

Publicação CDTN 885/2000

**VARIEDADES DE ESPODUMÊNIO EXPOSTAS
ÀS RADIAÇÕES DO
REATOR TRIGA Mark I - IPR-R1**

**Roberto Stasiulevicius, Mário L.S.C. Chaves
e Geraldo F. Kastner**

VARIEDADES GEMOLÓGICAS DE ESPODUMÊNIO EXPOSTAS ÀS RADIAÇÕES NUCLEARES

Roberto Stasiulevicius^{*}, Mário L.S.C. Chaves^{} e Geraldo F. Kastner^{*}**

*** Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN/CDTN, C.P. 941,
CEP 30123-970, Belo Horizonte, MG, Brasil - Tel. (31) 499.3161/3248 -
E.Mail:**

**** Departamento de Geologia, Instituto de Geociências da UFMG, Av. Pres.
Antônio Carlos, 6627,
CEP 31270-000, Belo Horizonte, MG, Brasil**

SUMÁRIO

	Página
INTRODUÇÃO	2
MATERIAIS E MÉTODOS	2
RESULTADOS	4
DISCUSSÃO E CONSOLIDAÇÃO	5
CONCLUSÕES	6
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	7

RESUMO

O mineral espodumênio faz parte do grupo mineralógico dos piroxênios, que pode ser representado pela fórmula geral $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, formando cadeia de tetraedro em sua estrutura cristalina. Estão apresentados os resultados dos experimentos obtidos, sob exposições das variedades do mineral aos efeitos de raios γ e nêutrons. Uma centena de amostras do mineral procedentes das diversas jazidas do Estado de Minas Gerais e outras, têm sido irradiadas desde 1969, junto aos reatores nucleares de pesquisa: IEA-R1 (2MW), IEN (170 W) e IPR-R1 (100kW), para observação dos efeitos das modificações de colorações e estudos das luminescências resultantes em algumas variedades, quando expostas às radiações eletromagnéticas. As amostras representativas irradiadas com nêutrons foram examinadas com a técnica de análise sob ativação com nêutrons e método k_0 , para identificação das principais impurezas hospedeiras, incorporadas à formulação básica do espodumênio $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, e da verificação dos possíveis relacionamentos existentes com os componentes básicos. As amostras incolor/amarela-verde e lilás, após irradiações nos reatores ligados/desligados resultaram, respectivamente nas cores fraca e fortemente esverdeada, suscetíveis ao descolorimento sob ambiente de luz forte ou de alta temperatura, algumas entre as quais apresentaram o processo de decaimento da luminescência. Os resultados gerais obtidos com a realização deste trabalho apresentam alguma importância para valorização comercial das gemas do mineral no mercado, após mudança e permanência da coloração verde-esmeralda resultante, limitada pela temperatura ambiente com base no conhecimento das origens e impurezas características das amostras, em particular provenientes das jazidas do estado de Minas Gerais. A associação das propriedades de mudanças de coloração e luminescências de algumas variedades do mineral levam às proposições de algumas aplicações práticas interessantes apresentadas, principalmente para a dosimetria e detecção de alto nível de radiação da radiação, e também nos estudos efetuados sob formação dos centro de cores.

ABSTRACT

The spodumene mineral is part of the mineralogical group called, pyroxenes, and can be represented by the general formula $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, with formation of the tetrahedral chain in his crystal structure. This paper presents the experiments and results obtained at now, with exposition to gamma rays and neutrons. Hundred of mineral samples coming different mines of the Minas Gerais state, have been irradiated since 1969, through the IEA-R1 (2 MW), IEN-R1 (170 W) and IPR-R1 (100 kW), to confirm the effects of the color changes and to observe the luminescence that results from some varieties, when they are exposure to eletromagnetic radiations, including here, high neutron fluxes. The samples irradiated were examined using the neutron activation analysis, being enhanced with the semi-parametric method k_0 , to identify the typical impurities and regional characteriscitic others incorporated, to the basic spodumene formula, and possible inter- relations existing between with others components. The samples uncolored yellow and lilac, after the irradiation at the nuclear reactor results , respectively in weak and strongly green colors, susceptible to loose the coloration in high environment temperature. The preliminary results obtained present is an importnt way to the commercial value of the mineral gems at the market, if been known the origin and characteristic impurities them. Its hep to the typical impurities presences in hose results in the change of the coloration to the esmerald-green tendency, and temperature ambiental limit conditions. The spodumene properties of the color changes and the luminescence acquired through, in particularity by the kunzite variety (green colour) permits some practical uses, like the detectors and colour-dosimeters for level high of eletromagnetic radiations and neutrons interactions and detection and high level studies about the colour center formations.

