

TESTES CROMATOGRÁFICOS E AUTORADIOGRÁFICOS UTILIZADOS NA DETECÇÃO E NO ESTUDO DA DISTRIBUIÇÃO DE MINERAIS PORTADORES DE ELEMENTOS RADIOATIVOS

Roberto Luciano Leste Murta

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear
Caixa Postal 941
30161-970, Belo Horizonte, MG, Brasil

ABSTRACT

The Hiller's chromatographic tests applied on the studies of different Brazilian uranium bearing rocks and ores were very useful. These techniques are of low costs and are made in just a few minutes (10-15). Some more objective information, including the presence of thorium minerals inside geological samples were obtained from the interpretation of their macro-autoradiographs. These tests are made before the classical mineralogical and petrographic studies are being carried out in microscopes. The costs of these tests are yet low and their execution are easy but they need a few hours or days. The practical applications of these techniques are described, which were gathered during these two last decades by the CDTN Laboratories, in the Itataia, Lagoa Real, Rio Cristalino and Salôbo Uranium Deposits.

INTRODUÇÃO

O elemento químico urânio foi descoberto em 1789 pelo químico alemão Klaproth e o segundo elemento, também radioativo, o tório, somente foi revelado ao mundo cerca de 40 anos depois pelo famoso cientista sueco Berzelius.

O fenômeno da radioatividade ou emissão espontânea de partículas α e β ou radiações γ , também só foi reconhecido muitos anos depois daquela última descoberta, em 1896, por Becquerel, através do exame de filmes fotográficos, seguindo uma técnica empregada até hoje para se detectar minerais radioativos em amostras de minérios e rochas.

O urânio pode ser tetravalente (U^{4+}), com raio iônico igual a 1,05Å ou hexavalente (U^{6+}), com 0,80 Å de raio formando, respectivamente, os íons uranoso (UO_2^{2+}) e uranila (UO_2^{2+}), que por sua vez, formam os chamados minerais de urânio primários (geralmente de cor negra) e secundários, com cores vivas e, às vezes, fluorescentes.

Entre estes minerais destacam-se por sua importância econômica dois óxidos negros de urânio, a uraninita (UO_2) e sua variedade amorfa, a pechblenda. A torbermita ($Cu(UO_2)_2(PO_4)_2$) e seu isomorfo a autunita ($Ca(UO_2)_2(PO_4)_2$), com suas cores vivas e fluorescentes, pertencem à segunda categoria.

O urânio forma mais de 160 diferentes minerais e seus átomos podem substituir em quantidade muito variáveis (ppm a %), muitos outros elementos na rede cristalina de numerosos minerais segundo geoquímicos como Mason (1). A substituição de um determinado tipo de átomo, por um ou mais tipos, é um fenômeno generalizado na natureza, ocorrendo toda vez que íons de mesma carga e/ou tamanhos iguais ou aproximados (15%) se contrapõem. Isto é importante em relação ao tório, outro elemento também radioativo e tetravalente (Th^{4+}) de raio iônico igual a 1,02 Å e, além disso, 3,5 vezes mais abundante que o urânio.

Os minerais que contêm indistintamente estes elementos são comuns, como a monazita (Ce, La, Y, Th) PO_4 , a principal fonte do elemento tório. Segundo Frondel (2), amostras deste fosfato podem conter o tório variando entre 11,0 e 26,4% e o urânio entre 0,1 e 1,8%.

Estas substituições fazem com que surjam variedades toríferas e/ou uraníferas de muitos minerais usualmente classificados como não radioativos e não portadores de urânio e tório, como a fluorita, as apatitas e alguns óxidos de nióbio e tântalo, entre muitos outros.

Em alguns tipos de rochas a distribuição dos elementos radioativos é muito heterogênea, havendo 2 ou mais minerais α emissores, como os "acessórios", encontrados em quantidades reduzidas (<1%) e muito dispersos. Estes minerais podem ser responsáveis por até 95% da radioatividade das rochas, como as graníticas.

Segundo o nível de informação desejada, facilidade de execução, custos, etc. dispõe-se de várias técnicas macroscópicas e microscópicas para se detectar ou avaliar o modo de distribuição dos minerais radioativos em amostras geológicas (3). Entre as primeiras destaca-se, ao lado dos diversos tipos de autoradiografias, o teste cromatográfico de Hiller, conhecido por sua execução simples e rápida (10 - 20 minutos), apesar de ser específico apenas para compostos de urânio.

As técnicas macroscópicas, em geral antecedem às microscópicas de maior precisão e envolvem equipamentos por vezes complexos, execução em geral demorada ou de alto custo.

Entre estas, incluem-se as que utilizam traços de fissão induzidos de minerais α emissores (4) existentes em lâminas de rochas que são irradiados em reatores atômicos ou investigados por microsondas eletrônicas, exigindo intercomparações como padrões especiais. Na Nuclebrás foram realizados outros tipos de estudos de distribuição de urânio, superpondo sobre as lâminas de rocha apenas filmes plásticos denominados "autoradiomicrográficos", como o CR-39 e os de nitrato de celulose, que permitiram estudar em detalhe a mineralização uranífera existente em amostras da jazida de Lagoa Real, Bahia (5).

