisione, prodotta dal processo di disintegrazione, apparirà come energia accumulata, essendone stata dispersa molta sotto forma di calore. Così pure, sempre il Pabst, calcolò pari a 110 mila anni il tempo occorrente ad una gadolinite (silicato di berillio, ferro ed ittrio) per l'acquisizione delle proprietà dello stato metamictico. Con i moderni metodi di analisi termica differenziale non tutti i minerali metamictici presentarono un andamento normale dei diagrammi. Infatti, mentre alcuni mostrarono picchi esotermici evidenti, per cui si valutarono fino a 89,1 cal/gr/cm<sup>2</sup> (usando l'alumina, come campione inerte, e una termocoppia di nichel-cromo e riscaldando fino a 700° C, in corrente di azoto, a pressione ridotta di 10 mm), altri, invece (e tra questi lo zirconio) non palesarono accumuli di energia, benchè le misure di radioattività segnavano molti impulsi al secondo.

Le spiegazioni più correnti, relative alla mancanza di sviluppo di calore, potrebbero essere date da limitazione di tale manifestazione per le basse temperature (un aumento di temperatura fino a circa 800°C sarebbe dimostrata favorevole, per esempio, per la gadolinite) oppure da radioattività troppo bassa per causare un apprezzabile disturbo strutturale oppure, ancora, da età geologica troppo giovanile di alcuni minerali, tale da non produrre una sufficiente perdita di radiazioni.

Concludendo, ancora una volta si dimostra che l'infinitamente piccolo agisce in modo da causare turbamenti enormi nel macroscopico. L'emissione di particelle infinitesime nel già piccolissimo atomo produce modificazioni immani, che si colgono oggi con estrema facilità.

ANNA MARIA TOMBA