Palavras chaves: Gema, Radiação, Nuclear, Reator, Irradiadores, Eletromagnética, and Nêutron.

Key words: Gem, Radiation, Nuclear, Reactor, Irradiators, Eletromagnetic, and Neutron.

INTRODUÇÃO

O trabalho apresenta as principais características do mineral espodumênio e variedades, as ocorrências no Estado de Minas Gerais, cujas amostras foram submetidas aos fluxos de raios gama e de nêutrons, gerados com irradiadores de Co-60 e em três reatores nucleares de pesquisas do País. As amostras tratadas foram examinadas segundo a técnica de análise de ativação de nêutron - k_0 (AAN- k_0). As principais impurezas do espodumênio foram detectadas, as quais permitiram o estabelecimento de formulação geral para o mineral.

As constatações dos componentes da fórmula geral, e presenças de impurezas do mineral confirmam os estudos elaborados sobre formações dos centros de colorações e de luminescência, relativos ao mineral e suas variedades efetivados até o presente, com ênfase especial à participação dos pesquisadores brasileiros. O destaque introduzido neste trabalho foi a ativação das amostras de espodumênio com nêutrons provenientes dos núcleos dos reatores nucleares envolvidos IEA-R1, IEN R1 e IPR-R1.

É apresentado um panorama atual dos estudos efetuados com algumas variedades do espodumênio, destacando a kunzita-lilás, em estudos e experimentos, com objetivo de obter maior estabilidade e conseqüente valorização das gemas, e também no sentido de adquirir conhecimentos relativos aos efeitos das radiações sobre os materiais, formação de centros de cores e estabilidade, estudo da luminescência ou fluorescência, e possíveis aplicações gerais.

MATERIAIS E MÉTODOS

O espodumênio faz parte do grupo piroxênios, tendo como fórmula básica $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, ou ainda Li_2O (8%). Al_2O_3 (27,4%). 4SiO_4 (64,6%). Os cristais pertencem à classe prismática (2/m) do sistema monoclinico. A clivagem do cristal é perfeita segundo o prisma {110}. As variedades gemológicas do espodumênio são raras na natureza, sendo as duas principais a kunzita e hiddenita. A kunzita, cujo nome é dedicado ao especialista americano G. F. Kunz, apresenta coloração azulada ou lilás-rosa, e a hiddenita que tem seu nome em homenagem a A. E. Hidden (superintendente de mina - USA), com coloração verde-esmeralda. As variedades incolor, amarela-palha, verde claro não possuem nomes específicos¹.

As variedades do mineral apresentam mudanças de coloração bem conhecidas, quando submetidas aos tratamentos com radiação UV, X e γ , mais aquecimento, segundo o seguinte esquema: **incolor** \leftrightarrow **amarelo** \leftrightarrow **rosa** \leftrightarrow **verde**, sendo que algumas delas quando excitadas através dos meios físicos apresentam um processo lento de decaimento de brilhante luminescência.

As variedades incolores/amarelas irradiadas adquirem coloração rosa ou verde-fraco, dependendo da natureza do cristal. A variedade kunzita após a irradiação adquire a cor da hiddenita, um vistoso e atrativo verde-esmeralda, podendo empalidecer sob intensa e duradoura luz solar aplicada ou tratamento mecânico. O processo é reversível nos dois casos, isto é, tanto a kunzita quanto as outras variedades torna-se incolores após o aquecimento na faixa de 200-500°C.