Neste trabalho serão comentados alguns resultados obtidos através do estudo de macro autoradiografias realizadas nos laboratórios de CDTN em diversos tipos de minerais radioativos, com a finalidade de apoiar estudos mineralógicos, petrográficos e metalogenéticos subsequentes.

PREPARO DE AMOSTRAS E EXECUÇÃO DOS TESTES

Nas amostras recebidas para estudo pesquisa-se em suas superfícies ou fraturas, com auxílio de lupas e "mineralight", a presença de grãos, ou impregnações típicas de minerais radioativos, observando-se suas formas, coloração, alterações, fluorescência etc.

Conforme os resultados desta observação, orienta-se um corte na amostra para obter, após serrá-la, uma "fatia" tendo 0,5 cm de espessura e dimensões da ordem de 10 X 15 cm para posteriormente polir suas superfícies ou, conforme os resultados, desbatá-la e transformá-la em uma lâmina.

As superfícies polidas das amostras obviamente são reexaminadas e, em alguns casos, submetidos ao teste de Hiller. Para isto basta colocar um pedaço de papel fotográfico já revelado em contacto durante alguns minutos com uma das superfícies previamente atacada por HNO_3 . Após alguns minutos adiciona-se sobre o papel fotográfico algumas gotas de ferrocianeto de potássio.

O aparecimento de manchas amarronzadas sobre o papel indicará, com razoável segurança, a presença de minerais de urânio.

Para se obter a autoradiografia de uma amostra leva-se sua "fatia" de preferência para a câmara escura de um laboratório fotográfico, a fim de que a mesma possa ser colocada dentro de uma "mini-câmara" especial, em perfeito contacto com a superfície revestida com a emulsão de um filme fotográfico ou radiográfico, como o X-OMATK X4-1, ou XS-5 da KODAK, por exemplo, cujos pedaços foram previamente recortados

É preciso notar que o tempo de exposição do filme, para que se obtenha uma autoradiografia que mostre com nitidez a distribuição dos minerais radioativos de uma amostra, é estabelecido experimentalmente.

Este tempo pode variar de algumas horas a vários dias, podendo ser estimado através, por exemplo, da comparação com outros filmes de amostras da mesma área, com a mineralogia e dosagens de elementos radioativos, previamente realizadas.

INTERPRETAÇÃO DAS AUTORADIOGRAFIAS

Após a revelação do filme verifica-se nos casos positivos, que radiações provenientes da amostra provocam em sua superfície branca levemente azulada ou cinza, o aparecimento de uma série de pontos, linhas e manchas irregulares, com tonalidades acinzentadas até negra, que indicam a localização e o modo de ocorrência dos minerais portadores de elementos radioativos.

A experiência obtida nos laboratórios do CDTN, comparada com aquela já descrita por Gorsky e Gorsky (6), mostra que as autoradiografias apresentam, basicamente, 4 tipos de reação:

Tipo 1-Nenhuma reação. É característica das amostras desprovidas de elementos α emissores ou, mais provavelmente, existentes em quantidades abaixo do limite de detecção do filme.

Tipo 2-Reação Fraca. Manifesta-se através de pontos ou manchas acinzentadas, contrastantes com as demais áreas do filme onde surgiram outros tipos de reação. Sugerem baixas concentrações ou que os elementos α emissores se distribuem de diversos modos difusos na matriz da amostra.

Tipo 3-Reação Moderada. Idêntica a anterior, porém devido ao teor mais elevado de α emissores, os tons acinzentados são mais pronunciados. A fim de evitar interpretações muito subjetivas, recorre-se a padrões internos, isto é, amostras cujos teores destes elementos, tempo de exposição, petrografia são conhecidos.

Tipo 4-Reação Forte. É típica de amostras portadoras de elementos α emissores concentrados em minerais de U e/ou Th propriamente ditos. A superfície dos filmes mostram, quando a exposição for correta, a localização nítida dos grãos radioativos. Sua super exposição poderá mostrar manchas circulares, cobrindo áreas maiores que as dos grãos em apreço.

OCORRÊNCIAS ESTUDADAS

Jazida Fósforo-uranífera de Itataia - Estado do Ceará. A mineralização uranífera se concentrou em duas principais litologias. A primeira, e também a mais abundante, é uma rocha fosfática maciça, constituída principalmente por apatita, que foi denominada "colofanito", pelas equipes de prospecção. A segunda é uma rocha escura, de estrutura brechada, carbonosa, com teores de urânio (0,48%), zircônio e terras raras, em geral superiores aos dos colofanitos.

O urânio contido nas rochas fosfáticas se distribui de modo difuso e quase homogêneo em sua matriz, conforme suas autoradiografias indicaram e posteriormente se pode confirmar através de estudos petrográficos. Nas "Brechas" as autoradiografias indicaram concentrações de minerais radioativos nas partes escuras, onde se concentrava material carbonoso/grafita e, subordinadamente, veios de "colofanito" avermelhados. Estudos petrográficos e investigações com microsonda eletrônica revelaram o percentual de urânio contido em cristais de zirconita e apatita (7).

