MINERAIS URANÍFEROS DE PERUS, SP.

WILLIAM GERSON ROLIM DE CAMARGO

Tese apresentada ao Concurso para provimento do Cargo de Professor Catedrático de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo.

ABSTRACT

URANIUM MINERALS FROM PERUS, SP, BRAZIL

William G. R. de Camargo

This paper describes the secondary uranium minerals of the Perus district in São Paulo State, Brazil. The minerals may be genetically related to the igneous intrusions of the area.

The uranium minerals are found in fractures and cracks of pegmatites and tourmaline bearing granites, which have been derived from a granitic magma, responsible also for the formation of the Pirituba granite. However, metamorphic rocks such as micaschists, amphibolites and hornfelses may be also found in the area. Several research methods have been utilized for the study of the uranium minerals, not only for identifying the various mineral species, but also for finding new physical and chemical data for the minerals themselves. The following methods have been used: optical microscopy and X-ray crystallography as the main techniques, and UV fluorescence, radioctivity detection, infra-red spectroscopy, thermal behaviour and chemical procedures as additional methods.

Twelve different species of uranium minerals have been described in this paper: autunite, meta-autunite I, meta-autunite II, hydrogen autunite, phosphuranylite, mineral "X", torbenite, meta-torbenite I, meta-torbenite II, uranophane, beta-uranophane, and uranium opal.

A few of those minerals, meta-autunite II and meta-torbenite II, are artificial species, obtained by meating of autunite and torbernite respectively. Unfortunately, not all the mentioned minerals have been studied thoroughly by the use of all described methods of research, due to occurrence of small amounts. Such are the cases with phosphuranylite, mineral X and hydrogen-autunite.

The mineral "X", thus provisionally designated, is probably a new mineral species. Its physical properties were thoroughly investigated. However, the small quantity available has not allowed trustoworthy chemical analysis. Nevertheless, the physical properties and some spectrographical analysis indicate the mineral as an uranyl phosphate, isostructural with phosphuranylite.

Besides the description of the uranium, the primary minerals of pegmatites and tourmaline granites have been investigated, for field evidences have indicated these rocks as the probable source for uranium. Albite, microcline, tourmalines, lepidolite, quartz and apatite were throughly investigated as far as their physical and chemical properties are concerned.

Apatite seems to be the primary source of uranium. This type of genesis has been reported in several other areas of the globe, where U^{+4} ions replaces Ca^{+2} in the apatite crystal structure.

The very sensitive method of radioactivation analysis has revealed a rate of 56 ppm U for apatite of Perus, which represents a high percentage, when one compares this figure with the amount of U, found in the other pegmatite minerals (3 ppm).

The underground water carrying CO_2 and O_2 in solution, have attacked, oxidized, and dissolved the apatite, forming acid mineralizing solutions containing UO_2^{+2}, Ca^{+2}, HCO_3^{-1}, and PO_4^{-3} ions. Through a neutralizing action, in contact with alkaline solutions, such mineralizing liquids have precipitated autunite and torbernite.

Phosphuranylite has been formed by autunite alteration through pH modification, and the mineral "X" originated by precipitation of Mg-bearing solutions. Uranophane and beta-uranophane resulted from the interaction of colloidall silica and mineralizing fluids, whose ions have provoked colloid fuculation. This mechanism explains the colloform and radiated habit of such minerals.

The uranium-bearing opal had probably a similar origin, that is, by floculation of colloidal silica solutions in contact with electrolites.

INTRODUÇÃO

A região de Perus, SP, distante de São Paulo, Capital, cêrca de 25 km em média, tem sido estudada pormenorizadamente, sob o ponto de vista geológico e petrográfico por diversos autores, dado o interêsse comercial da área para exploração de caulim e feldspatos para a indústria.

Entretanto, sob o ângulo estritamente mineralógico, os trabalhos têm sido por enquanto incompletos, principalmente no que diz respeito aos minerais uraníferos.

Constitui um dos maiores interêsses científicos da região de Perus, a ocorrência de minerais secundários de urânio, cuja origem é até hoje discutida. Perus possui ainda certo interêsse didático, pois se apresenta para o Curso de Geologia de São Paulo, como um campo prático de fácil acesso, para aplicação dos conhecimentos de Mineralogia, Petrografia e Geologia.

Como ocorrência de urânio, embora sem interêsse comercial ou estratégico nas condições que prevalecem atualmente, Perus se destaca como uma ocorrência rara em variedades de espécies uraníferas, dificilmente encontrada em pegmatitos de outras localidades, nacionais ou estrangeiras (Gabelman, 1963).

Os minerais secundários de urânio, que aparecem relacionados a rochas de origem magmática, pegmatitos e granitos turmaliníferos, como em Perus, via de regra não assumem grande importância econômica pela ocorrência em si, como fonte provável para fornecimento de urânio. Porém o caráter colorido e a fluorescência da maioria dos minerais secundários de urânio os tornam fàcilmente reconhecíveis mesmo no campo, sendo por conseguinte bons indicativos de depósitos uraníferos mais profundos. Acresce a isto, a vantagem de serem superficiais e poderem ser localizados sem dispendiosos trabalhos de prospecção.

Constitui objetivo primordial do presente trabalho, descrever os diversos minerais uraníferos que ocorrem na região, bem como interpretar a origem, tanto quanto possível, considerando os dados disponíveis, procurando também correlacionar com outros minerais dos pegmatitos e rochas similares que afloram na região.

TRABALHOS PRÉVIOS

Knecht (1937) foi o primeiro autor que realizou estudos na região de Perus, citando a ocorrência do mineral uranita (autunita) e descrevendo os principais minerais primários dos pegmatitos: ortoclásio, quartzo e turmalina preta, como constituintes essenciais, e albita, muscovita, lepidolita, turmalina rósea, berilo, granada e silimanita como acessórios. É possível que nesta descrição, a apatita de côr verde escuro tenha sido confundida com berilo, uma vez que êste mineral não foi encontrado pelo autor, e nem tampouco por Hasui (1963).

A presença de uraninita (pechblenda), em forma de impregnações, é mencionada por Knecht (1937), e não confirmada entretanto por estudos posteriores. Isto porém não exclui a possibilidade de a uraninita ser encontrada, sob forma submicroscópica, a maiores profundidades. Em Mt. Spokane, Washington, USA (Leo, 1960), a uraninita sòmente foi revelada por difração de raios X, através do reconhecimento de uma raia anômala (= 3, 14 A) no diagrama de pó da autunita, depois de a origem dêste mineral ter sido atribuída à apatita.

Em 1958 Franco estudou a petrografia da região de Perus, focalizando principalmente as rochas originadas por fenômenos de termometamorfismo (hornfelses e xistos termometamórficos), e que ocorrem nas circunvizinhanças dos pegmatitos e granitos turmaliníferos. Os hornfelses apresentam abundante variação mineralógica, sendo constituídos por piroxênio, feldspato, titanita, hornblenda, biotita, labradorita, clinozoísita, apatita, actinolita, turmalinas, flogopita, oligoclásio e vesuvianita. Os xistos termometamórficos, em contraposição, são menos ricos em variedades minerais, exibindo como constituintes principais, granada, silimanita, biotita e quartzo.

Camargo e Coutinho (1960) estudaram o beta-uranofânio, ocorrência descrita pela primeira vez em Perus. O beta-uranofânio se encontra associado à autunita, torbernita, opala uranífera e possìvelmente à fosfuranilita. Os mesmos autores aventam a hipótese, sem entretanto fornecer evidências, de os minerais uraníferos terem se originado da apatita, por processo de alteração meteórica. A apatita, nesse caso, seria ligeiramente uranífera, como acontece em algumas outras ocorrências.

Cordani, Gomes e Girardi (1963) investigaram as rochas cálcio-silicatadas (hornfelses), que resultam da interação metamórfica entre granitos e calcários magnesianos impuros. Além do estudo petrográfico de tais rochas, os mesmos autores analisaram as rochas de metamorfismo regional (muscovita-xistos e anfibolitos) e as intrusivas (granito Pirituba e granitos turmaliníferos). Os hornfelses apresentam associação mineralógica variada, mas com predominância de tremolita, diopsídio, microclínio, flogopita e plagioclásio.

Em 1963, Hasui realizou um estudo sôbre os granitos turmaliníferos, como uma continuação dos trabalhos encetados por Henry Mau em 1954.

Mais recentemente (1963), Gabelman fêz o reconhecimento dos minerais uraníferos de Perus, citando uraninita, pechblenda, autunita, meta-tyuyamunita, torbernita, mostrando que existe maior radioatividade nos granitos e pegmatitos, do que nas rochas encaixantes. Como não existem pormenores sôbre a determinação dos minerais (constantes ópticas, diagramas de pó ou análises químicas), é provável que a citação de uraninita e pechblenda tenha sido extraída da literatura anterior (Knecht, 1937) e que a meta-tyuyamunita, de aspecto amarelo, tenha sido confundida macroscòpicamente com fosfuranilita ou beta-uranofânio, minerais relativamente comuns em Perus, como produtos de alteração de autunita. Gabelman (1963) considera Perus como uma ocorrência excepcional em minerais secundários de urânio em pegmatitos, não só pela quantidade como pela variedade de espécies.

GEOLOGIA DA REGIÃO

A área de Perus é constituída geològicamente de xistos metamórficos regionais da Série São Roque (Precambriano), anfibolitos, granitos Pirituba,, rochas cálcio-silicatadas (hornfelses), granitos turmaliníferos, pegmatitos e depósitos aluvionares de idade recente.

Os xistos formados por metamorfismo regional de sedimentos antigos, são constituídos por filitos e muscovita-xistos, onde predominam quartzo e muscovita como minerais essenciais, mas aparecem ainda biotita, plagioclásio e turmalina como acessórios, além de outros minerais que podem ser considerados como acidentais: silimanita, almandina e magnetita. Os afloramentos de xistos metamórficos são predominantes na região, e constituem as rochas encaixantes da maioria dos demais têrmos litológicos encontrados na região (granitos e pegmatitos).

Os anfibolitos ocorrem em forma de grandes lentes concordantes com os xistos regionais descritos, sendo provàvelmente produtos de metamorfismo de rochas intrusivas básicas introduzidas em antigos sedimentos precambrianos, êstes

hoje transformados em xistos. Os anfibolitos são constituídos mineralògicamente por hornblenda e pelo plagioclásio andesina-labradorita, como componentes essenciais e por quartzo, titanita, epídoto, magnetita, ilmenita, microclínio, biotita, turmalina preta, apatita e clorita, como componentes acessórios.

O quartzo, o microclínio, a turmalina preta e a apatita são provàvelmente constituintes estranhos aos anfibolitos, tendo sido introduzidos posteriormente por soluções provenientes do granito. A biotita, a clorita e o epídoto constituem produtos de alteração do anfibólio, enquanto os demais minerais, magnetita, ilmenita e titanita são constituintes acessórios normais de rochas básicas.

No contacto com os pegmatitos, os anfibolitos apresentam com freqüência impregnações locais de minerais metálicos, como pirrotita, pirita, calcopirita e talvez bornita.

O granito Pirituba, estudado por Moraes Rego e Santos (1938) em outras áreas de ocorrência, faz parte muito provàvelmente de um grande batolito que abrange numerosos afloramentos nas circunvizinhanças da Capital de São Paulo (Serra da Cantareira). São constituídos mineralògicamente por quartzo, oligoclásio, microclínio e biotita, como componentes essenciais, e titanita, zircão, apatita, magnetita e alanita como accessórios. Como produtos secundários de alteração são encontrados sericita e clorita.

Localmente, o granito Pirituba pode estar perturbado, mostrando indícios de gnaissificação, podendo ser confundido nessas condições com gnaiss, se não forem consideradas as correlações genéticas de campo. Depois dos xistos metamórficos, o granito Pirituba predomina na região.

As rochas cálcio-silicatadas (hornfelses) formam lentes intercaladas nos xistos, de maneira concordante, com dezenas de metros de comprimento, sendo por conseguinte, sob o ponto de vista geológico, corpos de pequenas dimensões. Localizam-se nas circunvizinhanças do granito Pirituba, ao qual estão relacionados genèticamente. Os hornfelses são rochas macroscòpicamente de aspecto listrado, constituídos por tremolita, diopsídio, microclínio, plagioclásio e flogopita como elementos essenciais. Tais rochas se formaram por influência metamórfica do magma granítico sôbre calcários magnesianos impuros (Franco, 1958, Coutinho, 1953, 1955, Cordani et al. 1963).

Os granitos turmaliníferos, estudados por Hasui (1963), diferem dos pegmatitos. Possuem granulação média, com cristais de 1 a 5 mm, e são constituídos essenciamente de quartzo, albita, micropertita, e como accessórios principais apresentam turmalinas e apatita. As turmalinas podem ser pretas, róseas, verdes ou pardas, sendo as primeiras as mais freqüentes.

Segundo Hasui (1963), as turmalinas possuem origem secundária, tendo se formado pela ação de soluções boríferas sôbre microclínio, plagicolásio ou muscovita, soluções essas que se difundiram por ondas, formando as bandas características dos granitos turmaliníferos de Perus.

Os pegmatitos, provàvelmente do tipo zonado, ocorrem em forma de grandes entes, diques e pequenos veios, cujas dimensões podem oscilar desde alguns metros até dezenas em largura, e podem atingir até centenas de metros em comprimento. São discordantes em relação aos xistos metamórficos, aos anfibolitos e ao granito Pirituba, estando genèticamente relacionados a êste último.

Os pegmatitos possuem granulação grossa e apresentam como constituintes mineralógicos principais, quartzo, albita, microclínio, turmalinas de diversas côres (preta, rósea, verde e parda), lepidolita, apatita e granada. Os cristais de turmalina são, via de regra, bem idiomorfos, e suas dimensões atingem até 1 m de comprimento por 10 a 20 cm de diâmetro.

Tanto os granitos turmaliníferos como os pegmatitos sofreram processo de alteração hidrotermal, que transformou parcialmente os feldspatos em caulim.

Os depósitos aluvionares ocorrem nas zonas mais baixas da região, ao lon-

go dos riachos e cursos de água. São constituídos por depósitos de argila preta, impregnada de humus, e por areia fina e grosseira não consolidada na base.

Os minerais uraníferos secundários ocorrem em forma de crostas ao longo das fendas e nas cavidades dos granitos turmaliníferos e dos pegmatitos. Mais raramente, contudo, podem aparecer nos xistos encaixantes em zonas imediatamente vizinhas aos corpos intrusivos, tapetando igualmente fendas e diáclases. As fendas podem assumir diversas atitudes: horizontais, verticais e inclinadas, acompanhando provàvelmente o diaclasamento ou a xistosidade das rochas.

Os minerais uraníferos estão talvez ligados genèticamente aos pegmatitos e granitos turmaliníferos, tendo se formado provàvelmente por processo de alteração. Daí o grande interêsse no estudo pormenorizado que se faz na parte final do presente trabalho, dos minerais primários dos pegmatitos e granitos turmaliníferos.

MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO

Diversos métodos foram adotados no presente trabalho, não sòmente com o objetivo da determinação dos vários minerais uraníferos possíveis em Perus, como também identificar outras espécies não uraníferas a êles relacionados genèticamente, reunir novos dados sôbre as propriedades dos minerais de urânio, e pesquisar dados para a interpretação da origem dos minerais uraníferos.

É importante salientar que um único método, raramente é suficiente para a determinação e confirmação de uma espécie mineral, por mais poderoso e perfeito que êle seja, principalmente em se tratando de minerais secundários, geralmente de caráter pulverulento e quase sempre ocorrendo em agregados de várias fases. Todos os métodos apresentam suas limitações naturais, pelo que procuramos, tanto quanto possível, aplicar simultâneamente várias técnicas experimentais.

Durante a aplicação dos métodos escolhidos, foram encontrados alguns resultados e conclusões de caráter geral, não só para o grupo dos minerais uraníferos, como também para os próprios métodos, como variantes ou inovações, que poderão ser aplicadas com êxito no estudo de outras espécies minerais.

Assim foram encontradas, no método de microscopia óptica, variantes para a medida dos índices de refração (Camargo, 1964), e foram elaboradas tabelas para a determinação do pleocroísmo e da birrefringência de minerais uraníferos, que até hoje faltam na literatura, e que se mostraram extremamente úteis e práticas na identificação dêsses minerais.

Na parte referente à difração dos raios X foram utilizadas certas inovações de técnica que serão descritas pormenorizadamente nos respectivos capítulos, tais como a aplicação do instrumento da precessão como câmara de pó (Camargo, 1964), organização de nova tabela de "d"s para a identificação de minerais uraníferos em geral e variante do método de extrapolação de Taylor, para a obtenção de parâmetros unitários de cristais de baixa simetria.

As determinações radiométricas, executadas com cintilômetro ou executadas por processo de autorradiografia gama, principalmente em minerais não uraníferos, tiveram como objetivo primordial localizar a fonte primária do urânio, e com isto estabelecer a origem dos minerais uraníferos nos pegmatitos de Perus.

A espectrografia de raios infravermelhos visou não sòmente à identificação dos anions (PO_4^{-3}, SiO_4^{-4}, etc.) e a determinação da água, sob forma zeolítica ou em agrupamentos hidroxílicos OH^{-1}, como também fornecer subsídio à interpretação da estrutura cristalina, pelo reconhecimento da simetria e arranjo dos agrupamentos atômicos (PO_4^{-3}, SiO_4^{-4}, etc.).

Na análise química dos minerais, foram empregadas as seguintes técnicas:

análise microquímica, espectrografia óptica e análise por ativação, das quais esta última se mostrou mais significativa para a determinação quantitativa do teor de urânio nos minerais não uraníferos.

MICROSCOPIA ÓPTICA

Na determinação das constantes ópticas dos minerais uraníferos e dos demais minerais dos pegmatitos e granitos turmaliníferos, foi utilizado o microscópio polarizador, com o qual foram medidos: índices de refração, pleocroísmo, orientação óptica, birrefringência, etc. Muitas vêzes, a morfologia foi analisada ao microscópio, devido às dimensões exíguas dos cristais.

Em certos casos foi necessário o concurso da platina universal de Fedorow, para a obtenção dos ângulos 2V, muito embora êstes ângulos pudessem ser quase sempre estimados grosseiramente pela figura de interferência ou calculados através dos índices de refração.

Método de imersão

Os índices de refração foram medidos pelo método de imersão, com luz branca ou luz de sódio, conforme a precisão desejada, e com auxílio de uma bateria de líquidos R. P. Cargille (Nova York).

No decorrer das determinações dos índices de refração, defrontamos com o problema de medir os índices em fragmentos de clivagem. Esta propriedade traz como conseqüência orientações preferenciais, as quais não permitem secções convenientes para medida de β ou de γ e α. É impossível ainda, no método clássico dos fragmentos, fazer a determinação da birrefringência máxima, dado o desconhecimento da espessura. A birrefringência máxima é necessária para que se possa medir com segurança os índice γ e α.

Foi proposta, por conseguinte, uma modificação do método convencional de imersão, que se aplica a cristais com clivagens preferenciais (Camargo, 1964). O método é geral e pode ser introduzido na determinação de índices em micas, feldspatos, carbonatos, etc.

Em primeiro lugar, confecciona-se uma secção delgada pelos processos convencionais, colada com bálsamo de Canadá, tendo-se o cuidado de obter a espessura padrão de 30 μ, graças a grânulos de quartzo. Em seguida, a secção é descolada em banho de xilo, na estufa, a 50° C, durante 24 horas. São então liberados os grânulos, que naturalmente se assentarão sôbre a parte desbastada. Nessas condições, como foram os cristais introduzidos na lâmina de maneira inteiramente caótica, é fácil antever orientações ao acaso, em tôdas as direções, às quais poderão ser convenientemente escolhidas para medida dos índices.

Convém salientar que, para os minerais uraníferos hidratados, a descolagem deve ser feita a frio, embora mais demorada, pois o aquecimento, por mais ligeiro que seja, pode afetar o estado de hidratação, e conseqüentemente as propriedades de tais minerais.

Outra técnica foi adotada como variante do método do "spindle axis", para resolver o problema da determinação dos índices nos minerais uraníferos secundários. Êstes minerais apresentam variação do teor de água zeolítica, mesmo de cristal para cristal da mesma espécie, o que se reflete em suas propriedades ópticas. Para se ter uma idéia da variação dos índices ,tornou-se necessário trabalhar sempre com o mesmo cristal, técnica essa não só laboriosa, mas por vêzes impraticável, devido às dimensões microscópicas dos cristais.

A técnica empregada consiste em colar com Araldite, na extremidade de um fio delgado de cobre (fio elétrico ou de agulha de injeção), o cristal a ser estudado. O fio deverá possuir aproximadamente 0,2 mm de diâmetro. Uma vez colado, depois de 24 horas o cristal pode ser manuseado e mergulhado em diversos líquidos, sem perigo de ser perdi-

do, até a final determinação dos índices. O cristal deve ser lavado em xilol, entre duas operações, e poderá ser orientado em diversas posições, por manobras no fio de cobre. As dimensões do cristal devem ser da ordem de 0,2 mm.

Esta técnica foi utilizada com êxito em autunita, torbernita e suas metáfases derivadas, todos compostos de grande instabilidade quanto ao grau de hidratação.