Amostras de kunzita lilás-rosa sob o efeito da radiação apresentam brilhante luminescência amarela que decai em dezenas de horas, porém permanecendo a coloração verde-azulada adquirida.

As variedades incolor, amarela-esverdeada apresentam fraca mudança de coloração tendendo ao verde, e leve luminescência amarela-alaranjada com brilho abaixo do moderado. A maioria dos autores atribuem a mudança de coloração assim como presença do fenômeno da luminescência nas amostras de espodumênio, como dependência das concentrações e relações entre as relações entre as principais impurezas hospedeiras: Mn, Fe e Cr. A verdadeira hiddenita, também é denominada de cromiana, devendo sua cor à maior relação de Cr sobre as demais impurezas, enquanto que a kunzita têm sua cor característica devido a predominância de maior relação $[Mn] / [Fe]^{1-2}$.

Os cristais de espodumênio ocorrem em pegmatitos graníticos heterogêneos, bem zonados, em pequenas quantidades, ou *buchos*, no interior da zona feldspática de vários depósitos da Província Pegmatítica Oriental Brasileira (PPOB). Esta região é conhecida como um dos mais importantes sítios de minerais raros e de qualidade-gema do mundo atual, e está localizado na porção nordeste do Estado de Minas Gerais.

Com relação às várias localidades produtoras de espodumênio em Minas Gerais, destacam-se atualmente a região de Araçuaí-Itinga, onde as mineradoras Arqueanas Minérios e Metais e Companhia Brasileira do Lítio operam com várias lavras.

Quanto ao aspecto da produção de quantidades expressivas de espodumênios gemológicos, destacam-se quatro jazidas, relacionadas a seguir: (1) Córrego do Urucum - depósito, situado a leste da cidade de Galiléia; (2) Fazenda Anglo, ou Rio Urupuca - jazida localizada no município de Água Boa, próxima da confluência dos rios Surubim e Urupuca; (3) Lavra da Kunzita - situada próxima à Vila de Barra do Cuieté, às margens do Rio Doce (Município de Conselheiro Pena); e (4) Lavra do Jairo - importante jazida descoberta em 1989, localizando-se a cerca de 5 km da cidade de Resplendor, na fazenda de Jair Menezes (*Jairo Linguíça*).

Além dos citados, outros locais de Minas Gerais produtores de espodumênio são: Teófilo Otoni, Sabinópolis, Minas Novas, Poáia (município de Itambacuri). Em outras partes do País, foram encontradas algumas jazidas de espodumênio nos estados: Paraíba (Seridozinho), Espírito Santo (Norte Colatina), Bahia, etc.

Uma centena de amostras de espodumênio, entre as quais kunzita e outras variedades incolores, amarelas e esverdeadas, foram recolhidas principalmente da Região PPOB do Estado de Minas Gerais (Conselheiro Pena, Teófilo Otoni, Governador Valadares, Araçuaí, Córrego Sta. Maria do Suassuí, Sabinópolis). Outras amostras foram oriundas do Estados do Espírito Santo e da Bahia, e uma amostra é originária de Madagascar, África.

As principais fontes de irradiação utilizadas foram os três reatores nucleares de pesquisas da CNEN: IEA-R1, em São Paulo-SP, operando a 2 MW, com fluxo máximo de nêutrons térmicos de $1,8 \times 10^{13} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$; IEN-R1, no Rio de Janeiro-RJ, operando em 170 W, com $5,0 \times 10^9 \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e IPR-R1, em Belo Horizonte-MG, operando em 100 kW, com $4,4 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Em especial o reator IPR-R1 é do tipo TRIGA Mark I, as amostras podem ser irradiadas no tubo central ou na mesa giratória, com fluxo de $6,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^2.\text{s}^{-1}$ adequado para aplicações do método paramétrico AAN- k_0 .³ As amostras foram submetidas aos raios γ em irradiadores (*Gammacell*) de Co-60, com doses até 100 kRad/h.