Rio Cristalino-Estado do Pará. Amostragens realizadas em diversos tipos de rochas metassedimentares, do Pré-Cambriano Inferior, revelaram amostras com teores de U_3O_8 variando entre 0,43 e 2,45%. As autoradiografias obtidas mostraram a distribuição de minerais de urânio (uraninita), em grãos finíssimos, ao longo de planos de foliação das rochas. Um mineral raro, também microcristalino, a kazolita $(Pb(UO_2)(SiO_3)(OH)_3)_x$, posteriormente isolado e identificado pela técnica de difração de raios X, teve sua presença indicada já nas primeiras autoradiografias através do seu modo de distribuição e reações produzidas nos filmes.

Ocorrências do Salobo - Estado do Pará. Nesta região pertencente a Província Mineral dos Carajás foram feitas prospecções para urânio em rochas do Proterozóico Inferior (1,9 - 2,6 bilhões de anos), como quartzitos, xistos cloríticos e micáceos, gneisses, etc, sendo este metal encontrado em concentrações variáveis, disseminadas em diversos níveis. As amostragens realizadas com cintilômetros, selecionaram para estudo rochas com 75 até 5000 cps, cujos teores de U_3O_8 , variam entre 0,01 e 0,72%.

As amostras, representadas por testemunhos de sondagem forneceram autoradiografias indicando a distribuição planar de minerais radioativos, cujos diâmetros eram, em geral, inferiores a 0,1 mm (caso da pechblenda). As gunitas presentes formavam massas coliformes, misturadas com óxidos de ferro e cobre também oxidados. Os trabalhos laboratoriais, neste caso, também começaram com a obtenção de autoradiografias selecionando-se áreas onde haviam minerais radioativos, para fazer lâminas e seções polidas e então correlacionar-se aspectos microscópicos (texturais) com macroscópicos.

Jazidas de Lagoa Real - Estado da Bahia. Numa região situada cerca de 40 km, ao nordeste da cidade de Caetité, foram detectadas, pela Nuclebrás, diversas anomalias radioativas, portadoras de grandes reservas de óxidos de urânio (uraninita/ pechblenda).

Os teores dos minerais desta região variam entre 0,1 e 3,5% de U_3O_8 , mas, na média, se situam próximo a 0,2%. Algumas autoradiografias das rochas mineralizadas, como os "albitos", de estrutura gnaissica, constituídas por minerais claros (albita) e piroxênios máficos (escuros), alternados em lentes e faixas subparalelas, forneceram as indicações iniciais sobre a distribuição interna dos minerais uraníferos. Foi verificado que estes se concentravam segundo esta estrutura, em grãos finos (<0,2 mm). Posteriormente o CDTN quantificou o percentual dos minerais radioativos associados aos minerais felsicos (claros) e máficos das rochas mineralizadas, através de estudos petrográficos de detalhe [8].

COMENTÁRIOS FINAIS

Os estudos realizados no CDTN nas duas últimas décadas mostraram que as macro autoradiografias, pelo seu baixo custo, fácil execução e informações que fornecem, foram incluídas entre as rotinas de seus laboratórios, seja para amostras de prospecção seja para aquelas da área de processos minerais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MASON, B. Princípios de geoquímica Ed. Omega. Barcelona, 1960
- [2] FRONDEL, J. W., FLEISCHER, M; E. JONES, R. S. Glosary of uranium and thorium bearing minerals. USGS. Washington 1966.
- [3] MURTA, R. L. L. Studies on methodologies for characterizing some brazilian uranium ores.
Memórias del IV Encuentro Del Hemisfério Sur sobre Tecnologia Mineral y Congreso Latino Americano de Flotacion. Vol. IV. Concepcion (Chile) 1994.

- [4] NETTO, A. M. Método do traço de fissão aplicado ao estudo da distribuição do urânio em lamina delgadas e rochas e minerais. Nota Técnica 77. DRM/DEGE/DIATE-SEMIPE. Nuclebrás. 1977.
- [5] BRANDÃO, P., M. C. Uso de detectores plásticos em estudos autoradiomicrográficos de minerais radioativos da província uranífera de Lagoa Real - Ba. Anais do XXXIII Congresso Brasileiro de Geologia. Rio de Janeiro 1984.
- [6] GORKY, V. A E GORSKY, E.. Contribuição a mineralogia e petrografia do Planalto de Poços de Caldas/MG. Boletim 13. CNEN. Rio de Janeiro 1974.
- [7] SALAS, H. T. Caracterização do minério de zircônio com urânio e terras raras da jazida de Itataia - Ceará - Anais do III Encontro do Hemisfério Sul de Tecnologia Mineral/XV Congresso Brasileiro de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia Vol. 1. São Lourenço-MG. 1992.
- [8] SALAS, H. T., FONSECA, E. Resultados da caracterização mineralógica-petrográfica e grau de Liberação para tratamento dos minérios de urânio do Projeto Lagoa Real. Bahia. Nota Técnica DETM.CN 036/86. CDTN/Nuclebrás. Belo Horizonte-MG. 1986/1986.