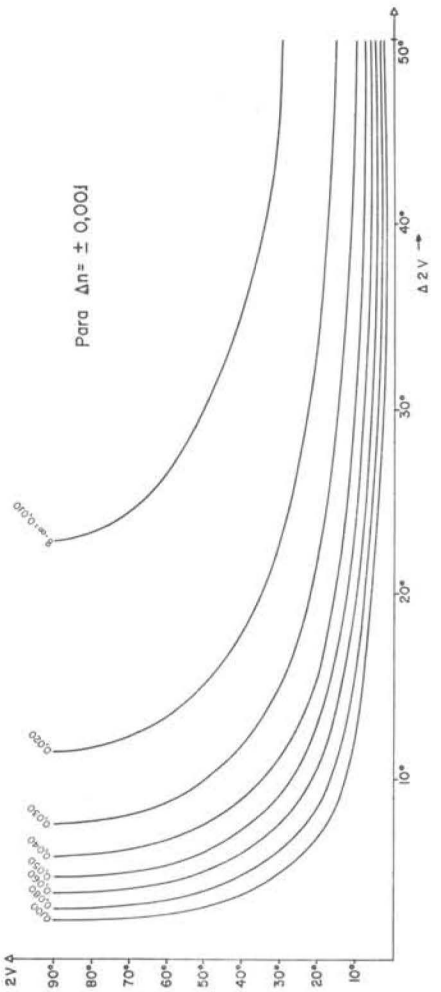


Figura 1 — Curvas representativas da variação do êrro △2V, em função do ângulo 2V. Existe uma curva para cada valor da birrefringência máxima (γ-α). Estas curvas permitem calcular ràpidamente, pelo gráfico, o valor do êrro △2V, desde que se conheçam o ângulo 2V, a birrefringência máxima e o êrro na medida dos índices (△ n).

Determinação do ângulo 2V

Na maioria dos casos estudados no presente trabalho, os ângulos 2V foram calculados pelos três índices de refração. Mesmo para os dados da literatura, onde figuram sòmente os índices, mas não o valor de 2V, êste foi calculado para efeito de comparação.

Em todos os casos, entretanto, os valores dos ângulos 2V foram, embora mais grosseiramente, controlados pelas figuras conoscópicas ao microscópio polarizador. Em alguns casos empregou-se a técnica mais precisa da platina universal de Fedorow.

No cálculo dos ângulos dos eixos ópticos, a partir da fórmula:

$$tg^2V = \frac{\gamma - \beta}{\beta - \alpha}$$

é essencial levar em consideração o fato de que um êrro, por vêzes muito elevado, pode ser introduzido no valor de 2V, tudo dependendo da birrefringência máxima. Se esta possuir valor pequeno, da ordem de 0,00x, um pequeno desvio cometido na medida dos índices, mesmo de ± 0,001, pode provocar erros exagerados em 2V, de acôrdo com a fórmula abaixo:

$$\triangle V = \frac{\pm 1{,}2 \triangle n}{(\gamma - \alpha) \text{ sen } 2V}$$

onde △ V = êrro médio quadrático no ângulo V, △ n = êrro nos índices de refração (considerado o mesmo nos três índices), ($\gamma - \alpha$) = birrefringência máxima e 2V = ângulo dos eixos ópticos.

A figura 1 apresenta a variação dos erros em 2V (△ 2V), para △ n = ± 0,001, para diversos valores da birrefringência e de 2V. Admitimos um êrro constante para todos os três índices. Para △ n mais elevados, os △ 2V podem ser fàcilmente obtidos, através de simples multiplicação por fator constante.

Tabela de pleocroísmos

Os minerais uraníferos podem ser identificados òpticamente graças à tabela

TABELA 1

PLEOCROÍSMOS DE MINERAIS URANÍFEROS

Opacos	Umohoita, Nraninita.
Não pleocróicos	Dumontita, Kasolita, eta-uranopilita, Parsonsita, Sklodowskita, Uranosferita.
Pleocróicos	
Incolor	Andersonita, Beta-uranofânio, Dewindtita, Fourmarierita, Meta-uranocircita, Meta-tyuyamunita, Renardita, Rutherfordina, Sabugalita, Swartzita, Uranofânio, Uranopilita.
Incolor-amarelo esverdeado	Autunita, Cuprosklodowskita, Carnotita, Johannita, Liebegita, Peligotita Rutherfordina, Sengierita, Schoepita, Schroeckingerita, Soddyita, Troegerita, Tyuyamunita, Walpurgita.
Incolor-verde	Torbernita.
Incolor-alaranjado	Zippeita
Incolor-amarelo forte	Becquerelita, Billietita, Fourmarierita, Fosfuranilita, Vandendriesscheita.
Incolor-violeta	Iantinita.
Amarelo pálido-amarelo forte	Autunita, Becquerelita, Billietita, Epi-iantinita, Fosfuranilita, Fourmarierita, Masuyita, Meta-autunita, Vandendriesscheita, Uranospinita.
Amarelo pálido-alaranjado ou avermelhado	Curita.
Amarelo pálido-rosa	Bayleyita.
Amarelo-azul	Meta-torbernita, Vandenbrandeita, Voglita.
Amarelo-pardo	Bassetita, Sharpita, Uvanita.
Verde claro-verde esmeralda	Metazeunerita.
Verde azulado-verde azulado claro	Zeunerita.

de índices de refração, fornecida por Frondel (1958). Entretanto, durante os trabalhos de identificação, sentimos a necessidade de uma tabela de pleocroísmos, que permitisse utilizar esta propriedade como técnica determinativa. O pleocroísmo constitui mais uma propriedade óptica qualitativa, e não quantitativa como os índices de refração e por êsse mesmo motivo, de fácil e rápida determinação ao microscópio polarizador. Conseqüentemente, nos trabalhos de identificação, o pleocroísmo pode sempre fornecer indício rápido para o reconhecimento, tal como acontece com os minerais de rochas.

Com o intuito de auxiliar os trabalhos de identificação dos minerais uraníferos, organizamos uma tabela de pleocroísmos (Tabela 1), com base nos dados da literatura, mas principalmente extraídos de Frondel (1958), Geffroy, Sarcia e Chervet (1960) e outras publicações mais recentes.

O pleocroísmo se mostrou extremamente eficiente no reconhecimento e identificação de minerais uraníferos em secções delgadas montadas, onde é impossível executar medida de índices, como em agregados microscópicos de difícil separação, e ainda particularmente em inclusões. No caso de inclusões, de dimensões exíguas, é impraticável a aplicação de outros processos, ou seja, determinação de índices, de sinal óptico etc., devido às dimensões e ao próprio caráter de inclusão. Entretanto, o pleocroísmo pode ser quase sempre reconhecido, ainda mesmo com interferência de hospedeiro colorido.

Tabela de birrefringências

A determinação das birrefringências é particularmente útil para a identificação de minerais em secções delgadas montadas, mòrmente para o mero reconhecimento em agregados cristalinos ao microscópio, quando outros processos mais precisos (medida de índices de refração etc.) já foram empregados. O reconhecimento dos minerais em secções delgadas é de grande importância para a verificação de relações texturais e conseqüentemente coligir subsídios para a interpretação da gênese e formação dos minerais (seqüência etc.).

Embora sejam encontradas tabelas de índices de refração para minerais uraníferos na literatura especializada (Frondel, 1958), como aliás foi salientado no capítulo anterior, não são encontradas em forma de tabela, para auxiliar os trabalhos de identificação ,as birrefringências dos minerais uraníferos, como acontece normalmente com os minerais de rocha.

A tabela que elaboramos (tabela 2), para birrefringências crescentes, foi preparada com dados extraídos da literatura, mas principalmente provenientes de Frondel (1958) e Geffroy et al. (1960).

As birrefringências variam, nos minerais uraníferos, aproximadamente de acôrdo com a estatística abaixo:

Birrefringência baixa	0,00x	5%
Birrefringência média	0,0x0	75%
Birrefringência alta	0,x00	20%

Como regra geral, os óxidos e hidróxidos apresentam birrefringência alta; os fosfatos, birrefringência baixa; e os restantes, intermediária.

TABELA 2

BIRREFRINGÊNCIAS DE MINERAIS URANÍFEROS

0,001-0,019	Renardita
0.002-0,004	Meta-torbernita
0,007	Haiweeita
0,009-0,012	Cuprosklodwskita
0,010	Dewindtita
0,010-0,013	Meta-autunita
0,010-0,020	Parsonsita
0,011	Uranopilita, Torbernita
0,012	Bassetita
0,013	Meta-uranocircita
0,016-0,017	Novacekita
0,016-0,020	Metazeunerita
0,017-0,020	Saleeita
0,019-0,021	Sabugalita
0,020	Andersonita, Dumontita
0,020-0,030	Uranospinita
0,023	Autunita, Rabbittita

0,023-0,029	Voglita
0,024	Huttonita
0,025-0,027	Uranofânio
0,027	Abernathyita
0,027-0,052	Beta-uranofânio
0,028	Zeunerita
0,030-0,039	Troegerita
0,030-0,040	Vandenbrandeita
0,034	Meta-haiweeita
0,035-0,037	Rutherfordina
0,035-0,045	Schoepita
0,037	Cheralita
0,038	Bergenita
0,039-0,040	Johannita
0,040	Uranospatita
0,040-0,050	Fosfuranilita
0,042	Liebegita
0,045	Bayleyita
0,049-0,051	Schroeckingerita
0,049-0,061	Soddyita
0,050	Uranosferita
0,050-0,080	Fourmarierita
0,060-0,090	Curita
0,060-0,100	Vandendriesscheita
0,065-0,106	Billietita
0,068-0,070	Kasolita
0,075	Swartzita
0,085-0,095	Becquerelita
0,087	Sharpita
0,093	Epi-iantinita
0,110-0,120	Zippeita
0,111	Clarkeita
0,130-0,150	Walpurgita
0,132	Masuyita
0,170-0,300	Carnotita
0,180-0,200	Sengierita
0,219-0,245	Meta-tyuyamunita
0,220-0,280	Tyuyamunita
0,240	Uvanita
0,246	Iantinita
0,270	Richetita

Hábitos cristalinos

Embora em outros grupos minerais, os hábitos dos cristais possam não ser importantes para a determinação, nos minerais uraníferos os hábitos assumem uma importância especial, como característico morfológico para identificação, seja macroscòpicamente, seja em observações microscópicas (lupa ou microscópio polarizador), seja ainda em diagramas de difração de raios-X (método do pó).

Alguns hábitos, como os micáceos e os fibrosos podem ser diagnosticados no diagrama de pó, pela forma especial de meia-lua, apresentada por algumas reflexões (ver capítulo referente ao Método do pó).

A tabela que organizamos (tabela 3) inclui 5 hábitos principais diferentes: tabular, fibroso, reniforme, terroso e eqüidimensional. O hábito tabular ou micáceo é o mais freqüente, incluindo cêrca de 30% dos minerais uraníferos, sendo seguido, em freqüência, pelo hábito fibroso.

TABELA 3

HÁBITOS DOS MINERAIS URANÍFEROS

Tabular (micáceo, hexagonal, escamoso)	Autunita, Becquerelita, Billietita, Curita, Hidrogênio-autunita, Masuyita, Meta-autunita, Meta-torbernita, Meta-uranocircita, Meta-zeunerita, Schoepita, Schoerinckerita, Torbernita, Troegerita, Umohoita, Vandenbrandeita, Voglita, Zeunerita.
Fibroso (acicular, radiado, ripiforme)	Bayleyita, Becquerelita, Beta-uranofânio, Billietita, Iantinita, Johannita, Fosfuranilita, Rabbittita, Rutherfordina, Saleeita, Sabugalita, Sharpita, Uranospatita, Uranosferita, Uranofânio, Uranospinita, Vandenbrandeita.
Terroso (microscristalino, compacto)	Becquerelita, Clarkeita, Rutherfordina, Shoepita.
Reniforme (esferoidal, botrioidal)	Johannita, Liebegita, Uranopilita, Zippeita.
Eqüidimensional	Andersonita, Liebegita, Swartzita, Uraninita.

FLUORESCÊNCIA

Os minerais de Perus, primários ou secundários, uraníferos ou não, foram objeto de estudo quanto às suas propriedades fluorescentes.

Em geral, com algumas exceções devido à presença de envenenadores ou inibidores, os compostos de urânio naturais ou artificiais, que contêm o ion uranilo UO_2^{+2}, apresentam fluorescência verde ou amarela, sob ação da luz solar direta, de luz ultra-violeta (UV) ou raios-X (RX). Esta reação fluorescente constitui uma propriedade intrínseca do ion uranilo, provàvelmente molecular, independente da estrutura cristalina.

A fluorescência solar é notada particularmente nos minerais mais excitáveis como a autunita. A reação fluorescente é provàvelmente causada pela certa porcentagem de radiação ultra-violeta, normalmente existente na luz solar direta. A luz difusa, de dias encobertos, não provoca fluorescência.

A observação da fluorescência, com lâmpadas especiais produtoras de UV, constitui método que auxilia e vem confirmar as determinações dos minerais uraníferos. É útil ainda para localização e separação dos minerais de urânio em agregados e pode constituir instrumento poderoso para prospecção de jazidas de urânio, em operações noturnas, com lâmpadas UV a bateria.

Nas determinações do presente trabalho, foram empregadas fontes de UV americanas (Mineralight, ondas curtas de 2537 A), e lâmpadas de UV de fabricação nacional (Ind. Transformadores Santo Antonio, São Paulo, SP), de ondas curtas (2537 A) e longas (3660 A).

Os RX empregados foram os mesmos da difração, policromáticos, produzidos por tubo de cobre ($\lambda \cong 1{,}5418$ A) ou tubo de cobalto ($\lambda \cong 1{,}7902$ A). As reações observadas aos RX nem sempre coincidem, na côr e na intensidade, às fluorescências ao ultravioleta.

TABELA 4

MINERAIS URANÍFEROS NÃO FLUORESCENTES

Minerais	Prováveis envenenadores				
Bassetita		Fe			
Brannerita		Fe			
Carnotita					V
Clarkeita				Pb	
Coffinita			OH		
Cuprosklodowskita	Cu		OH		
Curita				Pb	
Davidita		Fe	OH		
Fourmarierita				Pb	
Fosfuranilita			OH		
Kasolita			OH		
Johannita	Cu		OH		
Meta-torbenita	Cu				
Meta-tyuyamunita					V
Parsonsita				Pb	
Rauvita					V
Renardita			OH	Pb	
Sengierita	Cu				V
Sklodowskita			OH		
Soddyita			OH		
Torbernita	Cu				
Tyuyamunita					V
Umohoita		Mo			
Uranosferita	Bi		OH		
Uvanita					V
Vandenbrandeita	Cu				
Vandendriesscheita					
Veglita	Cu			Pb	
Walpurgita	Bi				
Zeunerita	Cu				

A autunita, por exemplo, que reage com côr verde limão intensa à radiação UV, apresenta côr verde esmeralda com RX. Outros minerais como o feldspato, não reagem ao UV, mas exibem fluorescência rósea aos RX.

Para a observação sistemática da fluorescência aos RX, foram preparadas lixas com os minerais. O material é finalmente triturado e colado em cartão, com colatudo, araldite ou goma arábica. Tais lixas são expostas aos RX para verificação da fluorescência, apresentando a grande vantagem de exigirem uma quantidade muito pequena de material (aproximadamente 1 mg).

Eventualmente, com prévia preparação de tabelas, os raios X poderiam constituir nôvo método para a determinação fluorescente de minerais, principalmente para o grupo uranífero. Os inconvenientes seriam entretanto: o custo elevado do aparelho de raios X e sua periculosidade. Contudo, em um laboratório de Mineralogia, que já disponha de um equipamento de difração, o primeiro inconveniente pràticamente se anula. Quanto à periculosidade, devido à emissão de radiação secundária da amostra durante a observação, o risco pode ser eliminado pela utilização de um vidro de chumbo, que filtra quase a totalidade das radiações nocivas.

Os inibidores ou envenenadores, que impedem o aparecimento da fluorescência nos minerais que apresentam o ion UO_2^{+2}, são representados pelos seguintes elementos ou ions: Cu, Fe, Mo, OH, Pb, V. Tais elementos inibidores foram determinados graças à correlação entre a composição química e reação fluorescente negativa de certos minerais uraníferos, trabalhando-se com dados extraídos de Frondel (1958) e de Geffroy et al. (1960). A tabela 4 mostra essa correlação.

DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O método da difração de raios X foi utilizado nas pesquisas referentes ao presente trabalho, com diversos propósitos:

1. identificação e confirmação das espécies minerais estudadas, isoladamente ou em mistura de diversas fases (método do pó ou de Debye-Scherrer);
2. determinação dos parâmetros unitários, ou seja, das dimensões da cela unitária e ângulos interaxiais (método do pó e método da precessão para monocristais);
3. determinação de pseudomorfoses, intercrescimentos e inclusões (método da precessão);
4. determinação de defeitos cristalinos e distorções da rêde cristalina (método do pó) e
5. identificação do hábito cristalino em substâncias de granulação fina ou sub-microscópica (método do pó).

Nas pesquisas realizadas foi empregado equipamento de difração de marca Norelco, de fabricação norte-americana, e tubos produtores de raio X, a vácuo, de filamento incandescente. Os anticátodos usados variaram de acôrdo com a finalidade da investigação e da composição química do material analisado: cobre ($CuK\alpha = 1{,}5418$ A), para identificação e trabalhos rápidos; ferro ou cobalto ($FeK\alpha = 1{,}9373$ A e $CoK\alpha = 1{,}7902$ A) para a determinação de parâmetros unitários; molibdênio ($MoK\alpha = 0{,}7107$ A) no método de precessão.

Para os minerais uraníferos em geral e em particular para aquêles estudados no presente trabalho, não houve restrição de anticátodo. Todos os tubos citados, sem exceção, foram aplicados sem perigo de grande absorção, difusão ou fluorescência secundária. Em geral, porém, os minerais uraníferos são altamente absorventes, devido à composição química rica em urânio, o que traz como conseqüência exposições mais prolongadas.

Método do Pó

O método do pó de Debye-Scherrer foi empregado para resolver, na maioria, os problemas que surgiram no decorrer dos trabalhos de pesquisa, mas principalmente na identificação dos minerais e na determinação mais precisa dos parâmetros unitários.

Foi utilizado o método fotográfico, em câmaras de pó, tipo Buerger, de fabricação Philips (Azaroff e Buerger,

1958), com 114,59 mm de diâmetro, ou as mesmas câmaras modificadas para 57,3 mm de diâmetro (Camargo, 1963). As câmaras de menor diâmetro foram aplicadas exclusivamente para casos de identificação ou confirmação de fases isoladas. Para determinação de várias fases, o que requer maior resolução das raias, ou ainda para obtenção dos parâmetros unitários, os quais exigem maior precisão, foram empregadas, de preferência, câmaras de maior diâmetro.

Para as fotografias, aplicou se filme próprio para raios X marca Kodak, Medical no-Screen Duplitized. Os tempos de exposição variaram consideràvelmente, em conseqüência de fatôres intrínsecos e extrínsecos ao material estudado: composição química, diluição e espessura da amostra preparada, anticátodo empregado, regime de operação (voltagem e amperagem), diâmetro da câmara, abertura do colimador, etc., como também da própria natureza da investigação.

Para meras identificações, os tempos podem ser relativamente curtos (1-3 horas em câmaras de 57,3 mm, tubo de Cu, e regime máximo de 50 kV — 20 mA). Contudo, para determinação de parâmetros, que exigem radiações de maior resolução, como FeKα e CoKα, as exposições podem atingir fàcilmente 24 horas. De maneira geral, as exposições variaram de 3 até 24 horas.

Como normalmente são muitos os fatôres envolvidos, é sempre difícil prever, por cálculo, o tempo de exposição, muito embora seja sempre possível fazer uma estimativa aproximada, conhecendo-se a composição química do material e alguns dos fatôres mencionados.

Para a preparação das amostras, o material é prèviamente triturado em almofariz de ágata, até aproximadamente uma granulação de 200 "mesh". Esta trituração, entretanto, não deve ser exagerada, para que não sejam provocados fenômenos de distorções ou desordens na rêde cristalina, principalmente nos minerais de clivagem fácil como os uraníferos (Camargo, 1965). O material triturado é misturado com cimento aglutinante (colódio, colatudo ou araldite), e com esta mistura são preparados cilindros com aproximadamente 0,2 mm de diâmetro.

Quando êstes cilindros não podem possuir êsse diâmetro, devem ser porém os mais finos possíveis. Cilindros espessos são altamente absorventes e provocam deslocamentos nas raias do diagrama de pó, e que conseqüentemente vem afetar a precisão das medidas. Portanto, a confecção da amostra é da maior importância nos trabalhos de determinação dos parâmetros.

O colatudo Duco e o colódio apresentam secagem rápida, enquanto a araldite sòmente se torna bem consolidada após 24 horas. Em compensação, os cilindros de araldite são mais elásticos e menos quabradiços, sendo mais próprios para conservação e arquivo.

O colatudo é amorfo, mas apresenta cristalização incipiente, que se nota ao microscópio polarizador, e que é revelado no diagrama de pó, sob forma de 2 raias difusas na região frontal. Estas raias podem constituir sérios inconvenientes, pois podem mascarar linhas de intensidade muito fraca ou então podem provocar erros na apreciação das intensidades relativas.

Na tabela abaixo, fornecemos os ângulos 2θ (colatudo) e correspondentes "d"s para as três radiações empregadas no método do pó: FeKα, CoKα, CuKα, (câmara de 1 14,59 mm):

Radiação	2θ (graus)			espaçamentos (A)			
	iníc.	fim	méd.	larg.	max.	min.	med.
FeKα							
Raia 1	6,5	9,7	8,1	3,2	17,0	11,5	14,7
Raia 2	17,4	26,0	21,7	8,6	6,4	4,3	5,4
CoKα							
Raia 1	6.0	9,0	7,5	3,0	17,0	11,5	14,7
Raia 2	16,0	24,0	20,0	8,0	6,4	4,3	5,4
CuKα							
Raia 1	5,2	7,6	6,4	2,4	17,0	11,5	14,7
Raia 2	13,8	20,6	17,2	6,8	6,4	4,3	5,4

Para trabalhos de maior precisão, ou para o estudo de minerais amorfos, como a opala, não se empregou o colatudo, pelas razões expostas. Utiliza-

ram-se capilares de vidro Lindemann ou cristais aciculares de turmalina ou estibinita como suportes do pó analisado. Nestes casos, o pó é externamente aderido ao suporte, prèviamente untado com pequena quantidade de vaselina sólida. Nessas condições, o pó mineral forma uma camada envoltória de pequena espessura, que pràticamente não absorve os raios X incidentes. As raias são, em conseqüência, bem mais delgadas e o "background" negligível.