Nas medidas com aplicações dos métodos de análise sob ativação k_0 foram utilizados três espectrômetros de raios- γ , compostos com mono, 456 e 2048 canais analisadores, respectivamente, de marcas Philips (mono) e os multicanais Technical Measurement Corporation (TMC), e ORTEC. O cristal detetor do primeiro espectrômetro foi NaI (Tl) - Harshall de 2"x2", no segundo um cristal de Ge+Li e no terceiro, o Ge intrínseco (ORTEC). A técnica de AAN- k_0 tem sensibilidade da ordem de ppb, para grande variedades dos espécimes investigados³.

RESULTADOS

Os resultados obtidos nos experimentos com as amostras de espodumênio expostas às radiações do reator nuclear em operação destacaram a variedade kunzita, confirmando a mudança de coloração para o verde forte, com cintilar azul e presença da luminescência característica amarela-alaranjada demonstrada em experimentos anteriores. As variedades incolores, amarela e esverdeadas expostas às radiações dos núcleos dos reatores, desde baixo fluxo (IEN-R1) até o mais alto representado pelo IEA-R1, operando em 2 MW, apresentaram apenas leve reforço, com tendência para a coloração esverdeada e pouca luminescência.

As amostras foram submetidas às mesmas condições de irradiações anteriores, porém com os reatores recém-desligados, isto é sem presença de nêutrons "prontos", e os mesmos resultados foram reproduzidos para todas as variedades como a kunzita, incolores, amarelas e esverdeadas, o que significa que a presença do nêutron em si, não atua ou intensifica a mudança de coloração e luminescência, conforme observadas nas amostras através das aplicações de radiações eletromagnéticas X e γ .

A Tabela abaixo apresenta os nuclídeos observados no espodumênio irradiado com nêutrons emergentes dos reatores nucleares.

Tabela 1 - Principais concentrações de impurezas hospedeiras detectadas em amostras de espodumênio com aplicação do método AAN- k_0 .

VARIETADES	[Mn] (ppm)	[Fe] (ppm)	[Cr] (ppm)
Kunzita - Lilás	(240-460) ± 10	150 ± 10	85 ± 10
Incolor	(95-360) ± 10	(90-180) ± 10	95 ± 10
Amarela	(100-360) ± 10	320 ± 10	90 ± 10
Esverdeada	(140-210) ± 10	315 ± 10	95 ± 10
Hiddenita - verde	(100 -390) ± 20	1720 ± 40	190 ± 20

A relação $[\text{Fe}]/[\text{Mn}]$ detectada varia desde 0,35-1,71 para a kunzita; no intervalo de 1,06-3,55 para as amostras incolores, amarela-esverdeada, e até 3,44 para o verde-esmeralda.

Os resultados mais importantes com aplicação da técnica de AAN-k, destacaram a presença de outras impurezas hospedeiras encontradas nas amostras disponíveis de espodumênio, que foram: Au ($12,6 \pm 0,2$) ppb; Cs ($9,6 \pm 0,4$) ppm; Fe ($0,127 \pm 0,003$) % em amostras clara-amarelas e $\leq 0,05\%$ em amostras lilás; Ga ($53,5 \pm 5$) ppm; Na ($490-700 \pm 50-70$) ppm; Sc (16 ± 2) ppm amostras clara-amarela e ≤ 5 ppm nas amostra lilás; e V (27 ± 3) ppm nas amostras clara-amarelas e ≥ 5 ppm nas amostras lilás

DISCUSSÃO E CONSOLIDAÇÃO⁴⁻⁶

As colorações das variedades de gemas do espodumênio contendo impurezas hospedeiras no retículo cristalino, evidentemente são dependentes da concentração, estado de valência e do número de coordenação químico delas. As intertrocas dos íons de diferentes valências estão sujeitas ao atendimento da regra de balanço das cargas, sendo que algumas séries isomórfas são representadas através de intertrocas simples, como as seguintes: Na, Si \leftrightarrow Ca, Al; Li, $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow$ Mg; Mg, Si \leftrightarrow Al; e Si \leftrightarrow K. Contudo, existe um limite de extensão para que as substituições ocorram, presumivelmente, estabelecido pelo critério, de que um tipo alternativo de estrutura torna-se mais estável, sendo as mais comuns: $\text{Mn} \Rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} e Ca; Ti \leftrightarrow Al; Cr \leftrightarrow Íons férricos; e Sc \Rightarrow íons ferrosos.