Mesmo os capilares de vidro Lindemann podem ocasionar raias difusas, semelhantes às do colatudo, embora sejam raias bem mais débeis. Por conseguinte, em trabalhos de maior responsabilidade devem ser preferidos cristais aciculares.

Os filmes foram em geral medidos em aparelhos de leitura providos de vernier de precisão igual a ± 0,025 mm (leitor). Entretanto, para mera identificação de rotina ou de confirmação, são suficientes medidas com réguas de graduações de 0,5 mm (precisão = ± 0,25 mm).

Para a identificação final da substância, torna-se necessário comparar o diagrama de pó obtido com padrões conhecidos, que normalmente são fornecidos pelo fichário ASTM (X-ray powder pattern file) ou são encontrados na literatura, quando se trata de substância descoberta mais recentemente. Convém lembrar que o fichário ASTM apresenta uma certa defasagem em relação à literatura, e nessas condições é muito freqüente não se encontrar o padrão correspondente no fichário.

Entretanto, mesmo no caso de ser encontrado o padrão no fichário ASTM ou na literatura, é sempre recomendável determinar o padrão de "d"s calculados, em trabalhos de maior responsabilidade. Com freqüência, os padrões ASTM são incompletos, seja por falta de revisão, o que é aliás advertido pelos próprios editores, seja ainda pelo fato de amostras de localidades diferentes nem sempre apresentarem tôdas as raias teòricamente possíveis.

Para a identificação, o método de pó constitui uma das técnicas mais poderosas para se conhecer uma dada espécie cristalina, natural ou artificial. Existindo em geral um número grande de "d"s (mais de 30) em um diagrama de pó, é muito remota a possibilidade de serem encontradas duas substâncias diferentes, com a mesma estrutura cristalina, e conseqüentemente a mesma série de "d"s e respectivas intensidades.

Na determinação dos parâmetros unitários, o método do pó supera os métodos de monocristal na precisão, desde que seja bem conhecida a indiciação do respectivo diagrama de pó.

O reconhecimento das distorções cristalinas e dos hábitos dos minerais pode ser feito pelo método de pó, pela aparência das raias. Nas distorções da rêde cristalina ("random-layer structures" e "stacking fault structures"), as reflexões são difusas e às vêzes assimétricas. As raias são em geral bem nítidas na borda inicial e de contôrno impreciso na outra borda (fig. 2). Nos hábitos micáceos ou fibrosos, as reflexões *OOl* ou *hkO* apresentam-se em forma de meia-lua, denunciando orientação preferencial dos grânulos cristalinos, durante a confecção da amostra cilíndrica. Êste fenômeno, que em medidas de precisão se torna um inconveniente, nos casos de identificação e indiciação das reflexões, constitui antes uma vantagem.

As orientações preferenciais são verificadas na autunita (nas 3 fases), na torbernita (nas 3 fases) e hidrogênio-autunita, como casos de hábitos micáceos, e no beta-uranofânio, fosfuranilita e mineral X, como casos de hábitos fibrosos.

Identificação dos Minerais Uraníferos: Tabela de "d"s

As tabelas ASTM (X-ray powder pattern file) de espaçamentos "d"s, dos sistemas Hanawalt ou mesmo do sistema Fink, mais moderno, para a determinação roentgenográfica das substâncias cristalinas, baseiam-se nas intensidades

relativas (I/I_0) das 3 ou 8 raias mais fortes do diagrama de pó. Nessas condições, as tabelas são extremamente práticas e eficientes para a determinação de substâncias puras.

Quando porém existe uma mistura de duas ou mais fases, na mesma amostra, como é o caso dos minerais uraníferos secundários, e em geral dos minerais pulverulentos e submicroscópicos, o problema se torna de difícil solução. Tal fato se deve à superposição das reflexões débeis, que em conjunto se comportam como raias intensas, desviando o rumo da solução.

Para duas fases, o problema ainda pode ser resolvido pelos sistemas acima mencionados, embora com alguma dificuldade. Para 3 fases ou mais, entretanto, o problema pode ser considerado insolúvel, sem um controle paralelo óptico, químico ou espectrográfico. De um modo geral, a solução para diversas fases sòmente é atingida através de vários contrôles paralelos.

Contudo, para grupos relativamente pequenos, constituídos de número reduzido de minerais, o problema pode ser solucionado com tabelas restritas exclusivamente aos minerais do grupo, aproveitando-se os "d"s e desprezando as intensidades, como elementos determinativos. As intensidades, não obstante, poderão servir para contrôle posterior, de valor relativo, mesmo porque, se as proporções das diversas fases na mistura forem desiguais, as intensidades terão importância insignificante.

A tabela que propomos para o grupo dos minerais uraníferos (aproximadamente em número de 80), considera os "d"s sem as respectivas intensidades, arranjados em ordem decrescente até 3,50 A. As intensidades são também colocadas, sem porém efeito determinativo. Os espaçamentos inferiores a 3,50 A foram desprezados, principalmente porque abaixo dêste valor, os "d"s nos diversos minerais pràticamente se confundem, sendo raramente característicos para a identificação.

Na tabela estão incluídos os espaçamentos da totalidade dos minerais uraníferos, representando por conseguinte uma mistura teórica de todos os minerais, como se fôsse um diagrama de pó gigante. Qualquer mistura, por maior que seja o número de fases presentes, pode ser ràpidamente comparada com a tabela, dando-se sempre uma certa margem de segurança devido aos erros experimentais e às misturas isomorfas.

Embora esta tabela tenha sido organizada para minerais uraníferos e tenha prestado grande auxílio na identificação dos filmes de raios X do presente trabalho, outras tabelas organizadas em moldes semelhantes poderiam ser preparadas para outros grupos de minerais pulverulentos, que apresentam na prática problemas eqüivalentes. As tabelas seriam elaboradas graças à superposição dos diagramas de pó dos minerais conhecidos do grupo. Os minerais desconhecidos não se encaixam na tabela, sendo fácil conseqüentemente reconhecer a presença de impurezas, minerais estranhos ao grupo e mesmo minerais novos.

As tabelas são especialmente adequadas para minerais que, com freqüência, se apresentam em estado pulverulento ou submiscroscópico, como os minerais argilosos, bauxíticos, limoníticos, niquelíferos, cloritas, minerais de manganês, etc. e possìvelmente minerais de rocha.

A tabela pode apresentar certas falhas e inconvenientes que qualquer método apresenta, decorrentes dos erros experimentais e variação de "d"s na mesma espécie (solução sólida, estado de hidratação, etc.). Tais inconvenientes são, porém, comuns também aos sistemas Hanawalt ou Fink.

A tabela 5 foi preparada com dados extraídos de Frondel (1958), de

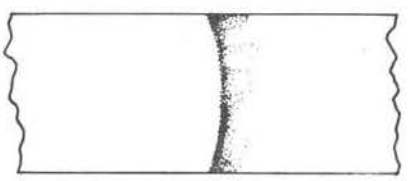


Figura 2 — Raia difusa, característica de fenômenos de desordem cristalina ("random-layer structure" ou "stacking fault structure") (desordem de empilhamento).

Geffroy et al. (1960) e da literatura especializada (McBurney e Murdoch, 1959, Frondel e Ito, 1956, Abelledo, et al., 1960, Outerbridge et al., 1960, e outros).

TABELA 5

ESPAÇAMENTOS INTERPLANARES DE MINERAIS URANÍFEROS

d(A)	I	MINERAL	d(A)	I	MINERAL
19,40	3	Rabbittita	8,76	10	Swartzita
18,60	1	Rabbittita	8,68	9	Liebigita
14,30	3	Schroeckingerita	8,66	9	Meta-torbernita
14,30	2	Umohoita	8,65	4	Zippeita
13,10	9	Bayleyita	8,64	5	Heinrichita
13,00	10	Andersonita	8,63	3	Rabbittita
11,30	5	Rabbittita	8,60	3	Saleeita
10,98	1	Clarkeita	8,59	10	Troegerita
10,70	10	Rauvita	8,59	6	Bassetita
10,66	1	Na-uranospinita	8,57	2	Umohoita
10,65	1	Walpurgita	8,54	10	Na-autunita
10,50	4	Renardita	8,53	1	Masuyita
10,38	10	Wyartita	8,51	10	Meta-autunita
10,34	3	Fosfuranilita	8,51	10	Meta-tyuyamunita
10,33	10	Autunita	8,51	1	Becquerelita
10,33	9	Zeunerita	8,48	7	Schoeckingerita
10,30	10	Torbernita	8,48	10	Na-uranospinita
10,29	10	Mineral de Bignand	8,42	10	Sklodowskita
10,24	2	Arsenuranilita	8,42	10	Na-uranospinita
10,18	10	Tyuyamunita	8,41	8	Arsenuranilita
10,16	2	Parsonsita	8,33	1	Clarkeita
10,15	10	Novackita	8,27	1	Liebigita
9,94	1	Meta-tyuyamunita	8,24	10	Rabbittita
9,90	4	Walpurgita	8,21	2	Uranopilita
9,85	10	Saleeita	8,19	7	Meta-uranocircita
9,82	10	Sengierita	8,18	10	Cuprosklodowskita
9,82	10	Heinrichita	8,12	8	Ranquilita
9,69	10	Sabugalita	8,05	2	Haiweeita
9,61	1	Zippeita?	7,97	10	Andersonita
9,51	3	Andersonita	7,97	10	Renardita
9,41	4	Na-uranospinita	7,93	10	Ba-uranotilo
9,40	1	Zeunerita	7,91	10	Fosfuranilita
9,26	10	Ranquilita	7,88	10	Uranofânio
9,18	8	Uranopilita	7,87	1	Weeksita
9,14	9	Abernathyita	7,86	2	Fourmarierita
9,14	10	Haiweeita	7,83	10	Beta-uranofânio
9,03	10	H-autunita	7,79	8	Rabbittita
8,98	8	Weeksita	7,73	10	Johannita
8,97	1	Autunita?	7,72	10	Arsenuranilita
8,85	10	Uranospinita	7,69	4	Dumontita
8,76	10	Meta-zeunerita	7,66	10	Bayleyita

d(A)	I	MINERAL
7,65	1	Wyartita
7,63	10	Epi-iantinita
7,60	10	Iantinita
7,60	1	Mineral de Bignand
7,53	10	Billietita
7,53	2	Boltwoodita
7,50	10	Becquerelita
7,49	10	Schoepita
7,41	8	Vandendriesscheita
7,31	10	Zippeita?
7,31	9	Swartzita
7,26	10	Schroeckingerita
7,19	10	Umohoita
7,15	3	Rabbittita
7,12	10	Uranopilita
7,11	10	Weeksita
7,10	10	Masuyita
7,06	10	Zippeita
6,97	4	Dumontita
6,92	1	Parsonsita
6,88	10	Mineral de Margnac
6,83	4	Fourmarierita
6,82	10	Mineral de Margnac
6,81	4	Zeunerita
6,81	10	Boltwoodita
6,81	10	Liebigita
6,81	1	Rabbittita
6,80	4	Novacckita
6,74	1	Schoepita
6,70	2	Autunita
6,70	2	Clarkeita
6,66	4	Beta-uranofânio
6,63	2	Becquerelita
6,62	3	Tyuyamunita
6,62	2	Ranquilita
6,61	6	Kasolita
6,61	4	Torbernita
6,61	4	Uranofânio
6,57	1	Meta-torbernita
6,56	10	Carnotita
6,56	2	Andersonita
6,56	1	Walpurgita
6,56	1	Sabugalita
6,53	4	Bayleyita
6,51	2	Meta-tyuyamunita
6,50	2	Saleeita
6,49	2	Vandendriesscheita
6,47	3	Rabbittita
6,45	2	Zippeita
6,43	2	Masuyita
6,40	5	Boltwoodita
6,37	5	Swartzita
6,37	3	Renardita
6,37	2	Sklodowskita
6,35	1	Rabbittita
6,28	10	Curita
6,24	1	Becquerelita
6,19	2	Kasolita
6,17	1	Weeksita
6,16	9	Johannita
6,15	4	Beta-uranofânio
6,14	8	Soddyita
6,11	4	Dumontita
6,11	2	Liebegita
6,10	6	Cuprosklodowskita
6,09	2	Schoepita
6,03	3	Parsonsita
5,99	2	Uranopilita
5,91	5	Sklodowskita
5,90	6	Uvanita
5,85	4	Bayleyita
5,83	8	Renardita
5,83	5	Fosfuranilita
5,83	5	Rabbittita
5,83	1	Rauvita
5,83	1	Swartzita
5,80	2	Arsenuranilita
5,77	8	Clarkeita
5,75	5	Sengierita
5,75	2	Parsonsita
5,72	5	Rabbittita
5,68	10	Andersonita
5,68	4	Dumontita
5,68	2	Novacekita
5,64	1	Walpurgita
5,63	7	Abernathyita
5,63	1	Becquerelita
5,59	4	Johannita
5,59	1	Sabugalita
5,57	9	Weeksita
5,57	6	Uranospinita
5,57	1	Zippeita?
5,56	5	H-autunita
5,53	2	Haiweeita
5,51	4	Uranopilita
5,50	10	Swartzita
5,50	7	Troegerita
5,47	5	Meta-zeunerita
5,46	3	Saleeita
5,45	6	Na-uranospinita
5,45	5	Boltwoodita
5,44	4	Zippeita
5,44	1	Walpurgita
5,42	6	Meta-torbernita

d(A)	I	MINERAL
5,42	4	Uranofânio
5,42	2	Schroeckingerita
5,40	9	Liebigita
5,39	7	Meta-autunita
5,37	6	Meta-uranocircita
5,37	2	Epi-iantinita
5,36	5	Na-autunita
5,31	4	Kasolita
5,27	5	Zeunerita
5,25	6	Uranosferita
5,22	10	Andersonita
5,22	3	Rabbittita
5,19	6	Mineral de Bignand
5,19	2	Meta-tyuyamunita
5,18	5	Wyartita
5,18	3	Torbernita
5,16	2	Parsonsita
5,13	1	Uranopilita
5,13	1	Swartzita
5,12	1	Carnotita
5,11	4	Abernathyita
5,10	7	Uranospinita
5,10	4	Ranquilita
5,08	4	Bayleyita
5,07	7	Zeunerita
5,07	4	Beta-uranofânio
5,06	8	Novacekita
5,06	4	Vandenbrandeita
5,04	10	Ca-urcilita
5,04	4	Meta-zeunerita
5,04	4	Troegerita
5,02	9	Tyuyamunita
5,02	2	Sengierita
5,01	1	Walpurgita
4,98	4	Renardita
4,97	4	H-autunita
4,96	8	Autunita
4,96	6	Meta-torbernita
4,96	5	Meta-autunita
4,95	8	Saleeita
4,95	1	Liebigita
4,94	9	Torbernita
4,92	1	Fosfuranilita
4,91	10	Sengierita
4,90	3	Meta-uranocircita
4,90	1	Haiweeita
4,89	10	Bassetita
4,89	4	Bayleyita
4,87	1	Walpurgita
4,87	1	Parsonsita
4,86	9	Sabugalita
4,85	4	Beta-uranofânio

d(A)	I	MINERAL
4,84	2	Johannita
4,83	3	Weeksita
4,83	3	Heinrichita
4,82	8	Swartzita
4,82	7	Cuprosklodowskita
4,82	4	Sklodowskita
4,81	5	Rabbittita
4,81	4	Na-autunita
4,80	6	Umohoita
4,80	4	Renardita
4,80	1	Masuyita
4,79	8	Schroeckingerita
4,77	1	Zippeita?
4,76	5	Uranofânio
4,76	2	Wyartita
4,76	2	Kasolita
4,76	1	Uranopilita
4,74	4	Boltwoodita
4,74	3	Uranosferita
4,73	2	Fosfuranilita
4,71	7	Rabbittita
4,71	6	Becquerelita
4,71	3	Soddyita
4,71	1	Bayleyita
4,66	6	Bassetita
4,63	6	Ranquilita
4,62	2	Swartzita
4,61	1	Uranopilita
4,60	10	Rutherfordina
4,60	4	Uvanita
4,59	2	Billietita
4,58	4	Weeksita
4,58	4	Abernathyita
4,58	2	Vandendriesscheita
4,58	2	Zeunerita
4,56	10	Ca-urcilita
4,56	6	Haiweeita
4,55	6	Liebigita
4,55	4	Beta-uranofânio
4,54	2	Bayleyita
4,53	1	Carnotita
4,51	4	Saleeita
4,51	1	Rabbittita
4,51	1	Sklodowskita
4,50	1	Novacekita
4,48	9	Soddyita
4,48	6	Autunita
4,48	4	Torbernita
4,48	3	Weeksita
4,48	1	Meta-tyuyamunita
4,47	10	Ranquilita
4,46	2	Swartzita

d(A)	I	MINERAL
4,43	3	Abernathyita
4,42	6	Haiweeita
4,42	3	Fosfuranilita
4,41	2	Bayleyita
4,40	2	Uranospinita
4,39	4	Sabugalita
4,38	6	Johannita
4,37	8	Rabbittita
4,37	7	Renardita
4,37	4	Uranosferita
4,37	2	Swartzita
4,36	3	H-autunita
4,35	7	Troegerita
4,35	6	Andersonita
4,35	4	Masuyita
4,35	3	Meta-zeunerita
4,33	4	Sklodowskita
4,32	4	Boltwoodita
4,32	5	Meta-torbernita
4,31	5	Na-uranospinita
4,31	1	Becquerelita
4,30	1	Fosfuranilita
4,29	10	Vandenbrandeita
4,29	10	Dumontita
4,29	8	Rutherfordina
4,29	2	Uranofânio
4,29	2	Cuprosklodowskita
4,28	10	Uranopilita
4,28	6	Meta-autunita
4,28	1	Rabbittita
4,27	5	Zippeita
4,27	1	Zippeita?
4,27	1	Vandendriesscheita
4,25	10	Parsonsita
4,25	3	Carnotita
4,24	3	Bassetita
4,23	4	Na-autunita
4,22	5	Meta-tyuyamunita
4,21	6	Meta-uranocircita
4,20	3	Johannita
4,19	8	Sklodowskita
4,19	8	Kasolita
4,19	6	Andersonita
4,19	2	Saleeita
4,18	5	Sengierita
4,17	2	Schroeckingerita
4,17	1	Curita
4,17	1	Liebigita
4,15	1	Uranosferita
4,13	4	Epi-iantinita
4,11	3	Beta-uranofânio
4,11	2	Boltwoodita
4,10	4	Zippeita?
4,10	1	Walpurgita
4,09	9	Cuprosklodowskita
4,09	4	Clarkeita
4,08	10	Schoepita
4,07	5	Mineral de Bignand
4,05	6	Bassetita
4,05	3	Rabbittita
4,04	5	Sengierita
4,04	5	Heinrichita
4,04	4	Andersonita
4,04	2	Liebigita
4,04	1	Schroeckingerita
4,03	3	Rabbittita
4,02	1	Uranopilita
4,02	2	Tyuyamunita
4,00	5	Sklodowskita
3,99	9	Renardita
3,99	6	Ba-uranotilo
3,99	1	Zippeita?
3,97	9	Curita
3,97	4	Dewindtita
3,97	4	Parsonsita
3,97	1	Walpurgita
3,96	6	Fosfuranilita
3,95	1	Liebigita
3,94	9	Uranofânio
3,94	1	Vandendriesscheita
3,92	2	Masuyita
3,90	6	Rutherfordina
3,88	3	Zippeita
3,88	3	Fosfuranilita
3,87	7	Johannita
3,87	7	Uranosferita
3,86	2	Uranopilita
3,86	1	Meta-torbernita
3,85	10	Arsenuranilita
3,85	2	Vandenbrandeita
3,85	2	Swartzita
3,84	8	Abernathyita
3,84	4	Weeksita
3,84	3	Rabbittita
3,83	6	Bayleyita
3,83	1	Novacekita
3,82	5	Renardita
3,82	3	Andersonita
3,82	2	Haiweeita
3,81	3	Fosfuranilita
3,80	9	H.-autunita
3,79	9	Iantinita
3,79	9	Troegerita
3,79	1	Dumontita

d(A)	I	MINERAL	d(A)	I	MINERAL
3,78	9	Epi-iantinita	3,59	9	Uranospinita
3,77	9	Bil'ietita	3,59	8	Iantinita
3,77	1	Meta-tyuyamunita	3,59	7	Autunita
3,75	9	Dumontita	3,59	7	Abernathyita
3,75	8	Becquerelita	3,59	1	Schroeckingerita
3,75	2	Liebigita	3,58	10	Meta-uranocircita
3,75	1	Beta-uranofânio	3,58	9	Torbernita
3,74	5	Uranospirita	3,58	9	Novacekita
3,74	6	Sengierita	3,58	6	Ranquilita
3,73	4	Johannita	3,58	3	Ba-uranotilo
3,73	2	Soddyita	3,58	3	Liebigita
3,72	2	Vandenbrandeita	3,56	8	Becquerelita
3,71	9	Meta-zeunerita	3,56	6	Troegerita
3,71	8	Andersonita	3,55	7	Meta-zeunerita
3,71	1	Rabbittita	3,55	7	Weeksita
3,70	2	Wyartita	3,55	5	Wyartita
3,70	2	Bayleyita	3,55	1	Meta-tyuyamunita
3,69	10	Meta-to bernita	3,54	8	Masuyita
3,68	10	Heinrichita	3,54	5	Billietita
3,68	8	Na-uranospinita	3,54	4	Haiweeita
3,68	2	Ranquilita	3,53	5	Carnotita
3,67	4	Torbernita	3,53	5	Swartzita
3,66	9	Zippeita?	3,53	4	Curita
3,66	7	Swartzita	3,53	2	Arsenuranilita
3,65	5	Uranopilita	3,53	7	Kasolita
3,64	8	Schoepita	3,53	4	Johannita
3,64	1	Saleeita	3,52	6	Sklodowskita
3,63	8	Meta-autunita	3,51	8	Torbernita
3,63	4	Zippeita	3,51	8	Zippeita
3,61	9	Vandendriesscheita	3,51	7	Meta-torbernita
3,60	10	Zeunerita	3,51	7	H-autunita
3,60	6	Umohoita	3,51	6	Beta-uranofânio
3,60	4	Uranofânio	3,51	5	Zippeita?
3,60	3	Epi-iantinita	3,51	4	Uranofânio
3,60	3	Rabbittita	3,50	9	Meta-autunita

Análise dos erros nos Diagramas de Pó

Os erros absolutos ou relativos, que incidem sôbre as linhas do diagrama de pó, variam de acôrdo com o valor do ângulo θ, quer sejam expressos em $\triangle d$, $\triangle r$, $\triangle Q$, onde d = espaçamento interplanar, r = vetor do retículo recíproco e $Q = r^2$. O uso de um ou outro êrro depende da finalidade do trabalho.

O estudo da variação dos erros nos diagramas de pó possui particular importância, a fim de se conhecer prèviamente o êrro esperado de certas medidas experimentais. É inútil empregar um método rigoroso, quando os dados originais apresentam erros mais elevados.

Nos diagramas dos minerais uraníferos, geralmente não ocorrem linhas de retro-reflexão, devido a causas várias, que serão analisadas em outro capítulo. Nessas condições, os erros esperados correspondem aos espaçamentos dentro da faixa 10-2 A, onde 10 A representa o espaçamento máximo aproximado da maioria dos minerais uraníferos (Ver Tabela 5) e 2 A, o espaçamento mínimo verificado na prática.

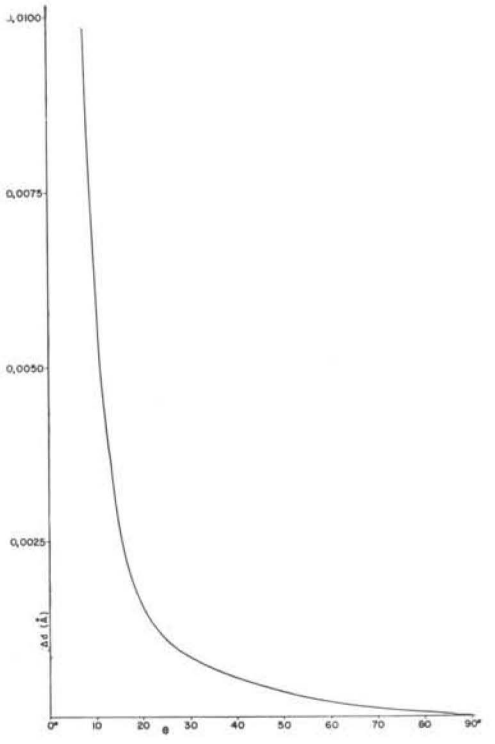


Figura 3 — Variação do êrro absoluto $\triangle$ d, em função de θ, de acôrdo com a equação $\triangle d = d \cot g\ \theta\ \triangle\ \theta$ (equação 1). Radiação $CuK\alpha$, $\triangle\theta = 0{,}0125^{\circ}$, método 4 θ, menor divisão do leitor = 0,05 mm.

O valor de $\triangle$ d pode ser calculado por diferenciação da equação de Bragg, admitindo-se λ como constante:

$$\lambda = 2\ d\ \text{sen}\ \theta$$
$$0 = 2\ \triangle\ d\ \text{sen}\ \theta + 2\ d\ \cos\theta\ \triangle\ \theta$$
$$\triangle\ d = \pm\ d\ \text{cotg}\ \theta\ \triangle\ \theta \qquad (1)$$

equação que fornece o valor do êrro absoluto que incide sôbre os espaçamentos interplanares. O êrro relativo será:

$$\triangle d/d = \pm\ \text{cotg}\ \theta\ \triangle\ \theta \qquad (2)$$

$\triangle\ \theta$ é o êrro que incide sôbre o ângulo θ, êrro que depende de diversos fatôres: condições de leitura (com régua milimétrica ou leitor com paquímetro de vernier) e condições do próprio filme (definição e resolução das raias, "background", absorção da amostra, etc.). Como estas últimas condições são mais particulares e dependem dos casos individuais, apreciaremos apenas as condições de caráter geral, ou seja, aquelas afetadas exclusivamente pelas condições de leitura.

Os leitores de paquímetro, providos de vernier, apresentam, em geral, a menor divisão da régua = 0,05 mm, a qual eqüivale a 0,05°, em filme de 360 mm de comprimento (câmara com diâmetro de 114,59 mm). A precisão de uma leitura será:

$$x \pm \triangle\ x = x \pm 0{,}025^{\circ}$$

O êrro em θ dependerá do número de leituras. Para a determinação de 4θ, são feitas duas leituras x_1 e x_2. Então:

$$4\theta \pm \triangle\ 4\theta = (x_1 \pm 0{,}025^{\circ}) - (x_2 \pm 0{,}025^{\circ})$$
$$4\theta \pm \triangle\ 4\theta = (x_1 - x_2) \pm 0{,}05^{\circ}$$
$$\triangle\ 4\theta = \pm\ 0{,}05^{\circ}$$
$$\triangle\theta = \pm\ 0{,}0125^{\circ} = 0{,}000216\ \text{rad}$$

Por conseguinte, o êrro $\triangle\ \theta$, quando se mede o ângulo 4θ, é igual a 1/4 da menor divisão da régua. Medindo-se 2θ, como é realizado muitas vêzes na

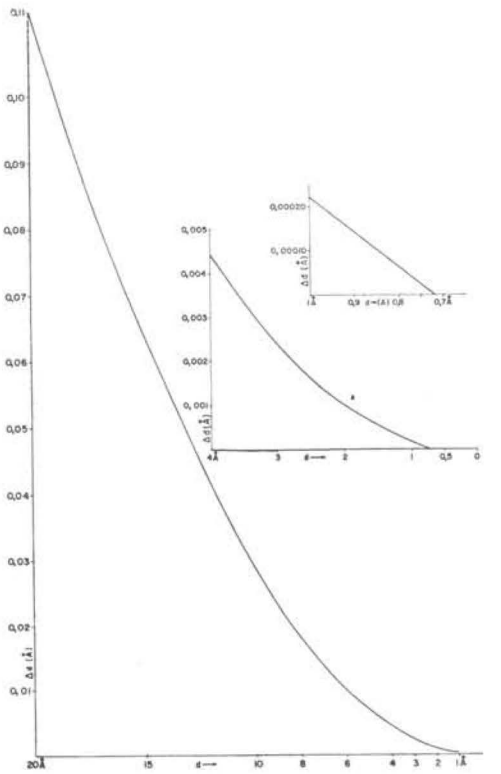


Figura 4 — Variação do êrro absoluto $\triangle$d, em função de d, de acôrdo com a equação $\triangle d = d\ \text{cotg}\ \theta\ \triangle\ \theta$ (equação 1). Radiação $CuK\alpha$, $\triangle\ \theta = 0{,}0125^{\circ}$, método 4 θ, menor divisão do leitor = 0,05 mm.

prática, o êrro é duplo, sendo igual a 0,025°.

A fig. 3 apresenta, em gráfico, a variação do êrro absoluto △ d, em um diagrama de pó, em função de θ (para radiação Cu Kα), e que representa a equação (1). Pelo gráfico, vê-se que os erros até 10° são razoáveis, tornando-se entretanto exagerados abaixo de $\theta = 5°$.

Para ser possível uma correlação direta entre △ d e d, o que na prática é mais representativo, a fig 4 mostra a variação de △ d em função de d.

A fig. 5 exibe variação do êrro relativo △ d/d em função de d (equação 2), notando-se que neste caso, a variação é pràticamente linear, o que permite calcular o êrro de qualquer raia, desde que se conheça bem o êrro de uma. A equação (2) pode ser transformada substituindo-se cotg θ por uma função de d e λ:

$$\triangle d/d = \pm \sqrt{(2\,d/\lambda)^2 - 1}$$

Estudo semelhante, da variação de erros, pode ser executado para △ r e △ Q, desde que sejam representadas gràficamente as equações correspondentes abaixo:

$\pm \triangle r = 2/\lambda \cos\theta \triangle\theta$ (êrro absoluto)
$\pm \triangle r/r = \text{cotg}\,\theta \triangle\theta$ (êrro relativo)
$\pm \triangle Q = 4/\lambda^2 \operatorname{sen} 2\theta \triangle\theta =$
$4/\lambda^2 . 2 \operatorname{sen}\theta \cos\theta/\triangle\theta\,\theta$
$\pm \triangle Q/Q = 2\,\text{cotg}\,\theta \triangle\theta$

obtidas por diferenciação das funções:

$r = 1/d = 2/\lambda \operatorname{sen}\theta$
$Q = 1/d^2 = 4/\lambda^2 \operatorname{sen}^2\theta$

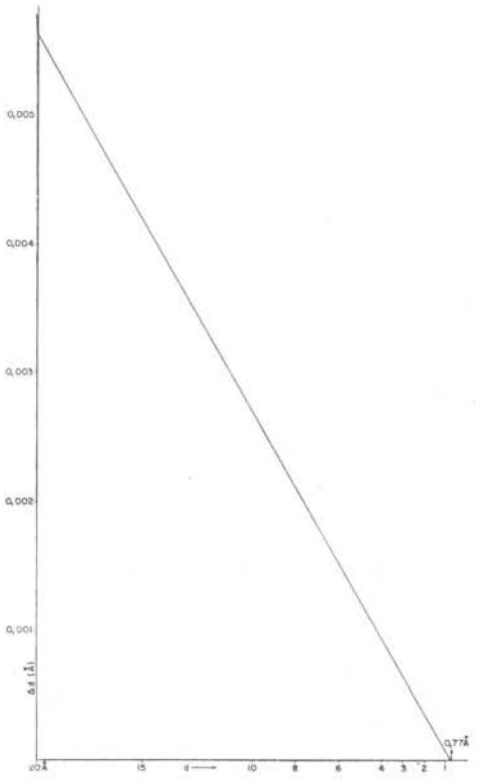


Figura 5 — Variação do êrro relativo △ d/d, em função de d, de acôrdo com a equação $\triangle d/d = \text{cotg}\,\theta \triangle\theta$ (equação 2). Radiação CuK α, $\triangle\theta = 0{,}0125°$, método 4 θ, menor divisão do leitor = 0,05 mm.

Determinação dos Parâmetros Unitários

Para a obtenção dos parâmetros unitários (dimensões da cela elementar e ângulos interaxiais), foi utilizado, de preferência, o método do pó, o qual oferece maiores condições de precisão.

Os diagramas de Debye-Scherrer foram obtidos fotogràficamente em câmaras de pó de 114,59 mm de diâmetro, onde se aplicou a técnica assimétrica de Straumanis (Azaroff e Buerger, 1958). Esta técnica permite corrigir, entre outros eerros, o encolhimento dos filmes após a revelação e a incerteza no raio da câmara. Foram empregadas as radiações FeKα (λ = 1,9373 A) e CoKα (λ = 1,7902 A), cujos comprimentos de onda, mais longos, podem oferecer maior poder de resolução nas reflexões de Bragg.

Dois processos foram aplicados para o cálculo dos parâmetros dos minerais uraníferos:

a. Processo gráfico de extrapolação: variante do método de Taylor et al., aplicável a todos os sistemas, exceto aos oblí-

quos (monoclínico e triclínico).

b. Processo analítico: método dos mínimos quadrados, de caráter geral, aplicável a qualquer dos sete sistemas cristalinos.

Nos dois processos citados utilizou-se um padrão interno de quartzo, ìntimamente misturado à amostra do mineral em exame. Nessas condições, os "d"s da substância investigada podem ser convenientemente corrigidos em comparação com os espaçamentos do "standard" interno, por mero processo de interpolação.

O objetivo do cálculo dos parâmetros não foi a obtenção de alta precisão, sòmente atingível em substâncias monométricas, e difícil de ser obtida em cristais de baixa simetria. O elevado fator de absorção dos minerais uraníferos, combinado com a ocorrência de distorções da estrutura cristalina, impedem o aparecimento de raias na região de retro-reflexão, raias essas necessárias às determinações de alta precisão. Nessas condições, sòmente foram utilizadas reflexões frontais mesmo porque nos cristais trimétricos (rômbico, monoclínico e triclínico) a indiciação das linhas de retro-reflexão é sempre ambígua e duvidosa.

Portanto, embora o objetivo não fôsse uma grande precisão, procurou-se obter o valor mais provável dos parâmetros, através dos métodos adiante descritos.

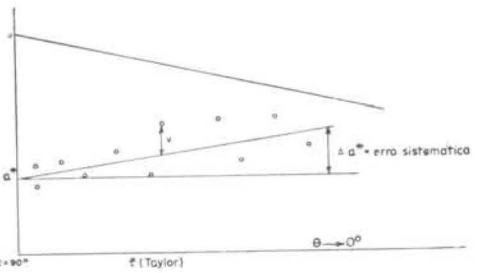
a. Processo gráfico de extrapolação

O método de Taylor et al. (Azaroff e Buerger, 1958, Klug e Alexander 1954), tem sido aplicado com êxito em cristais de alta simetria, monométricos e dimétricos. Não tem sido, entretanto, utilizado em cristais de baixa simetria, seja pela ambiguidade das linhas de retro-reflexão, seja pelas dificuldades de cálculo no campo do retículo direto.

A modificação ora proposta pretende contornar êsses inconvenientes, tornando o método de caráter mais geral, extensivo também a cristais rômbicos.

Para o cálculo dos parâmetros são usadas as linhas de reflexão frontal, geralmente nítidas, não ambíguas e de indiciação segura. As operações algébricas e a extrapolação gráfica são conduzidas no retículo recíproco.

Em primeiro lugar são medidas as raias (hki0) do padrão interno do quartzo, para o cálculo dos diversos valores de a*, variáveis de acôrdo com θ, como conseqüência dos erros acidentais e sistemáticos. Os dados de a*, assim obtidos, são colocados em gráfico contra a função de Taylor (fig. 6), obtendo-se dessa maneira uma reta, cuja inclinação fornece o êrro sistemático do filme estudado. Os erros acidentais são compensados, de tal modo que $\Sigma v \sim 0$, onde v = desvio.



Figu a 6 — Retas de Taylor para extrapolação de a_o (retículo direto) e a* (retículo recíproco) do padrão interno de quartzo. A posição da reta deve satisfazer a condição $\Sigma v = 0$. f (Taylor) = $1/2\ (\cos^2\theta/\text{sen}\ \theta + \cos^2\theta/\theta)$

A finalidade primordial, por conseguinte, do "standard" interno de quartzo neste processo, é fornecer o valor do êrro sistemático, o qual evidentemente afeta de igual maneira as raias do mineral em estudo, presentes no mesmo filme. Como conseqüência, a reta de Taylor correspondente ao mineral possui o mesmo coeficiente angular da linha do padrão interno.

Calculados os vetores recíprocos (a*, b*, c*) para cada reflexão de Bragg

da região frontal e de indiciação indubitàvelmente certa, são traçadas retas paralelas à linha do padrão interno (fig. 7). Haverá uma reta para cada parâ-

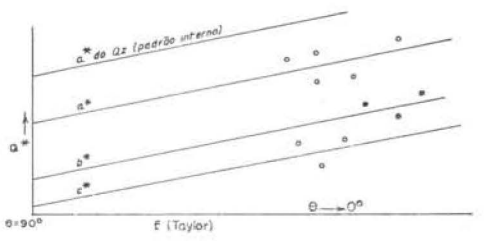


Figura 7 — Extrapolação dos vetores recíprocos, a*, b*, c*, do mineral em estudo. As retas de extrapolação devem ser paralelas à reta do padrão interno de quartzo. f (Taylor) = 1/2 ($\cos^2\theta$/ sen θ + $\cos^2$ θ/θ).

metro. Estas retas cortam a ordenada correspondente a $\theta = 90^{\circ}$, onde os erros se anulam, extrapolando dessa maneira o valor mais provável dos parâmetros.

O êrro que incide sôbre os parâmetros extrapolados, pode ser calculado pelos desvios, determinados gràficamente, aplicando-se a seguinte fórmula:

$$e = \pm \sqrt{\frac{\Sigma v_i^2}{n\,(n-1)}}$$

expressão que corresponde ao êrro médio da média, onde n= número de observações e v_i = desvio.

Êste processo não se aplica aos cristais monoclínicos e triclínicos, a não ser por aproximações sucessivas, deixando de constituir um método elegante de aplicação direta. Porém nos cristais monoclínicos a extrapolação pode ser aplicada no cálculo do parâmetro b_0.

b. Processo analítico:
método dos mínimos quadrados

O processo gráfico de Taylor et al., ou a proposta modificação se aplicam a todos os sistemas cristalinos, exceto para os sistemas oblíquos, cujo número mais elevado de incognitas, 4 no monoclínio e 6 no triclínico, impedem a utilização adequada do processo gráfico, a não ser por aproximação sucessivas, o que torna o método extremamente laborioso.

Entretanto, o presente método analítico, baseado na teoria dos mínimos quadrados, permite resolver satisfatòriamente não só o problema dos cristais de baixa simetria, como também tôdas as determinações de parâmetros unitários dos demais sistemas, sendo portanto de caráter geral.

O método dos mínimos quadrados, na sua modificação de Cohen, tem sido extensivamente empregado para critsais de simetria elevada, como os monométricos e dimétricos (Azaroff e Buerger, 1958, Klug e Alexander, 1954). Mais recentemente foi empregado por Smith (1958), no cálculo dos parâmetros unitários de cristais triclínicos de plagioclásios.

Para a aplicação do método dos mínimos quadrados aos cristais de baixa simetria, incluindo aquêles do sistema rômbico, é necessário operar no campo do retículo recíproco. As fórmulas do espaço direto são mais complicadas e dificultam as transformações algébricas. Uma vez obtidos os parâmetros recíprocos, êstes podem ser fàcilmente convertidos aos parâmetros diretos.

Os ângulos 2 θ, medidos em filme de pó, e correspondentes às reflexões dos diversos planos reticulares do cristal são convertidos para os valores Q, quadrado do vetor recíproco, de acôrdo com a transformação abaixo. Pela lei de Bragg:

$$\lambda = 2\,d\,\text{sen}\,\theta$$
$$\lambda^2 = 4\,d^2\,\text{sen}^2\,\theta$$
$$\lambda^2/4\,d^2 = \text{sen}^2\,\theta$$

Fazendo $1/d^2 = Q$, obtem-se:

$$\lambda^2 Q/4 = \text{sen}^2\,\theta \qquad (3)$$

Porém,

$$Q = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^* + 2\,h\,k\,a^*\,b^*\cos\gamma^* + 2\,h\,l\,a^*\,c^*\cos\beta^* + 2\,k\,l\,b^*\,c^*\cos\alpha^* \qquad (4)$$

de onde, substituindo esta equação em (3):

$$\lambda^2/4\,(h^2a^{*2} + \text{etc.}) = \text{sen}^2\,\theta \qquad (5)$$

Fazendo, para simplificação da equação (5), as seguintes substituições:

$$2\ a^*\ b^*\ \cos\gamma^* = u^*$$
$$2\ a^*\ c^*\ \cos\beta^* = v^*$$
$$2\ b^*\ c^*\ \cos\alpha^* = w^*$$

resulta em uma forma mais compacta da equação:

$$\lambda^2/4(h^2a^{*2}+k^2b^{*2}+1^2c^{*2}+hk^*+hlv^*+klw^*= \operatorname{sen}^2\theta$$

E para maior condensação, efetuamos ainda as seguintes substituições:

$$\lambda^2/4\ a^{*2} = A^*$$
$$\lambda^2/4\ b^{*2} = B^*$$
$$\lambda^2/4\ c^{*2} = C^*$$
$$\lambda^2/4\ u^* = U^*$$
$$\lambda^2/4\ v^* = V^*$$
$$\lambda^2/4\ w^* = W^*$$

resultando a equação unitária correspondente a uma reflexão hkl do diagrama de pó:

$$h^2A^* + k^2B^* + 1^2C^* + hkU^* + hlV^* + klW^* = \operatorname{sen}\theta \qquad (6)$$

Entretanto, em conseqüência do êrro experimental, haverá sempre um certo desvio v em cada reflexão, correspondente à diferença entre o valor calculado do primeiro membro da equação (6) e o valor observado do segundo. Nessas condições:

$$(h^2A^* + \text{etc.}) - \operatorname{sen}^2\theta = v$$

Elevando ao quadrado ambos os membros da equação acima:

$$[(h^2A^* + \text{etc.}) - \operatorname{sen}^2\theta]^2 = v^2$$

e somando, membro a membro, tôdas as equações correspondentes às reflexões observadas, obtem-se a seguinte somatória:

$$\Sigma[(h^2A^* + \text{etc.}) - \operatorname{sen}^2\theta]^2 = \Sigma v^2$$

Por derivação parcial, em relação à primeira incógnita A*, conservando as demais variáveis como constantes, resulta:

$$\partial/\partial A^*\ \Sigma[h^2A^* + \text{etc.}) - \operatorname{sen}^2\theta]^2 = \partial/\partial A^* \Sigma v^2$$
$$\Sigma h^2\ [(h^2A^* + \text{etc.}) - \operatorname{sen}\theta]^2 = \partial/\partial A^*\ \Sigma v^2.$$

De acôrdo com a teoria dos mínimos quadrados, a derivada primeira deve se anular, para que o êrro v seja mínimo, resultando nessas condições a seguinte equação normal:

$$\Sigma h^2\ [(h^2A^* + \text{etc.}) - \operatorname{sen}^2\theta] = 0$$

a qual convenientemente desenvolvida, se transforma:

$$A^*\Sigma h^4 + B^*\Sigma h^2k^2 + C^*\Sigma h^2l^2 +$$
$$U^*\Sigma h^3k + V^*\Sigma h^3l + W^*\Sigma h^2kl =$$
$$\Sigma h^2 \operatorname{sen}^2\theta \qquad (7)$$

(equação normal para A*).