O espodumênio incolor, amarelo-esverdeado e lilás, contém predominantemente Mn e Fe como impurezas, cujas relações entre elas determinam suas respectivas colorações, produzidas pela absorção da luz no espectro óptico. A kunzita lilás exhibe $\{[\text{Fe}] / [\text{Mn}]\} < 1$, enquanto que nas demais variedades citadas a relação é menor do que a unidade.

A kunzita lilás e algumas incolores com maior concentração de Mn, quando irradiadas com raios UV, X ou γ , resultam na típica coloração verde intensa, apresentando luminescência e tenebrescência. A fluorescência tem duração de dezenas de horas.

É possível a ocorrência da conversão de Mn^{2+} (rosa) para o Mn^{3+} (verde), através de processo de óxido-redução com o Fe^{3+} , sob processo de irradiação, resultando no Fe^{2+} , e também o inverso da reação pode ocorrer sob forte exposição à luz ou calor. Neste caso, a transformação de cor ocorre, sem a presença de *holes* (buracos) ou elétrons armadilhados, mas meramente através de variação de valência sob processo de irradiação eletromagnética. O processo é reversível e ocorre sob exposição a luz ou calor. O Mn^{2+} e o Mn^{3+} podem substituir o Al 3^+ em 6 *sites*, em dois agrupamentos. O Mn^{4+} pode ser reduzido ao Mn^{3+} através do processo de armadilhamento do elétron em um defeito, seguido da possibilidade de resultar pequena distorção na banda de absorção óptica (15660 cm^{-1}). O armadilhamento do elétron nos centros de restaurações do equilíbrio de carga no grupo resulta em forte distorção nos agrupamentos.

A ausência da banda de transferência de carga $[\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}]$ sugere que as amostras lilás e incolores não possuem Fe^{3+} disponível para formação do acoplamento. As amostras

incolores apresentam somente a banda eletrônica Fe^{2+} . Isto significa que os íons Fe^{3+} são localizados, no mínimo em 2 *sites*, um dos quais está fora do espectro visível de absorção e o outro na interação com o Fe^{2+} que permite a transferência da banda de energia.

O Fe^{2+} pode substituir o *site* Al^{3+} , com compensação de carga oriunda da troca do Li^+ com Ca^{2+} , ou ainda à possível presença de carga intersticial na ocupação do *site* entre Li^+ e Al^{3+} , para atingir a estabilização elétrica. A substituição do Fe^{3+} no *site* Al^{3+} é maior na interação metal-oxigênio covalente, porque o Fe é mais eletronegativo que Al, induzindo o Fe^{3+} a uma armadilha eletrônica. O Fe^{3+} que permite a transferência de banda de carga [$Fe^{2+} - Fe^{3+}$], está fechado para Fe^{2+} , pois Al^{3+} substitui o Fe^{3+} , em processo onde a estabilização de carga não é exigida. As amostras amarelas são ricas em [$Fe^{2+} - Fe^{3+}$].

Nas amostras amarelas-esverdeadas, a banda Fe^{2+} é predominante sobre a [$Fe^{2+} - Fe^{3+}$]. Na amostras verdes, a banda de transferência de carga é mais forte. A relação entre as alturas dos picos Fe^{2+} (9000 cm^{-1}) e da transferência de carga [$Fe^{2+} - Fe^{3+}$] (16000 cm^{-1}) nas amostras amarelas é de 4,5 e apenas 0,5 nas amostras verdes. Este fato sugere que o Fe é a característica principal das amostras amarelas-esverdeadas. A irradiação seguida de aquecimento não modificam a coloração das amostras amarela-esverdeadas, pois as bandas 6100 cm^{-1} e 9000 cm^{-1} são invariáveis nos processos.