Por analogia são deduzidas as demais equações normais, correspondentes às 5 incognitas restantes, perfazendo um total de 6 aquações para o caso mais geral do sistema triclínico. Para facilidade de representação, as equações normais estão expressas na forma matricial (8).

Para cristais monoclínicos o sistema se reduz a 4 equações normais, para os rômbicos a 3 e para os dimétricos a 2 equações. Na realidade, seria necessário apenas um número de equações unitárias igual ao número de incógnitas, para se encontrar os valores dos parâmetros. Entretanto, o método dos mínimos quadrados permite utilizar as equações unitárias correspondentes a tôdas as reflexões observadas, qualquer que seja o seu número, em forma de equações normais, as quais representam uma condensação das observações efetuadas. Nessas condições, são obtidos os valores mais prováveis dos parâmetros, com incidência de menor êrro.

Os sistemas de equações mais reduzidos, como aquêles pertencentes ao grupo dimétrico, podem ser calculados com auxílio de máquina de calcular elétrica em algumas horas. Entretanto, os sistemas oblíquos, com maior número de incógnitas, devem ser de preferência re-

FORMA MATRICIAL DAS EQUAÇÕES NORMAIS

Sistema Triclínico

$$\begin{vmatrix} \Sigma h^4 & \Sigma h^2k^2 & \Sigma h^2l^2 & \Sigma h^3k & \Sigma h^3l & \Sigma h^2kl \\ \Sigma h^2k^2 & \Sigma k^4 & \Sigma k^2l^2 & \Sigma hk^3 & \Sigma hk^2l & \Sigma k^3l \\ \Sigma h^2l^2 & \Sigma k^2l^2 & \Sigma l^4 & \Sigma hkl^2 & \Sigma hl^3 & \Sigma kl^3 \\ \Sigma h^3k & \Sigma hk^3 & \Sigma hkl^2 & \Sigma h^2k^2 & \Sigma h^2kl & \Sigma hk^2l \\ \Sigma h^3l & \Sigma hk^2l & \Sigma hl^3 & \Sigma h^2kl & \Sigma h^2l^2 & \Sigma hkl^2 \\ \Sigma h^2kl & \Sigma k^3l & \Sigma kl^3 & \Sigma hk^2l & \Sigma hkl^2 & \Sigma k^2l^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A^* \\ B^* \\ C^* \\ U^* \\ V^* \\ W^* \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \Sigma h^2 & \text{sen}^2\theta \\ \Sigma k^2 & \text{sen}^2\theta \\ \Sigma l^2 & \text{sen}^2\theta \\ \Sigma hk & \text{sen}^2\theta \\ \Sigma hl & \text{sen}^2\theta \\ \Sigma kl & \text{sen}^2\theta \end{vmatrix} \quad (8)$$

solvidos em computadores eletrônicos, pois além de exigirem vários dias de trabalho assíduo, existe sempre o risco de engano, ao se registrarem as operações intermediárias. Isto torna o trabalho moroso, exigindo ainda o concurso de várias pessoas para contrôle recíproco das operações.

Os cálculos necessários ao presente trabalho foram executados no computador eletrônico IBM 1620 do Centro de Cálculo Numérico da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, utilizando-se um programa de regressão linear múltipla.

O método dos mínimos quadrados descrito é ligeiramente diferente do método de Cohen, usado para cristais monométricos, e que admite também correção para erros sistemáticos, além de corrigir os erros acidentais. O método de Cohen se aplica muito bem aos cristais monométricos e dimétricos, quando podem ser empregadas fórmulas do retículo direto. Para os sistemas trimétricos, porém, quando são introduzidas fórmulas do retículo recíproco, seria necessário encontrar outra função mais adequada, responsável pela correção dos erros sistemáticos.

Na aplicação do presente método, embora não tenha sido utilizada correção para erros sistemáticos nas fórmulas das equações normais, êstes foram reduzidos ao mínimo pela introdução de "standard" interno de quartzo nas amostras estudadas.

Método de Precessão

Êste método foi aplicado na câmara de precessão, tipo Buerger, marca Stoe, de fabricação alemã, com radiação MoKα = 0,7107 A. O método é especialmente adequado para monocristais na investigação dos parâmetros unitários, grupos espaciais e intensidades das reflexões de Bragg. Nessas condições, constitui técnica particularmente destinada a pesquisas de problemas de estrutura cristalina, ou seja, da posição dos átomos dentro da cela elementar.

Entretanto, como será visto adiante, o processo também pode ser utilizado, com êxito, para a investigação de pós ou agregados policristalinos.

O método da precessão é um processo que usa cristal móvel, onde a

amostra e o filme sofrem simultâneamente um movimento cônico, de tal maneira que, a qualquer momento, persiste o paralelismo entre o filme e uma determinada família de planos do retículo recíproco do cristal.

Para se ter uma idéia mais perfeita desta montagem, poder-se-ia imaginar o feixe primário de raios X executando o movimento cônico da precessão, enquanto o cristal e filme se mantêm estacionários. Modificando-se o ângulo de incidência, aumentam-se as chances para ocorrerem as reflexões de Bragg, que normalmente não aparecem quando todo o sistema se mantém fixo, como no método de Laue. Neste método, as reflexões só se produzem graças ao uso de radiações policromáticas.

A grande vantagem do método de precessão sôbre os demais processos convencionais para monocristais reside na obtenção de fotografias não deformadas do retículo recíproco, com as quais se obtém ràpidamente a simetria do cristal, os parâmetros unitários e as extinções dos grupos espaciais.

O movimento da precessão pode ser interpretado como resultante da combinação de dois movimentos oscilatórios, um em tôrno de um êixo vertical e outro em tôrno de êixo horizontal. Nessas condições, a relação do movimento com a esfera de reflexão pode ser mais fàcilmente interpretada e visualizada (Camargo, 1963).

Processo clássico

O método clássico da precessão (Buerger, 1964) foi empregado na presente investigação de minerais uraníferos para medida dos parâmetros e para a identificação das várias fases e inclusões, quando eram presentes faces externas do cristal. Quando isto não acontecia empregou-se a modificação proposta no próximo capítulo, para a qual é desnecessária uma forma geométrica externa do cristal.

No método clássico da precessão deve-se, em primeiro lugar, escolher um cristal perfeito, com faces que permitam boas medidas goniométricas, e com dimensões de 0,1 a 0,2 mm, de modo a diminuir ao mínimo o efeito da absorção. O cristal deve ser único, sem geminações e sem associações. A seleção é executada sob lupa binocular e ao microscópio polarizador.

Em uma segunda operação, após colagem do cristal em capilar de vidro e colocação na cabeça goniométrica, o cristal é orientado ao goniômetro de reflexão, de tal maneira que se obtenha na câmara de precessão, pelo menos um plano de retículo recíproco paralelo ao filme fotográfico.

Em seguida todo o sistema, cristal e cabeça goniométrica, é removido para a câmara de precessão, onde é realizado um refinamento da operação de centragem. O cristal é colocado no feixe de raios X e o plano recíproco escolhido é colocado paralelamente ao filme com auxílio do autocolimador, accessório do instrumento da precessão.

Uma vez realizadas tôdas as operações acima, a câmara está em condições de entrar em funcionamento. A centragem óptica, quer ao goniômetro, quer na própria câmara, é ainda imprecisa em relação à estrutura interna, devido às imperfeições naturais das faces cristalinas. Em conseqüência, é necessária nova centragem com auxílio de fotografias rápidas, de 15 a 30 minutos, destinadas especialmente ao refinamento da centragem. As correções que se fazem, segundo três direções (horizontal, vertical e antero-posterior), devem seguir as normas estabelecidas nas tabelas internacionais (International Tables, vol. III, 1962).

Em geral, 2 ou 3 fotografias são suficientes para uma centragem perfeita. Se a orientação óptica tiver sido satisfatória e cuidadosamente executada, apenas uma correção será necessária.

O cristal pode ser interpretado como constituído por famílias de planos paralelos, seja do retículo direto ou se-

ja do retículo recíproco. Na fotografia da precessão podem ser registrados ao mesmo tempo todos os planos de uma determinada família do retículo recíproco: nível 0,1, 2, etc., que se superpõem na fotografia. Há interêsse entretanto que tais níveis sejam selecionados, obtendo fotografias dos planos um a um. Isto é feito graças aos anteparos anulares, cujos diâmetros e distâncias ao cristal são variáveis, permitindo a passagem de um cone de raios difratados de cada vez —, raios êsses correspondentes às reflexões de um único nível do retículo recíproco.

Nessas condições, haverá o registro fotográfico dos diversos níveis um a um, desde que se modifiquem o diâmetro e a distância dos anteparos.

Para o cálculo do diâmetro e da distância dos anteparos, funções dos parâmetros do cristal, é necessária a obtenção prévia da fotografia cônica ("cone axis"), a qual permite selecionar os diversos níveis (International Tables, 1962, Henry et al., 1961, Buerger, 1964).

A fotografia de um único plano recíproco, de preferência, do nível 0, é suficiente para medir pelo menos 2 parâmetros (sistemas ortogonais) ou 3 (sistemas oblíquos, 2 parâmetros e um ângulo interaxial). Entretanto, os demais níveis são necessários, não só para confirmação e diminuição dos erros na avaliação dos parâmetros, como para estudar as extinções sistemáticas dos grupos espaciais. Se o objetivo fôr mais ambicioso, é necessário maior número possível de reflexões e respectivas intensidades, para a determinação das estruturas cristalinas.

Para a determinação de parâmetros em outras direções são necessárias fotografias de outros planos recíprocos, obtidas graças à rotação do tambor da câmara de precessão. Esta rotação será de 90º nos sitemas ortogonais e ou de um ângulo prèviamente determinado ao goniômetro, nos sitemas oblíquos. Nessas condições será fotografada nova família de planos do retículo recíproco. As mesmas operações acima devem ser repetidas para êste nôvo conjunto de níveis *(h0l, h1l, h2l, etc.)*.

Em geral, duas séries de fotografias (série *hk0* e *h0l*, ou *hk0* e *0kl* ou ainda *h0l* e *0kl*), são suficientes para a obtenção de tôdas as constantes cristalográficas, inclusive do grupo espacial. Para a determinação da estrutura cristalina, entretanto, o número de fotografias deve ser bem maior.

Para o cálculo de um parâmetro no filme de precessão é suficiente a medida entre duas reflexões sucessivas na direção de um êixo recíproco (X* para a*, Y* para b*, etc.). A distância medida, sendo porém proporcional ao vetor do retículo recíproco, deve ser transformada para o retículo direto, de acôrdo com a fórmula:

$$p = F\lambda/s \qquad (9)$$

onde p = parâmetro; F = fator de aumento, igual a 60 mm para o nível 0 e a calcular para outros níveis, λ = radiação empregada, geralmente $MoK\alpha$ = 0,7107 A; s = distância medida no filme em mm.

Entretanto, a distância medida entre duas reflexões sucessivas fornece êrro muito grande, que se propaga sôbre o valor do parâmetro calculado. A fim de tornar êste êrro mínimo, é necessário medir a distância entre duas reflexões mais afastadas, de preferência, de periferia a periferia, o que atinge 12 cm no máximo no filme de precessão. Nessas condições, a distância medida será ns, onde n = número inteiro.

Para medidas efetuadas com régua de 0,5 mm e de graduação, o êrro mínimo no parâmetro será aproximadamente de 4‰ (para n máximo) e o maior êrro será 10 % (para n = 1). Utilizando-se, entretanto, processos mais precisos para medição, com verniers de graduação 0,05 mm, o êrro será evidentemente dez vêzes menor.

Os erros acima mencionados são os mínimos, pois estão condicionados ex-

clusivamente à precisão das leituras. Nas condições reais, contudo, os erros são efetivamente maiores, em conseqüência da influência de outros fatôres (Patterson et al., 1960).

Câmara de precessão como câmara de pó

O instrumento da precessão pode ser empregado como câmara de pó, para a obtenção de fotografias semelhantes aos diagramas de Debye-Scherrer. Contudo, o processo é exclusivo para identificação, seja de monocristais ou agregados policristalinos (Camargo, 1964). A técnica é especialmente adequada para cristais individuais, apresentando as seguintes vantagens sôbre o método do pó convencional como sôbre o método clássico da precessão:

1. não destroi o material estudado, podendo o cristal ser removido para outras determinações;

2. não requer separação perfeita do monocristal, podendo ser utilizado mesmo um agregado; o cristal pode ser imperfeito ou informe, não exigindo orientação prévia e em conseqüência constitui técnica rápida em relação ao método clássico.

Um pequeno fragmento do cristal (0,2 mm) é colado em capilar de vidro e em seguida colocado na câmara de precessão em posição qualquer. O tempo de exposição depende da amostra investigada. Para os minerais uraníferos estudados, foi adotado um tempo de 6 horas.

O filme resultante será formado por uma série de reflexões, dispostas mais ou menos concêntricamente em tôrno do centro (fig. 8). O número de reflexões poderá ser aumentado, modificando-se a posição do cristal por sucessivas rotações no tambor, e recebendo sempre as reflexões no mesmo filme. Para cristais de alta simetria, que em geral, produzem número reduzido de reflexões, êste último procedimento não só é recomendável, como é também necessário, podendo ser dispensado nos cristais de baixa simetria.



Figura 8 — Filme de precessão de um monocristal, funcionando a câmara de pressão como câmara de pó. As reflexões estão aproximadamente dispostas em círculos concêntricos. s_i = distância reflexão — centro do filme.

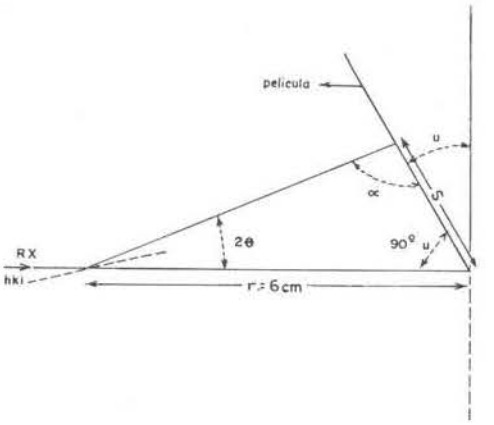


Figura 9 — Esquema que permite deduzir a formula (10) e que possibilita transformar s_i em θ_i.

As distâncias *s* do centro do filme às reflexões (fig. 9), são proporcionais aos ângulos de Bragg, com os quais são obtidos os espaçamentos interplanares "d", de acôrdo com a fórmula abaixo:

$$\operatorname{cotg} 2\theta = \frac{r}{s \cos \mu} - \operatorname{tg} \mu \qquad (10)$$

onde r = distância filme ao cristal = 60 mm

μ = ângulo de precessão, variável entre 0 e 30º.

Uma vez obtidos os ângulos θ pela fórmula acima, os "d"s são calculados pela expressão de Bragg.

Os valores máximos e mínimos dos espaçamentos que podem ser registrados na fotografia de precessão, são os seguintes, para radiação CuKα:

μ	d max	d min
10º	18 A	1,5 A
20º	19 A	1,4 A
30º	22 A	1,3 A

Pela tabela acima, vê-se que pouco importa o ângulo de precessão usado, para a obtenção do intervalo registrável de "d"s. Para espaçamentos maiores ou menores do que aquêles registrados na tabela, podem ser empregadas radiações com outros comprimentos de onda (Cr, Fe, Co, Mo, Ag).

Êste método, além de poder ser aplicado na identificação de substâncias cristalinas, como o método clássico do pó, é particularmente eficiente na determinação de 2 ou mais fases presentes em um mesmo cristal, como casos de pseudomorfose, inclusões e topotaxias, problemas que não podem ser resolvidos pelo processo do pó. Se o cristal fôr informe, embora único, o problema tampouco poderá ser solucionado pelo método clássico da precessão.

A técnica descrita foi aplicada especialmente no reconhecimento da fase meta-autunita, em cristais de autunita como casos de pseudomorfose, e na identificação de inclusões de hidrogênio-autunita e de fosfuranilita em autunita.

O método da precessão pode ainda ser aplicado para agregados policristalinos, utilizando-se os mesmos cilindros de coladutu ou capilares de vidro, usados no método do pó. As reflexões de Bragg aparecem em forma de anéis concêntricos, sendo seus raios iguais ao valor s da fórmula (10), com os quais são calculados os ângulos θ.

DETERMINAÇÃO DA RADIOATIVIDADE

A radioatividade dos minerais de Perus, principalmente dos não uraníferos, foi medida primeiramente em cintilômetros, e depois redeterminada e confirmada por autorradiografia. Ambos os processos mediram a emissão de radiação gama.

A determinação radiométrica em laboratório, mais precisa e cuidadosa, foi executada com o objetivo de localizar os minerais primários dos pegmatitos, possìvelmente responsáveis pelo fornecimento do urânio.

Método cintilométrico

As determinações radiométricas de campo, com contadores Geiger-Muller ou mesmo cintilômetros, pelo menos no caso presente são relativamente precárias. Estas determinações apresentam inconvenientes, tais como: pequena sensibilidade, devido a elevada contagem de fundo ("background"), difícil separação dos minerais, quase sempre associados e impossibilidade de serem realizadas longas contagens.

As determinações radiométricas de laboratório foram executadas em minerais bem separados e purificados. As amostras sofreram depois de trituradas até 200 mesh, separação em bromofórmio e separação electromagnética no aparelho Franz. Em seguida, as frações foram controladas sob lupa binocular, onde sofreram nova purificação por eliminação manual de algumas impurezas remanescentes. Como fase final, para eliminação de possíveis contaminações de autunita ou outro mineral de urânio, as amostras foram tratadas com *HCl* diluído 1:5 durante 24 horas, o qual dissolve qualquer traço remanescente daqueles minerais.

Nas determinações da radioatividade, principalmente em aparelhos, como cintilômetros e contadores Geiger-Muller, é essencial conservar a mesma geometria, ou seja, as mesmas relações de espaço, para as amostras em comparação, inclusive a mesma granulação, a mesma quantidade de material e o mesmo formato de recipiente. Esta geometria rigorosamente idêntica para diversas amostras, é particularmente importante nos casos de radioatividade pouco intensa, como no caso dos minerais pegmatíticos de Perus. Uma pequena variação da geometria pode conduzir a resultados contraditórios.

Considerando que as medidas deveriam ter apenas caráter relativo, pois o objetivo principal é a localização dos minerais radioativos primários, não se cogitou de determinações absolutas em unidades de radioatividade. As medidas relativas foram expressas em contagens por minuto por miligrama, acima da contagem de fundo ("background").

As contagens foram executadas em períodos de tempo relativamente longos, ou seja, de aproximadamente 24 horas, a fim de se conseguir um mínimo de 100.000 contagens. Estas contagens intercaladas com medidas do "background", de meia em meia hora (meia hora mineral, meia hora "background"), teve como objetivo diminuir o êrro que incide sôbre a contagem de um minuto, pois pela estatística, o desvio padrão médio é dado pela raiz quadrada do número total de contagens:

$$\sigma = \pm \sqrt{n}$$

O detetor radiométrico utilizado foi o cintilômetro eletrônico, decimal, de leitura direta, de fabricação Philips, tendo sido empregada tensão de 1.250 volts, prèviamente determinada com fonte radioativa de cobalto (Pieroni, 1959).

São os seguintes os componentes do detetor cintilométrico utilizado:

1. fonte de alta tensão e amplificador (high voltage supply and amplifier, PW 4022);
2. contador de impulsos (electronic counter, PW 4032);
3. predeterminador (preset-count/time PW 4042).
4. indicador de rítmo de contagem (rate-meter, PW 4042).

Autorradiografia

Embora o método cintilométrico seja extremamente eficiente e útil, e tenha fornecido no presente estudo o caminho inicial para a identificação dos minerais uraníferos primários, êle apresenta algumas limitações, como qualquer outro método de investigação. Para minerais fracamente radioativos, as contagens são demoradas e laboriosas, consumindo um tempo exagerado do pesquisador. Por conseguinte, a técnica autorradiográfica para raios gama é mais cômoda e foi empregada não só para confirmar os resultados obtidos no método anterior, como também para desvendar alguma radioatividade, que poderia ter passado despercebida ao cintilômetro.

Na técnica da autorradiografia, foram utilizados filmes Kodak (Medical X-Ray film, tinted safety base, duplitized, no screen).

As amostras, devidamente preparadas e purificadas, como no caso do método anterior, foram colocadas em contáto direto com o filme envôlto em papel prêto e exposto durante 30 dias. Como medida de precaução se torna necessário envolver todo o conjunto, filme e mineral, em placa de chumbo de 1 mm de espessura, a fim de evitar influências radioativas parasitas ("background", outras substâncias ou minerais radioativos no laboratório, etc.).

Na revelação, se o mineral for radioativo, o filme exibirá uma mancha correspondente ao formato da amostra, e que será tanto mais intensa, quanto maior a radioatividade ou mais prolonga-

da a exposição. Para exposições iguais, a intensidade é proporcional à radioatividade.

Para se ter uma idéia quantitativa da intensidade radioativa de cada mineral não uranífero do pegmatito, foram igualmente executadas autorradiografias dos minerais de urânio (autunita, etc.), durante intervalos de tempo bem curtos (15 minutos, 30 minutos, etc.). Neste caso, verificou-se que, por exemplo, a autunita de 15 minutos equivale a apatita de 30 dias, comparação que pode fornecer uma idéia sôbre o teor de urânio na apatita, muito embora esta comparação deva ser sempre tomada com reserva (Abrão e Atalla, 1962), pois a radioatividade observada pode ser causada pela presença de outros elementos radioativos.

Os dois métodos descritos, o cintilométrico e o autorradiográfico, embora de grande valor pelas informações fornecidas no decorrer das pesquisas do presente trabalho, não eliminaram os processos químicos, que serão sumàriamente descritos em outro capítulo.

ESPECTROGRAFIA DE RAIOS INFRAVERMELHOS

A espectrografia de raios infravermelhos tem sido aplicada há muitos anos em compostos orgânicos, para a investigação das estruturas moleculares. Todavia, para substâncias inorgânicas no estado sólido (cristais), a utilização dos espectros infravermelhos como método de pesquisa, data de uns 20 anos, tendo o maior volume de literatura surgido na última década.

A aplicação em minerais é de data ainda mais recente, e os resultados mais importantes estão sendo publicados atualmente na literatura mineralógica contemporânea. Há estudos em minerais argilosos (Grim, 1952), carbonatos (Adler e Kerr, 1963), fosfatos (Omori, 1960) e feldspatos (Omori, 1961).

No caso dos minerais uraníferos em particular, não se fêz ainda estudo sistemático da absorção de infravermelhos, embora tenham surgido citações esparsas em trabalhos que incluem também minerais de outros grupos. Assim Omori (1960) inclui o espectro da autunita, quando estuda a absorção de raios infravermelhos em minerais do grupo dos fosfatos. Adler e Kerr (1963) descrevem o espectro da andersonita, ao lado de outros carbonatos estudados.

São várias as aplicações dos espectros infravermelhos em minerais, e são várias as informações de caráter científico que podem ser extraídas de seu estudo e interpretação, tais como: estados de hidratação, forma da água no retículo cristalino (H_2O ou OH), identificação de fases polimorfas, localização de átomos de H na estrutura cristalina, identificação de anions, determinação do arranjo e simetria dos agrupamentos atômicos (planos, tetraédricos, octaédricos, piramidais, etc.). Êsses estudos são realizados graças à interpretação das vibrações e respectivas freqüências.

Para a identificação de minerais em geral, seria necessária a preparação prévia de tabelas-padrão de freqüências, com as respectivas intensidades, tal como no caso dos espaçamentos "d" em difração de raios X (fichário ASTM). Entretanto, a elaboração de tais tabelas demanda grande número de dados, o que poderá ser conseguido sòmente após vários anos de pesquisa, e o estudo dos espectros infravermelhos em minerais se encontra ainda pràticamente no início.

O espectro infravermelho é o resultado da absorção por parte da substância investigada, das freqüências correspondentes às vibrações que, espontâneamente, se produzem em suas moléculas e átomos. A energia da molécula se manifesta por movimentos de rotação da própria molécula, por vibração de seus átomos ou ainda pelo movimento dos seus electrons.

A rotação produz espectros rotacionais com freqüências de 1 cm^{-1} a 10^2 cm^{-1} (ou 10^4 a 10^2 μ) (micro-ondas e

raios infravermelhos longos), a vibração atômica ocasiona espectros vibracionais de freqüência igual ao intervalo 10^2 a 10^4 cm^{-1} (ou 10^2 — 1 μ), enquanto os movimentos electrônicos apresentam freqüências de 10^4 a 10^5 cm^{-1} (intervalo visível e ultra-violeta).

Para a determinação dos espectros infravermelhos, utilizamos o espectrofotômetro Perkin- Elmer 137 ou 221. A substância a ser investigada, em quantidade aproximada de 1 mg, é bem triturada (até 2 μ ou 300 mesh) e adicionada a KBr sólido, com o qual são preparadas pequenos discos ou pastilhas por compressão, e que são em seguida colocados no aparelho para obtenção do espectro. O KBr é pràticamente transparente aos infravermelhos na região 2,5 — 15 μ, não produzindo espectro que possa interferir com a substância estudada.

As partículas da substância estudada devem em geral possuir dimensões inferiores ao menor λ usado, pois caso contrário, os raios infravermelhos são refratados, causando distorções no espectro.

Os discos são introduzidos no espectrofotômetro, que registra o espectro automàticamente em 12 minutos, o que significa operação relativamente rápida, em relação aos outros métodos.

No presente estudo dos minerais uraníferos, foram investigadas exclusivamente as absorções que se verificam na faixa 2,5 — 15 μ ou 4000 cm^{-1} — 665 cm^{-1}, dentro do grupo das vibrações atômicas. Estudos mais recentes (Omori, 1964) têm sido realizados para alguns minerais de rochas na faixa de infravermelhos de 11 μ a 25 μ.

Os espectros obtidos registram picos e bandas de absorção, com as respectivas intensidades. Os picos indicam o ponto máximo da absorção e as bandas, as regiões do espectro onde se verifica tal absorção, sem que porém seja atingido o valor mais elevado.

Os picos e as bandas e as respectivas intensidades são elementos característicos de uma determinada molécula ou agrupamento atômico, correspondendo às vibrações espontâneas de seus átomos. Em geral, existe mais de uma vibração característica para cada agrupamento atômico, dentro do espectro infravermelho.

Nas substâncias orgânicas de estrutura molecular, líquidas ou cristalinas, as vibrações se revelam como picos característicos bem agudos e nítidos. Nas substâncias inorgânicas cristalinas, com outros tipos de ligações, onde também estão incluídos os minerais na sua grande maioria, os picos são mais amplos, arredondados e mal definidos, mais se assemelhando a bandas de absorção.

Êste fenômeno se deve ao fato de o cristal se comportar como uma molécula gigante. Nessas condições, a vibração de qualquer agrupamento não sòmente sofre a influência dos demais, como age também sôbre as vibrações dos agrupamentos vizinhos, ocasionando as distorções do pico característico. Além das vibrações internas do agrupamento, aparecem como um todo as vibrações da própria rêde cristalina.

O número de vibrações de um determinado agrupamento ou molécula, depende também do número de átomos presentes:

número de atomos	vibrações
2	1
3	3
4	4
5 (tetraedro)	4

Contudo, o número de vibrações pode atingir até 18, como nos agrupamentos de 8 átomos, com simetria V_h.

Na tabela 6 estão indicados os agrupamentos mais freqüentes entre os minerais uraníferos, com as respectivas freqüências de vibração e comprimentos de onda (Nakamoto, 1963):

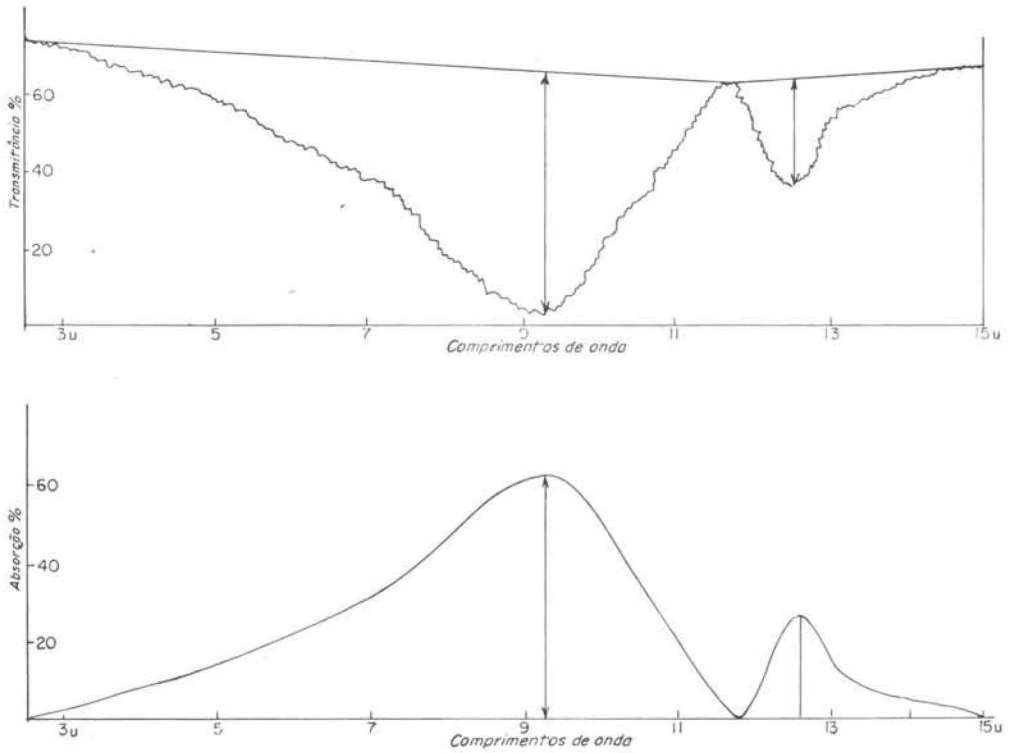


Fig. 10 — Espectro infravermelho do quartzo. Em cima: registrado; em baixo: normalizado.

TABELA 6

VIBRAÇÕES CARACTERÍSTICAS DE AGRUPAMENTOS ATÔMICOS DE MINERAIS URANÍFEROS

Agrupamentos	Freqüências (cm^{-1})				Comprimentos de onda (μ)			
Tetraédricos								
SiO_4^{-4}	800	500	1050	625	12,5	20,0	9,5	16,0
PO_4^{-3}	970	358	1080	500	10,3	28,0	9,2	20,0
SO_4^{-2}	983	450	1105	611	10,2	22,2	9,0	16,4
VO_4^{-3}	870	345	825	480	11,5	29,0	12,1	20,8
AsO_4^{-3}	837	439	878	463	11,9	28,5	11,4	22,0
MoO_4^{-2}	936	220	895	365	10,7	49,0	11,1	28,0
Triatômicos								
H_2O	3400	1620	3220		2,9	6,2	3,1	
UO_2^{+2}	860	210	930		11,6	5,0	10,8	
Diatômicos								
OH^{-1}	3700-3500				2,7-2,85			

O espectro infravermelho pode ser expresso tal como aparece registrado no espectrofotômetro, com altos e baixos decorrentes de fatôres externos (variação de corrente, etc.) ou normalizado. A fig. 10 compara os dois tipos de diagrama, no caso do quartzo. Utilizamos, para os minerais uraníferos, o espectro nor-

ma'izado, o qual apresenta a grande vantagem de permitir facilidade de comparação.

Aparentemente, as intensidades de absorção relativas não significam no espectro infravermelho proporções químicas, mas maior ou menor participação vibratória do agrupamento, favorecida pela maior ou menor liberdade de movimentos dentro do retículo cristalino. Agrupamentos muito interligados, como PO_4, contribuem em menor grau do que a água zeolítica, mais livre na estrutura.

TRATAMENTO TÉRMICO DOS MINERAIS

O tratamento térmico dos minerais uraníferos foi processado em cadinho de porcelana, aquecido ao forno em contato com o ar. O aquecimento foi variável, de acôrdo com o minera' estudado, desde 100ºC até 1000ºC, variando em intervalos de 100ºC. O tempo de aquecimento foi igualmente variável, desde 1 hora até 24 horas.

Em certos casos, como no estudo da autunita, foi utilizado aquecimento ao rubro, ao maçarico, em cadinho de porcelana, durante 2 horas (aproximadamente 1.200ºC).

As amostras investigadas não sofreram qualquer preparação prévia, ou mesmo trituração, a não ser cuidadosa separação ao microscópio. Tanto quanto possível, foram empregados os cristais naturais. As propriedades ópticas (índices, birrefringência, axialidade, etc.), os espectros infravermelhos, a fluorescência ao UV, e diagramas de pó, foram estudados antes e após o aquecimento, para a verificação das transformações fisicas e quimicas processadas pelo aumento de temperatura.

MÉTODOS QUÍMICOS

Os métodos químicos foram empregados mais com o intuito de determinar a presença de elementos menores e traços nos minerais, do que pròpriamente identificar as diversas espécies. Nesse sentido, deu-se especial ênfase à determinação do teor de urânio nos componentes não uraníferos dos pegmatitos, para investigar as correlações genéticas dos minerais uraníferos.

Três técnicas foram utilizadas no presente trabalho: análise microquímica, segundo o procedimento recomendado por Short (1948); espectrografia óptica e análise por ativação.

A microquímica teve por finalidade principal identificar em pequenas quantidades de material ao microscópio, um ou outro cation, para confirmação das espécies minerais, empregando-se diversos reagentes especiais ($K_2Hg(CNS)_4$, CsCl, KI, etc.) (Short, 1948).

Através da espectrografia óptica foram determinados semi-quantitativamente pelas intensidades das raias do espectro de emissão, os elementos presentes nos minerais estudados, sejam maiores, menores ou traços. A presença dos elementos-traço é particularmente importante para estabelecer correlações genéticas entre os diversos minerais.

Apesar de a espectrografia identificar os elementos traços, esta técnica não se mostrou efetiva para a determinação do urânio em pequenas quantidades, para o que foi necessária a utilização da técnica mais sensível da análise por ativação.

O princípio dêste tipo de análise reside na excitação, por fontes radioativas, dos elementos químicos presentes em um composto. Uma vez ativados, tais elementos podem ser fàcilmente detectados pelas freqüências e intensidades de suas emissões radioativas, o que é feito em espectrômetros especiais.

A análise por ativação foi usada para a determinação quantitativa do urânio

nos minerais não uraníferos dos pegmatitos de Perus: quartzo, albita, microclínio, turmalinas, lepidolita e apatita. As análises foram efetuadas no reator do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

Para a avaliação do teor de urânio nos minerais acima, foi empregado o seguinte esquema de processamento:

1. Trituração do mineral em almofariz de ágata até 200-300 mesh, seguida de lavagem com HCl 1:1 durante 60'.
2. Irradiação de aproximadamente 100 mg de material no reator atômico durante 20-30', onde o material sofre a ação de um fluxo de neutrons. O material, colocado em tubos especiais de poliestireno ("coelhos"), é irradiado juntamente com padrões de U_3O_8, com quantidades conhecidas de urânio. Após a irradiação, o material deve sofrer um decaímento natural durante 24 horas, para diminuição da intensidade radioativa.
3. Nesta fase, o material é tratado quìmicamente segundo técnica recomendada por Mahlman e Leddicote (1955), para a concentração, separação e final determinação do urânio. O mineral deve ser primeiramente dissolvido em água régia, HF, ou fusão alcalina ($K_2CO_3 + Na_2CO_3$), conforme o caso, e em seguida passa por uma série de operações, principalmente precipitações com compostos de terras raras (lantânio), cuja finalidade é carregar o urânio. Êste, uma vez separado e concentrado é detectado no espectrômetro de raios gama.

O espectrômetro acusará os picos característicos dos elementos radioativados presentes, cujas freqüências são características do elemento e cujas intensidades são proporcionais ao teor. As intensidades são medidas em relação aos picos fornecidos pelo padrão de U_3O_8, que sofre processamento paralelo junto com a amostra.

DESCRIÇÃO DOS MINERAIS URANÍFEROS

Os minerais secundários de urânio que ocorrem na região de Perus, em pegmatitos, granitos turmalinífero, e ocasionalmente em xistos metamórficos encaixantes, são sistemàticamente descritos neste capítulo.

Os minerais uraníferos secundários de Perus são, em ordem decrescente de freqüência: 1. autunita, meta-autunita e hidrogênio-autunita; 2. opala uranífera; 3. beta-uranofânio; 4. fosfuranilita; 5. torbenita e metatorbernita; 6. mineral X e 7. uranofânio.

Algumas espécies, como por exemplo, a autunita, foram estudadas e descritas de maneira mais completa, quanto às propriedades físicas e químicas, não só pelo fato de ocorrerem com maior freqüência, como também pelo fato de os cristais possuirem dimensões favoráveis a uma boa separação e individualização. Outras espécies, entretanto, como o uranofânio, não foram investigadas de modo tão completo, seja por escassez de material, seja pelas dimensões exíguas dos cristais. Estas espécies foram, não obstante, caracterizadas suficientemente graças a certas propriedades ópticas e diagramas de difração de raios-X.

Aquela seqüência foi dividida em grupos acima, pelo fato de ser difícil separar, por exemplo, autunita de meta-autunita ou hidrogênio-autunita, uma vez que êstes minerais apresentam as mesmas características macroscópicas, sendo impossível distinguí-los à vista desarmada. O mesmo é verdadeiro em relação à torbenita e meta-torbernita.

Na descrição sistemática das diversas espécies uraníferas, não foi seguida a ordem decrescente de freqüência. Em primeiro lugar, são descritos os minerais cristalinos e em seguida, os amorfos, êstes representados exclusivamente pela opala uranífera. Dentro do grupo dos primeiros, são antes descritos os fosfatos

(grupo da autunita, grupo da fosfuranilita, grupo da torbernita) e posteriormente os silicatos (beta-uranofânio e uranofânio).

Constituem o grupo da autunita os minerais seguintes: a própria autunita, meta-autunita I, meta-autunita II e hidrogênio-autunita; o grupo da fosfuranilita: a própria fosfuranilita e o mineral X; grupo da torbernita: a própria torbernita e, metatorbernita I e metatorbernita II.

São 12 os minerais descritos, inclusive as duas espécies provocadas artificialmente por aquecimento: meta-autunita II e metatorbernita II.

Entretanto, dadas as condições genéticas que devem prevalecer em Perus, é possível que possam ser ainda encontradas outras espécies uraníferas secundárias, entre as quais as possíveis são as seguintes: bassetita, natro-autunita, sabugalita e saleeita entre os fosfatos; boltwoodita, cuprosklodowskita, haiweeita, ranquilita, sklodowskita e weeksita, entre os silicatos; e andersonita, bayleyita, liebigita, rutherfordina e wyartita, entre os carbonatos.

Os carbonatos, entretanto, constituem um grupo de ocorrência rara. São em geral instáveis e se dissolvem fàcilmente em águas ligeiramente ácidas, a medida que se formam, como parece ser o caso em Perus. Não obstante, tais minerais poderiam ser talvez eventualmente encontrados na região, em condições especiais.

A descoberta, entretanto, dessas outras espécies pode depender mais do acaso, além da pesquisa sistemática, uma vez que muitos dos minerais citados constituem até agora ocorrências extremamente raras, restritas a uma ou outra localidade e em quantidades mínimas. Tais são os casos principalmente da boltwoodita, natro-autunita, haiweeita, ranquilita e weeksita.

AUTUNITA

Composição química

A autunita, cujo nome provém da localidade de Autun, na França, também é conhecida pela designação de uranita, têrmo dado por Berzelius em 1824, mas hoje em desuso, talvez pela confusão que pode trazer com o mineral uraninita, óxido de urânio.

É um fosfato de cálcio e uranilo hidratado a fórmula $Ca\ (UO_2)_2\ (PO_4)_2 . nH_2O$, onde predomina o urânio na proporção aproximada de 60% de UO_3 e onde o teor de água é variável de acôrdo com as condições de temperatura e umidade. Em geral, o teor de água varia entre 10 e 12 H_2O. A fase completamente hidratada sòmente é obtida artificialmente por fervura em água durante alguns minutos.

Pequenas quantidades de outros cations, divalentes ou não podem substituir o cálcio isomòrficamente (Ba, Mg, Cu, U^{+4}, etc.), desde que haja certa semelhança de raios iônicos. Nas mesmas condições, o fósforo pode ser substituído no agrupamento PO_4^{-3} por As, V, ou Si.

A análise espectrográfica da autunita de Perus revelou a presença de traços dos seguintes elementos: Fe, Mg, Al, Ti, V, Si.

O Fe^{+2}, Mg^{+2}, e Ti^{+3}, respectivamente com raios iônicos iguais a 0,74 A, 0,66 A e 0,76 A (Azaroff, 1960), podem estar substituindo o cálcio na estrutura cristalina da autunita, muito embora o raio iônico do cálcio seja bem maior (0,99 A). Uma substituição em pequena porcentagem não afeta o equilíbrio da estrutura, mesmo porque o arranjo interno da autunita é complexo, com a presença de muitos átomos, tolerando assim maiores diferenças de raios iônicos do que os limites estabelecidos por Goldschmidt.

O alumínio Al^{+3}, de raio iônico bem menor (0,51 A), poderia estar substituindo o cálcio na forma de HAl (Frondel, 1958, pág. 165). Vanádio e silício estariam no lugar do fósforo no ion PO_4^{-3}.

Morfologia

Os cristais de autunita de Perus são de dimensões variáveis, mas sempre da ordem de milímetros ou microns. Os maiores possuem 2 mm de diâmetro x 1 mm de altura e os menores 100 μ x 50 μ, o que significa portanto hábito tabular para a grande maioria dos cristais. Estão associados em roseta, em agregados paralelos ou ainda em agregados escamosos.

A autunita cristaliza no sistema tetragonal, classe 4/mmm, embora no passado tenham surgido dúvidas, em conseqüência do caráter anormal de suas propriedades ópticas. Contudo, a difração dos raios X confirmou a simetria tetragonal.

Foram encontradas 7 formas cristalográficas nas autunitas de Perus:

c (001) a (100) m (110) l (210)
d (101) p (111) r (211)

cujas posições estão fixadas pela tabela de ângulos anexa e pela projeção estereográfica da fig. 11. A forma (211) é nova para a espécie, não tendo sido ainda descrita na literatura (Hintze, 1933, Palache et al., 1951, Frondel, 1958, Geffroy et al., 1960). Por outro lado, não foi encontrada a forma (112), descrita pelos referidos autores.

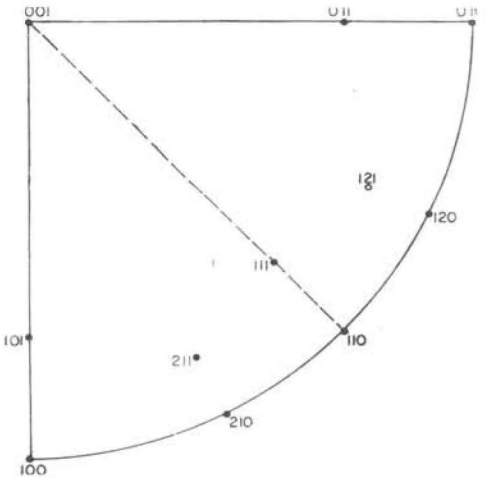


Figura 11 — Projeção estereográfica das formas cristalográficas da autunita de Perus, SP.