A hiddenita verdadeira, variedade rara com coloração verde-esmeralda autêntica, é de grande estabilidade, não apresentando o fenômeno de luminescência óptica e também não se transforma sob efeitos de radiação ionizante, UV e aquecimento.

8. CONCLUSÕES

Ocorreu uma reavaliação geral dos estudos efetuados até o presente com o espodumênio gemológico, inclusive agora com informações obtidas acerca das amostras irradiadas em reatores nucleares, e simultânea aplicação da caracterização pelo método de análise com ativação de nêutrons semi-paramétrico - k_0 .

O objetivo do trabalho foi de obter uma melhor definição da fórmula geral para o espodumênio, envolvendo os possíveis e admissíveis mecanismos de trocas químicas entre seus principais elementos, os substitutos imediatos e inclusões das principais impurezas hospedeiras. É importante destacar que foi dedicada maior ênfase às amostras procedentes do Estado de Minas Gerais, principal produtor do minério no País.

Com a aplicação da técnica de AAN- k_0 foi possível identificar as principais impurezas hospedeiras do mineral, o que permitiu generalizar formulação química mais apropriada para ele: XYZ_2O_8 , onde X = Na, Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} e Li, na representação cristalográfica tipo M2; Y = Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , em M1; e finalmente Z = Si^{4+} e Al^{3+} , formando um tetraedro de cadeia característica, inserido na estrutura cristalina típica.

Os efeitos das mudanças de coloração da kunzita sob presença das radiações, do lilás para o verde-forte com cintilar azulado, e presença da luminescência amarela-alaranjada, foram comprovadas também com as radiações provenientes do núcleo do reator nuclear,

porém isentando a participação do nêutron, mantendo como agentes modificadores as radiações UV, X e γ .

Entretanto, foram estudados os efeitos da irradiação das amostras com nêutrons nos componentes básicos da fórmula, e também na detecção das impurezas hospedeiras típicas do espodumênio, assim como as participações efetivas de algumas destas impurezas no processo de coloração das amostras do mineral natural e sob o processo de irradiação.

O mineral tem sido utilizado como fonte de composto de Li e na joalheira como gema semipreciosa para as amostras não irradiadas. As kunzitas irradiadas, transformadas para o verde-forte aumentam significativamente o valor original, desde que não ocorra o processo de descoloramento sob presença de luz forte ou calor, dentro do limite $<200^{\circ}\text{C}$. Outras aplicações são propostas no uso do mineral nas áreas: dosímetros coloridos para alto nível de radiação, estudos da física da matéria e de formações de centros de cores e de geocronologia, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOUZA CAMPOS, J.E. Notas sobre espodumênios brasileiros. **Gemologia**, v. 1, n. 4, p.14-22, 1956.
2. STASIULEVICIUS, R., FRANCO, R.R. Alguns resultados obtidos em amostras de espodumênio - $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$. **Ciência e Cultura**. V. 21, n.2, p. 213-314, 1969. Resumo das comunicações à XXI Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Porto Alegre, 29 junho à 5 de julho de 1969.
3. SABINO, C.V.S., ROSSI, H.M., KASTNER, G.F., FRANCO, M.B. **Testes relativos à implantação do método k_0 no reator IPR-R1**. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1995. (CDTN-805/95).
4. FUJII, A. T., ISOTANI, S. Optical absorption study of five varieties of spodumene. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 60, n. 2, p. 127-135, 1988.
5. ISOTANI, S., FUJII, A., ANTONINI, R., PONTUSCHKA, W.M., RABBANI, S.R., FURTADO, W.W. Luminescence study of spodumene. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. v. 62, n. 2, 1990.
6. ISOTANI, S., FUJII, A. T., ANTONINI, R., PONTUSCHKA, W. M., RABBANI, S.R., FURTADO, W.W. Optical absorption study of radiation and thermal effects in brazilian samples of spodumene. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**. n. 63 n. 2, 1991.