Geffroy et al., (1960) exibe uma fotografia de um cristal de autunita em barrilete, onde aparentemente ocorre a forma (211), sem contudo mencioná-la no texto.

TABELA DE ÂNGULOS DA AUTUNITA DE PERUS

Faces	ϕ	ρ
c 001	—	0 00'
a 100	90 00'	90 00'
m 110	45 00'	90 00'
l 210	63 00'	90 00'
d 101	90 00'	71 00'
p 111	45 00'	77 00'
r 211	63 00'	81 00'

Os cristais de autunita de Perus apresentam hábitos variados, seja pela combinação das diversas formas cristalográficas descritas, seja pela predominância de uma ou outra forma. Os hábitos são:

1. tabulares, com predominância do pinacóide basal (001), mas de acôrdo com a presença de outras formas, podem êstes hábitos ser subdivididos em quadrados, octogonais e "circulares";
2. em barrilete com predominância de (211);
3. prismáticos;
4. pseudo-cúbicos;
5. em almofada.

Os cristais quadrados são combinações das formas (001-100) e (001-100-

-210) (fig. 12), os octogonais, das formas (001-100-110) (fig. 13) ou (001--210) (fig. 14), e os "circulares" (001--110-210) (fig. 15) e (001-100-110--210) (fig. 16). Os aspecto circular dêste hábito é devido ao igual desenvolvimento das formas prismáticas, cujas faces são no primeiro caso, 12, e no segundo, 16.

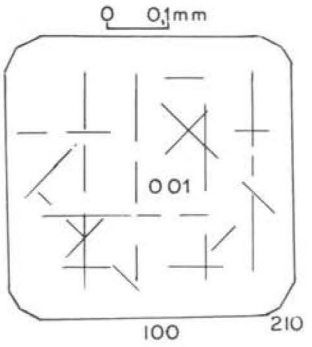


Figura 12 — Cristal de autunita de Perus, com hábito tabular quadrado, combinação (001 — 100 — 210).

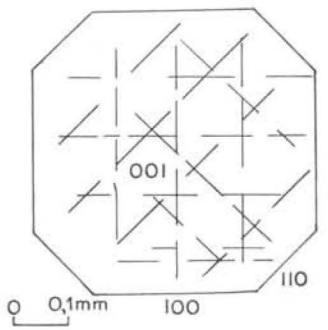


Figura 13 — Cristal de autunita de Perus, hábito tabular octogonal, combinação (001 — 100 — 110).

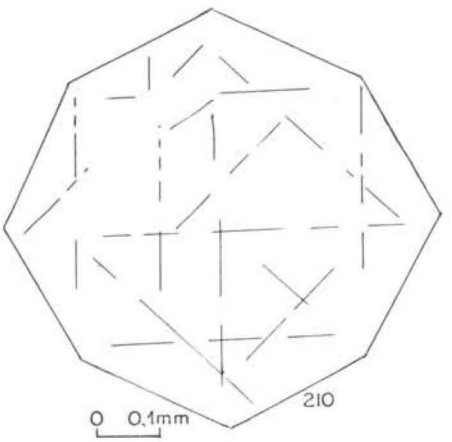


Figura 14 — Cristal de autunita de Perus, hábito octogonal, formas (001 — 210).

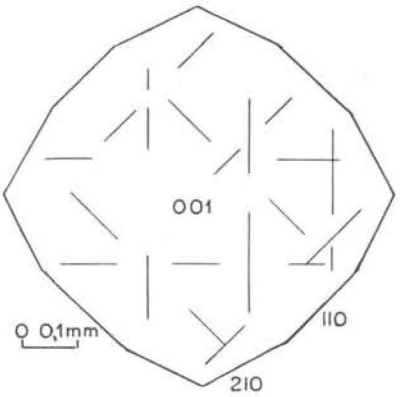


Figura 15 —Cristal de Perus, hábito tabular "circular", combinação (001 — 110—210).

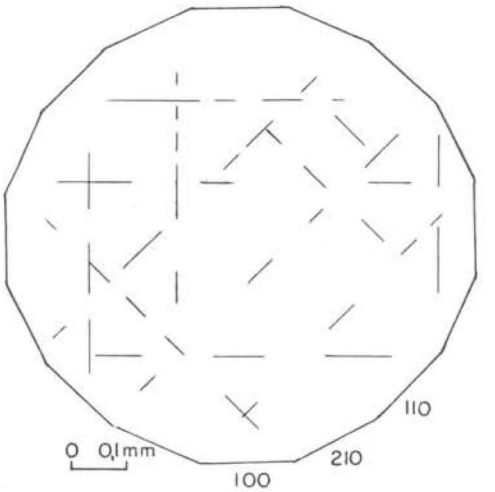


Figura 16 — Cristal de autunita de Perus, hábito "circular", combinação (001 — 100 — 110 — 210).

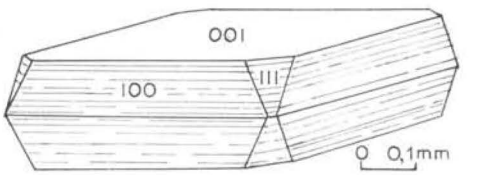


Figura 17 — Cristal prismático de autunita, com predominância das formas (100) e (00).

Nos cristais tabulares, principalmente nos quadrados, pode ocorrer a forma (111) (fig. 17), o que, entretanto, não afeta a configuração do hábito, dadas às dimensões exíguas das faces (111). O mesmo ocorre com o hábito octogonal, que pode apresentar a forma (101) (fig. 18).

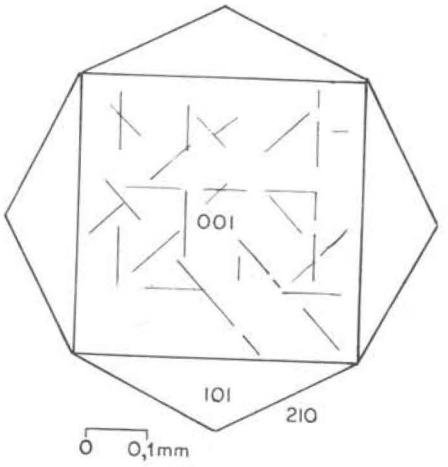


Figura 18 — Cristal de autunita de Perus, hábito octogonal, com as formas (001), (210) e (101).

Os cristais em barrilete são combinações de (001) e (211), (fig. 19) e

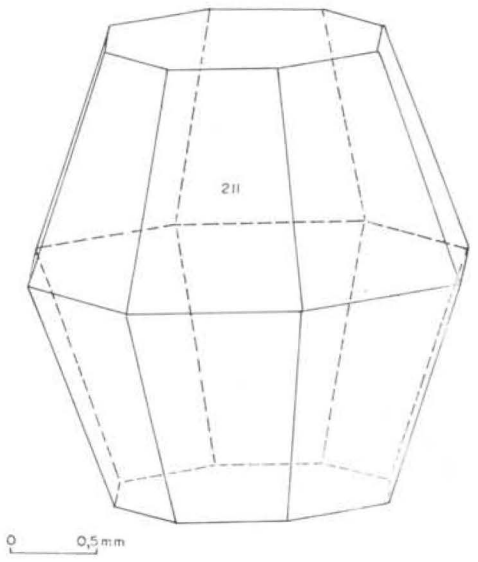


Figura 19 — Cristal de autunita de Perus, hábito de barrilete.

muito semelhantes aos cristais da Mina de Bauzot, França (Geffroy et al. 1960, pág. 176). Existem em Perus, barriletes achatados na proporção c:a = 1:2 ou alongados na proporção c:a = 2:1.

Os cristais prismáticos apresentam as formas (001) e (100), e as dimensões estão na proporção de c:a = 2:1 até c:a = 4:1.

Os cristais pseudo-cúbicos são associações de (100) e (010), formas que adquirem igual desenvolvimento, dando a impressão de cristais cúbicos. São de certa maneira, variações do hábito prismático, quando c:a = 1:1.

Os cristais em almofada (fig. 20) são associações das formas (001) e (101), hábito em geral muito freqüente também no mineral torbernita.

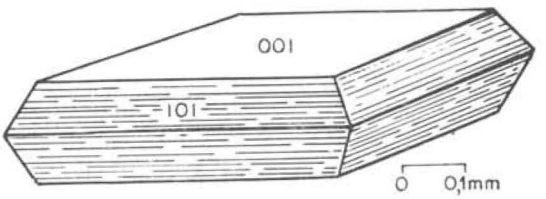


Figura 20 — Cristal de autunita de Perus, hábito em almofada.

O hábito que se apresenta com maior freqüência em Perus é o octogonal de combinação (001-210). As faces (001) são as mais perfeitas, embora apresentem traços das clivagens (100) e (110) e possam exibir algumas corrosões naturais, provàvelmente produzidas por águas meteóricas de caráter ácido. As faces prismáticas ou bipiramidais são bem mais imperfeitas, sendo estriadas ou escalonadas, o que dificulta as medidas goniométricas.

Inclusões

A autunita de Perus pode apresentar inclusões orientadas ou não de outros minerais. As inclusões mais comuns são as de hidrogênio-autunita, inclusões que acompanham em geral as clivagens (001), (100) e (110), formando conjuntos de desenho hieroglífico (figs. 21, 22, 23).

As inclusões de hidrogênio-autunita possuem, na maioria, forma de bastonete, guardando iso-orientação com o cristal hospedeiro de autunita e dando a êstes aspecto zonado (fig. 21). Outras inclusões são ramificadas e anastomosadas, possuindo birrefringência, na direção do eixo óptico, talvez anômala, como na autunita. Os índices de refração das inclusões de hidrogênio-autunitas são menores do que os índices do cristal hospedeiro.

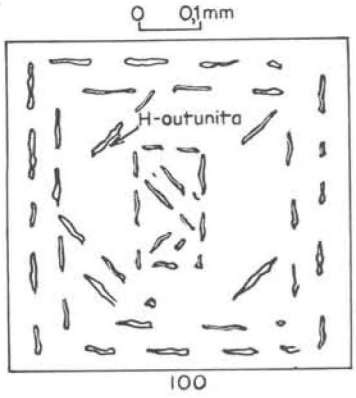


Figura 21 — Inclusões orientadas de hidrogênio- autunita em autunita. As inclusões seguem as clivagens e dão aspecto zonado ao hospedeiro.

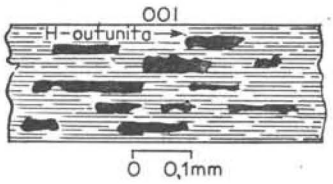


Figura 22 — Inclusões de hidrogênio-autunita seguindo a clivagem de (001) do hospedeiro autunita.

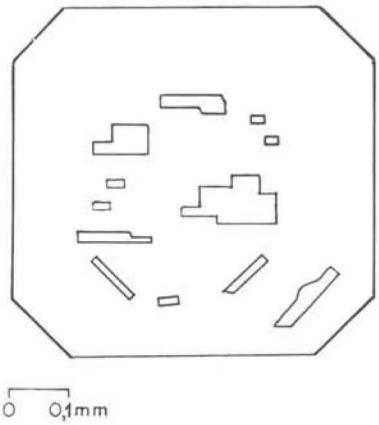


Figura 23 — Inclusões hieroglíficas de hidrogênio-autunita em cristal de autunita.

As inclusões de fosfuranilita, aparentemente mineral de alteração da autunita, guardam certa orientação em relação ao hospedeiro, dispondo-se ao longo das clivagens. Em outros cristais, entretanto, a fosfuranilita parece não apresentar qualquer relação topotáxica (fig. 24).

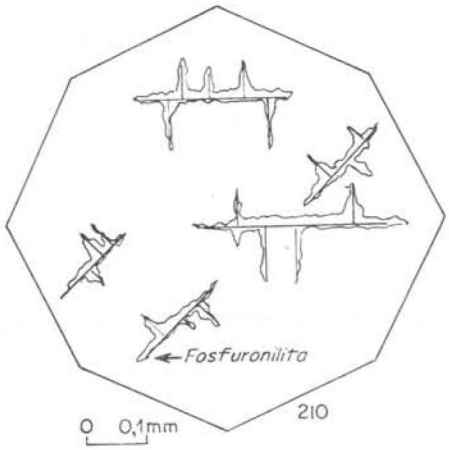


Figura 24 — Inclusões ramificadas de fosfuranilita em autunita

As inclusões de fosfuranilita são aciculares e se associam em agregados paralelos ou radiados. São fàcilmente distinguíveis da hidrogênio-autunita, pelos índices de refração mais elevados (fig. 25).

Certos cristais de autunita exibem inclusões pretas sub-microscópicas, geralmente periféricas, que fornecem aos cristais côr verde escuro (fig. 26). Estas inclusões não foram identificadas, sendo provàvelmente de óxido de manganês.

Inclusões com índices de refração mais elevados do que os índices da autunita, e pleocroísmo verde-rosa, foram identificadas como sendo possìvelmente

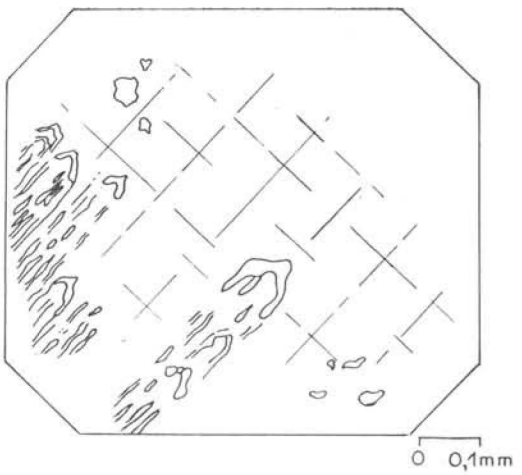


Figura 25 — Inclusões aciculares e fibrosas de fosfuranilita em autunita.

de bassetita, fosfato de ferro e uranilo hidratado.

Não foram observadas inclusões ou epitaxias de torbernita, que têm sido descritas em outras ocorrências (Frondel, 1958) (Geffroy et al., 1960).

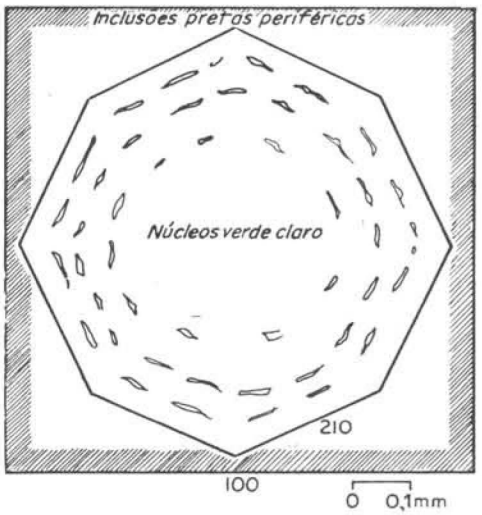


Figura 26 — Inclusões de hidrogênio-autunita em cristal zonado de autunita. Êste cristal deve ter ser formado em duas fases distintas.

Propriedades físicas

Os autores que descrevem a clivagem na autunita (Frondel, 1958, Heinrich, 1958), distinguem 3 planos de clivagem em ordem decrescente de facilidade: (001), (100) e (110). Contudo, na autunita de Perus é extremamente difícil fazer distinção entre as duas clivagens prismáticas (100) e (110), embora ambas se apresentem bem menos fáceis do que a clivagem pinacoidal, que é perfeita.

O brilho da autunita é madreperláceo sôbre (001), em conseqüência da clivagem perfeita, e é ceróide em outras secções. A côr mais freqüente é a verde limão, embora alguns cristais sejam verde escuro, pela presença de inclusões pretas.

A radioatividade, medida em cintilômetro, apresentou uma contagem de 1150 ± 10 contagens/minuto, acima de um "background" de 300 ± 10 contagens/minuto, em amostra com 350 mg, o que representa uma radioatividade relativamente débil. A contagem por minuto por mg = 3, levando em consideração os dados acima fornecidos.

Medida com filme de raios X (Kodak no — screen), pelo método de autorradiografia gama, a autunita impressionou o filme dèbilmente após 15 minutos de exposição. Depois de 24 horas a impressão é completamente preta.

A fluorescência é verde limão sob UV, sendo igualmente débil a reação fluorescente sob luz solar direta, como também aos raios X. Segundo Imori e Iwasa (1938), a autunita apresenta espectro de fluorescência de 16 bandas na região de 605 a 504 m μ, sob a ação de UV e fluorescência muito débil sob ação solar na região de 605-504 m μ (5 bandas) e 577 m μ (1 banda).

A fluorescência aos raios X (radiação policromática de cobre) apresenta côr verde esmeralda.

A autunita dissolve-se fàcilmente em HCl diluído 1:5, cuja solução é ligeiramente fluorescente sob UV, o que comprova a estabilidade do ion UO_2^{+2}, mesmo em solução.

Propriedades ópticas

A autunita de Perus é uniaxial negativa, quando inteiramente hidratada, com aproximadamente 12 H_2O, sòmente obtida artificialmente por ebulição em água, durante no mínimo 5 minutos, de acôrdo com a técnica recomendada por Leo (1960). Autunita apenas mergulhada em água durante 12 horas não produz

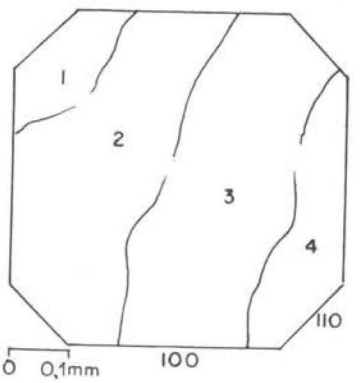


Figura 27 — Autunita sectorial de Perus. As zonas ou setores 1, 2, 3, 4 revelam propriedades ópticas diversas.



Figura 28 — Cristal de autunita de Perus, vista entre nícois cruzados, exibindo extinções não simultâneas em diferentes pontos do cristal.

o mesmo efeito, comprovando a pequena probabilidade de ser encontrada na natureza a autunita completamente hidratada, mesmo em climas úmidos.

Via de regra, a autunita normal apresenta 10 H_2O, exibe caráter biaxial anômalo, com ângulo 2V variável entre 5 e 30°, aumentando com a desidratação progressiva. Os índices de refração sofrem igualmente variação semelhante, de acôrdo com o grau de hidratação.

Em um mesmo cristal podem existir zonas com diversos graus de hidratação, revelados através de propriedades ópticas também diferentes, quanto à birrefringência e ângulo 2V (autunita sectorial) (fig. 27). Esta autunita sectorial, examinada entre nícois cruzados, apresenta extinções não simultâneas, simulando extinção ondulante ou intercrescimento cristalino (fig. 28). Os planos dos eixos ópticos podem variar de posição no mesmo cristal, de acôrdo com o ponto examinado (fig. 29), sendo ora paralelo a (100), ora a (010).

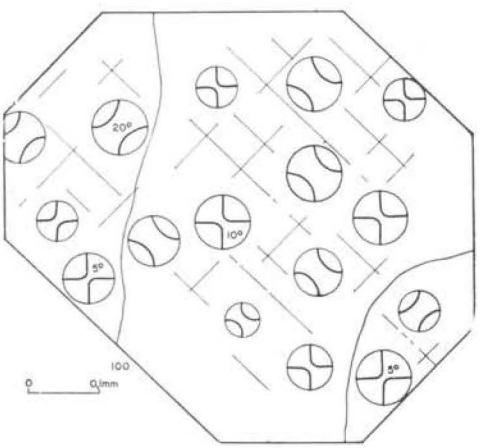


Figura29 — Variação da orientação óptica (planos dos eixos ópticos) em cristal de autunita de Perus. P. e. o ora é paralelo a (100), ora a (010).

Acima, estão colocadas em tabela as propriedades ópticas da autunita normal e hidratada de Perus

Os índices da autunita normal são muito variáveis, tendendo a aumentar à medida que o cristal passa à fase menos hidratada de meta-autunita. A transformação entre as duas fases parece ser reversível e se verifica apenas pseudo-

	Autunita normal	*Autunita hidratada*
	10 H_2O	12 H_2O
Orientação	X = ϵ = c	X = ϵ = c
	Z = ω = a	Z = ω = a
Índices	X = ϵ = 1,556-1,558	X = ϵ = 1,555
	Z = ω = 1,580-1,584	Z = ω = 1,579
Birrefringência	0,024	0,024
Pleocroísmo	X = ϵ = incolor	X = ϵ = incolor
	Z = ω = verde limão	Z = ω = verde limão
Axialidade	biaxial (—)	uniaxial (—)
Ângulo 2V	5-30°	0°

mòrficamente por migração da água zeolítica pela estrutura. A movimentação da água é favorecida pelo arranjo estratificado da autunita, em camadas de PO_4 e UO_6, como também pelo caráter débil das ligações iônicas do cálcio, elemento responsável pela conexão das camadas.

Apesar de 2V variar até 30°, não se observa neste caso apreciável diferença entre os dois índices de refração perpendiculares a ϵ, os quais continuam a possuir pràticamente o mesmo valor ω, o que de certa maneira representa também uma anomalia óptica.

Comparamos abaixo as propriedades ópticas da autunita normal de Perus, com exemplares de outras procedências (Frondel, 1958), quanto aos índices e ângulo 2V:

	Perus	Autun	Maryland
X = ϵ = c	1,556-1,558	1,553	1,555
Y		1,575	1,575
Z = ω = a	1,580-1,584	1,577	1,578
Birr.	0,024	0,024	0,023
2V	5-30° (med)	42±10° (calc)	34±10° (calc)

Para o cálculo do êrro em 2V, foi admitido $\triangle$ n = ± 0,001 e igual para todos os índices.

Comportamento térmico

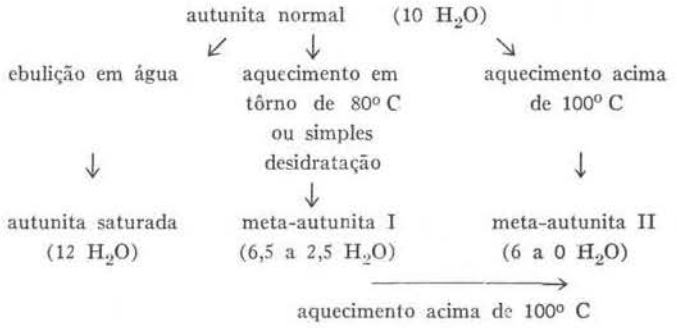
As transformações térmicas da autunita têm sido estudadas por diversos autores. Beintema, em 1938, foi o primeiro a investigar o processo de desidratação da autunita, através do aquecimento. Leo, em 1960, analisou o comportamento térmico da autunita de Mt. Spokane, Washington, USA, descrevendo as propriedades das fases menos hidratadas resultantes, a meta-autunita I e meta-autunita II. Takano (1961) realizou um estudo roentgenográfico pormenorizado das diversas fases.

Segundo Ha'limond (1916, 1920), que analisou muito bem o mecanismo de desidratação do mineral torbernita, de estrutura cristalina muito semelhante à da autunita, a água zeolítica é perdida ou incorporada pelos bordos do cristal, penetrando paralelamente à clivagem (001). Não há indícios de que a migração se processe perpendicularmente aos planos (001), os quais podem ser considerados pràticamente impermeáveis à água. No decorrer do processo de desidratação, os bordos cristalinos sofrem a transformação em primeiro lugar, deixando ainda o núcleo inalterado, até que o processo se desenvolva completamente.

No presente estudo que fazemos sôbre o comportamento térmico da autunita de Perus, serão abordados alguns pontos ainda não bem esclarecidos na literatura.

A autunita aquecida ao forno, em contacto com o ar, desde 100°C e a intervalos regulares de tempo desde 1 hora até 24 horas, se transforma invariàvelmente em meta-autunita II, fase quase anidra do fosfato de cálcio e uranilo, cujas propriedades físicas, ópticas e estruturais serão descritas no capítulo respectivo. Pelo que observamos, não existe diferença apreciável nos resultados, entre os aquecimentos efetuados entre 100° e 300°C.

O esquema abaixo ilustra as transformações térmicas da autunita:



A transformação autunita-meta-autunita II possui caráter irreversível. Colocada em água, mesmo em ebulição, a fase II se conserva com as mesmas características, não voltando à autunita ou meta-autunita I.

A autunita aquecida ao forno a 1000°C, durante 24 horas, se transforma em pó friável de côr cinza escuro, cuja composição provável é U_2O_5 ($UO_3 . UO_2$), de acôrdo com a determinação roentgenográfica (Tabela 7). Ao microscópio, essa substância é opaca, com bordos de côr verde escuro, ligeiramente transparentes, com n = 1,636 a 1,696, constituindo provàvelmente partes remanescentes da meta-autunita II, ainda não totalmente transformada em óxido de urânio.

O diagrama de pó da autunita aquecida a 1000°C apresenta raias difusas, características de certa desordem cristalina.

Espectro infravermelho

O espectro infravermelho da autunita se mostra bastante típico, indicando apenas a presença do anion e da água zeolítica. Não aparecem picos devidos a impurezas (fig. 30). A tabela abaixo fornece os picos característicos e as freqüências correspondentes:

Freqüência (cm^{-1})	Comprimento de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3125	3,2	30	H_2O
1612	6,2	14	H_2O
1020	9,8	32	PO_4^{-3}
912	11,0	21	UO_2^{+2}

Embora o ion uranilo esteja presente na estrutura da autunita, em forma de octaedros UO_6, segundo Beintema (1938), sempre aparecem as vibrações características de UO_2^{+2}, as quais representam interações entre o átomo de urânio e os de oxigênio.

O ion UO_2^{+2} apresenta três vibrações características, respectivamente nas freqüências aproximadas de 930, 860 e 210 cm^{-1}, enquanto os agrupamentos octaédricos apresentam 6 vibrações, a maioria abaixo da freqüência de 650 cm^{-1}, portanto fora do registro do espectrofotômetro utilizado. Embora não existam ainda estudos particulares sôbre o agrupamento octaédrico UO_6, somos de opinião de que as vibrações observadas na autunita e nos minerais uraníferos em geral, sejam devidos a êsse agrupamento. Pesquisas adicionais seriam necessárias na região de freqüência mais baixa.

O agrupamento PO_4^{-3} é tetraédrico (Beintema, 1938), exibindo a vibração de freqüência 1020 cm^{-1}, provável média das vibrações características, 1080 e 970 cm^{-1}. As outras duas vibrações do agrupamento ocorrem na região de baixa freqüência.

Diagramas de pó

Os diagramas de Debye Scherrer da autunita foram obtidos fotogràficamente em câmaras cilíndricas de 114,59 mm de diâmetro, tipo Buerger, de fabricação Phi'ips. Os anticátodos empregados foram Cu, Fe, ou Co, embora não subsista nenhuma restrição imposta pela composição química da autunita. Para o cálculo dos parâmetros foram utilizados anticátodos de Fe e Co, cujos comprimentos de onda mais longos, permitem melhor resolução das raias.

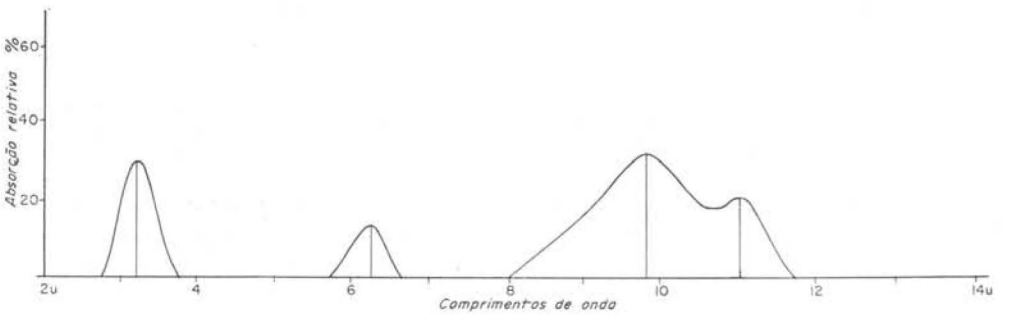


Fig. 30 — Espectro infravermelho normalizado (autunita).

TABELA 7

AUTUNITA AQUECIDA A 1000° C
(U_2O_5)

Diagrama de pó, Câmara de 114,59 mm,
FeK_α = 1,9373 A, filtro Mn

Presente estudo			ASTM (U_2O_5)	
hkl	d(A)	I/I_0	d(A)	I/I_0*
—	6,79	1	—	—
100	4,15	10	4,13	75
011	3,41	10	3,40	75
111	2,62	9	2,63	60
012	2,58	0,5	2,57	75
200	2,07	4	2,04	50
020	1,981	1	1,96	40
013	1,951	1	1,93	35
113	1,768	8	1,75	100
004	1,707	0,5	1,69	35
?	1,665	0,5	1,66	15
122	1,625	0,5	1,61	10
014	1,581	1	1,59	13
023	1,429	0,5	1,42	30
213	1,382	1	1,37	35
221	1,320	1	1,31	15
—	1,282	2	1,29	13
—	1,237	0,5	1,23	35
—	1,131	0,5	1,13	35
—	1,099	0,5	1,09	40
—	1,037	0,5	1,03	13
—	0,991	0,5	0,998	50

* I/I_0 max. = 100

As exposições variaram entre 12 e 24 horas, dependendo do anticátodo e conseqüentemente do regime de operação e da finalidade do trabalho. Para mera identificação ou confirmação, as exposições foram mais curtas (12 h), mas para cálculo de parâmetros, mais prolongadas (24 h).

Os filmes de pó da autunita em geral não exibem raias de retro-reflexão, seja devido a queda brusca no fator atômico dos compostos de urânio (Klug e Alexander, 1954, pág. 138) em função de θ, seja devido a certa desordem natural ou artificial provocada por trituração (Camargo e Bruder, 1965).

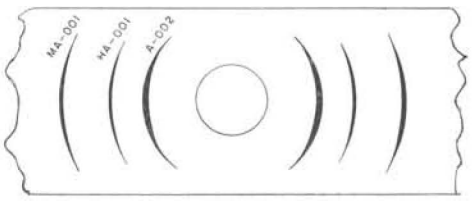


Figura 31 — Esquema de um diagrama de pó de autunita, meta-autunita e hidrogênio-autunita, mostrando particularmente as raias em forma de meia lua, que denunciam a orientação preferencial da amostra.

Os filmes obtidos com amostras preparadas com colatudo Duco, exibem orientação preferencial, como conseqüência do hábito micáceo. As raias *(00l)* apresentam forma de meia lua (fig. 31), o que representa uma vantagem na identificação e indiciação, embora para a pesquisa da estrutura cristalina represente um inconveniente, pela adulteração do verdadeiro valor das intensidades.

A autunita triturada durante alguns minutos em almofariz de ágata, exibe algumas raias difusas e outras muito débeis. Êste fenômeno já observado em outros minerais de estrutura micácea (cloritas, micas, etc.) (Shirozu, 1963) se deve ao fato de lamelas cristalinas, verdadeiros cristais bidimensionais apresentarem um deslizamento sôbre o plano de clivagem, como se fossem cartas de um baralho. O deslizamento é provocado pelo esfôrço de trituração, que ocasiona certo grau de desordem cristalina e conseqüentemente uma "amorfização" do mineral.

Aparecem no diagrama de pó do mineral "amorfizado" algumas raias de fraca intensidade, que correspondem aos símbolos gerais *(00l.)* e *(hkO)*. As raias *hkl* são extintas. As reflexões observadas seriam produzidas pelos cristais bidimensionais, como demonstrado por Warren (citado por Klug e Alexander, 1954).

Como são raras as amostras de Perus, que apresentam exclusivamente autunita, sem a presença da meta-fase I como pseudomorfose, os filmes de pó obtidos exibem igualmente raias de "amorfização" da meta-autunita I.

Em seguida, fornecemos os dados roentgenográficos obtidos com material "amorfizado" de Perus.

AUTUNITA E META-AUTUNITA I (PERUS).

Diagrama de pó de material amorfizado
CuK_α, Câmara de 114,59 mm

Reflexões débeis			Reflexões difusas
d(A)	hkl	Mineral	d(A)
10,33	002	Autunita	10,33-8,54
8,54	001	MAut	5,38-4,29
4,96	110	Aut, MAut	3,60-3,50
3,50	200, 006	Aut	3,24-2,94
3,50	200	MAut	

Os dados do diagrama de pó indicam que a desordem não é total, restando ainda paralelismo entre os eixos *a* e *b* (ou *x* e *y*) dos cristais bidimensionais. Na desordem total, nem êsse paralelismo subsiste, e as placas bidimensionais não sòmente sofrem deslizamentos, como rotações, uma respeito a outra. Nestas condições não aparecem as raias *(00l)*, como demonstrou Warren (Klug e Alexander, 1954).

Raramente os diagramas de pó revelam sòmente autunita como fase ex-

TABELA 8 — AUTUNITA

DIAGRAMAS DE PÓ

ASTM — sintética	ASTM — sintética	Perus	Perus
a_0 = 7,00 A		a_0 = 6,98 A	câmara 114, 59 mm
c_0 = 20,67 A		c_0 = 20,98 A	CuK_α = 1,5418 A

hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
002	10,34	10,33	10	10,43	10,49	10
101	6,63	6,70	2	6,70	6,61	1
004	5,17	—	—	5,18	5,24	2
110	4,95	4,96	8	4,94	4,92	10
103	4,91	4,96	8	4,94	4,93	10
112	4,46	4,48	6	4,45	4,46	5
114	3,57	3,59	7	3,63	3,59	8
105	3,56	3,59	7	3,63	3,59	8
200	3,50	3,49	7	3,49	3,48	8
006	3,44	3,49	7	3,49	3,50	8
202	3,32	3,33	7	3,30	3,30	6
211	3,10	3,12	1	3,10	3,08	1
204	2,90	2,88	5	—	2,90	—
213	2,85	2,88	5	2,85	2,84	5
116	2,83	2,88	5	2,85	2,85	5
107	2,72	2,71	2	2,74	2,75	2
008	2,58	—	—	2,61	2,62	2
215	2,50	2,49	2	2,51	2,50	2
220	2,47	2,49	2	2,46	2,46	2
206	2,46	2,49	2	2,46	2,47	2
222	2,41	2,40		2,40	2,40	1
301	2,32	—	—	2,28	2,31	1
118	2,30	—	—	2,28	2,31	1
224	2,23	2,21	3	2,28	2,27	1
310	2,21	2,21	3	2,21	2,20	3
303	2,21	2,21	3	2,21	2,20	3
109	2,18	—	—	2,21	2,21	3
312	2,16	2,15	3	2,12	2,15	3
217	2,15	2,15	3	2,12	2,16	3
208	2,08	—	—	2,10	1,09	2
314	2,03	2,03	2	2,03	2,03	2
305	2,03	2,03	2	2,03	2,03	2
226	2,01	2,03	2	2,03	2,01	
321	1,932	1,911	1	1,942	1,922	1
323	1,868	1,871	1	—	1,860	—
316	1,862	1,871	1	—	1,862	—
219	1,851	—	—	—	1,865	—
307	1,830	1,823	1	1,834	1,834	1
325	1,757	1,750	2	1,752	1,753	0,5

clusiva. Via de regra, êsse mineral está associado à meta-autunita (MA), hidrogênio-autunita (HA) ou fosfuranilita (P), embora mais raramente apareçam também raias devidas ao uranofânio (U) e beta-uranofânio (BU), aos quais a autunita pode se associar em Perus. As associações mais freqüentes exibem três fases: A-MA-HA, A-HA-P, ou A-MA-P, onde a primeira associação é a mais freqüente, indicando cristais de autunita e meta-autunita I em concrescimento pseudomórfico, com inclusões de hidrogênio-autunita.

Tem sido mencionada na literatura (ASTM, X- ray powder pattern file, Frondel, 1958, Leo, 1960, e outros), uma raia anômala na autunita, cujo "d" é de aproximadamente 9 A, e cuja indiciação é impossível com os parâmetros unitários da autunita. Esta raia, muito débil no diagrama de autunita (I = 1), é em contrapartida muito intensa na hidrogênio-autunita (I = 10), sendo provável portanto, que seja devida à presença de inclusões, talvez submicroscópicas da hidrogênio-autunita. No material de Perus foi perfeitamente possível efetuar a correlação, uma vez que as inclusões de H-autunita são microscópicas e podem ser identificadas paralelamente por métodos ópticos.

A tabela 8 mostra os diagramas de pó da autunita normal de Perus, observado e calculado, em comparação com os respectivos diagramas da autunita sintética (ASTM).

Parâmetros unitários

Não existe uma perfeita concordância entre os valores dos parâmetros unitários da autunita de diversas procedências, seja provàvelmente devido à variação de água zeolítica, seja devido a substituições isomórficas na estrutura. Pode haver ainda ligeira variação, ocasionada pelo método utilizado na determinação dos parâmetros, como foi verificado no material de Perus.

AUTUNITA — PARÂMETROS UNITÁRIOS

	a_0 (A)	c_0 (A)	G. espacial
Perus (método de Taylor)	6,991 ± 0,004	21,2 ± 0,1	I 4/mmm
Perus (método dos mínimos quadrados)	6,96 ± 0,05	20,98 ± 0,17	I 4/mmm
ASTM sintética	7,00	20,67	I 4/mmm
Beintema (1938)	7,003	20,67	I 4/mmm
Geffroy et al., (1960)	6,989 kX	20,63 kX	I 4/mmm

O grupo espacial I 4/mmm apresenta as seguintes condições de não extinção:

$$h + k + l = 2n$$

Ocorrência

A autunita ocorre nas fendas e diáclases dos pegmatitos, granitos turmalinníferos e xistos metamórficos encaixantes (fig. 32), em agregados em forma de crostas. Nessas rochas, a autunita pode ser também encontrada em fraturas de feldspatos, turmalinas, mica e apatita, formando vênulas dentro dêstes minerais. Nos feldspatos e micas, de clivagem fácil, a autunita pode se intercalar, como

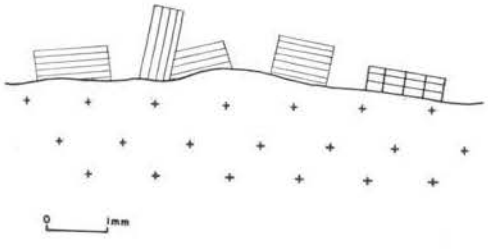


Figura 32 — Cristais de autunita, implantados em fenda do pegmatito.

impregnações, entre os planos de clivagem. Nos cristais de turmalina e de apatita, a autunita preenche as fraturas, em geral perpendiculares ao eixo de maior desenvolvimento (E_3 ou E_6) (fig. 33).

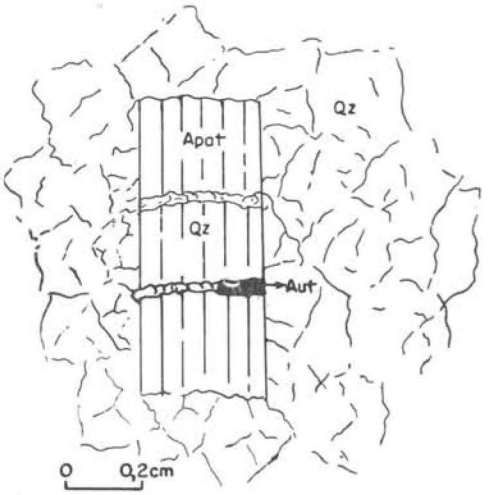


Figura 33 — Cristal de autunita preenchendo fratura da apatita.

A autunita está invariàvelmente associada a outros minerais uraníferos secundários, ou seja, a meta-autunita, hidrogênio-autunita, fosfuranilita, mineral X, beta-uranofânio e opala uranífera, formando o que se chama localmente de "ocra uranífera".

A autunita pura é extremamente rara pois apenas alguns cristais absolutamente puros foram encontrados em Perus. Via de regra, ela está total ou parcialmente transformada em meta-autunita, às vêzes no mesmo cristal, como foi comprovado por difração de raios-X (precessão de monocristal) (fig. 34).

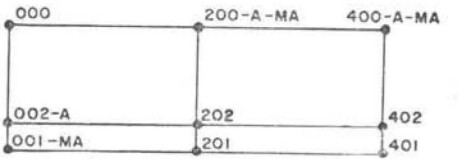


Figura 34 — Filme de precessão, imagem direta do retículo recíproco, mostrando a associação de autunita e meta-autunita I no mesmo cristal.

Entretanto, a transformação em meta-autunita é pseudomórfica, não afetando o aspecto morfológico externo. A distinção entre uma e outra espécie só pode ser feita òpticamente pelos índices de refração, ou por difração de raios-X.

META-AUTUNITA I

Generalidades

A fase meta-autunita I apresenta composição química muito semelhante à da autunita, variando apenas o teor da água zeolítica, que se infiltra e migra entre as camadas estruturais de PO_4 e UO_6. Segundo Beintema (1938), a água zeolítica pode variar entre os limites de 2,5 a 6,5 H_2O.

Como nas demais ocorrências, a meta-autunita I aparece em Perus, em íntima associação com a autunita, muitas vêzes no mesmo cristal, sob forma de pseudomorfose, não sendo possível distinguir entre as duas espécies a vista desarmada. A meta-autunita I pode ser reconhecida òpticamente pelos índices de refração, mais elevados do que na autunita, e por difração de raios X (método do pó e método da precessão).

Portanto, a morfologia e as demais propriedades físicas, como côr, fluorescência e radioatividade coincidem com os dados já fornecidos para autunita.

A meta-autunita I de Perus pode exibir inclusões hieroglíficas de hidrogênio- autunita, indicando formação de fases diferentes durante o crescimento cristalino (ver Hidrogênio-autunita).

Propriedades ópticas

As características ópticas das amostras de Perus são muito variáveis, como acontece com exemplares de outras procedências. Essa variabilidade é devida à migração da água zeolítica e via de re-

gra, os índices de refração aumentam quando diminui o grau de hidratação do mineral.

Normalmente a meta-autunita I é uniaxial (—), mas há em Perus, cristais que são biaxiais anômalos, com 2V pequeno, oscilando em tôrno de 5°. O plano dos eixos ópticos é paralelo a (110), diferindo por conseguinte da orientação da autunita, onde os eixos ópticos estão situados em plano paralelo a (100) ou (010).

Estão resumidas na tabela seguinte, as constantes ópticas da meta-autunita I de Perus, em comparação com dados de material de outras procedências:

CONSTANTES ÓPTICAS DA META-AUTUNITA I

	$X = \epsilon = c$	Y	$Z = \omega = a$
Perus	1,588-1,603	—	1,598-1,613
Mt. Spokane (Leo, 1960)	—	—	1,597-1,609
St. Symphorien (Geffroy et al., 1960)	1,585	1,600	1,602
La Crouzille (Geffroy et al., 1960)	—	1,598	1,600
Grury (Geffroy et al. 1960)	—	1,603	1,605
Frondel, 1958	1,585-1,600	1,595-1,610	1,595-1,613

Diagramas de pó

Quase invariàvelmente os diagramas de pó da meta-autunita I apresentam também raias da autunita normal, à qual se acha quase sempre associada. Algumas reflexões *(001)* mostram orientação preferencial. A tabela 9 faz comparações entre o material de Perus e o de Sabugal, Portugal, como também com a meta-autunita sintética, estudada por Beintema (1938).

Os "d"s observados foram obtidos fotogràficamente em câmara de pó de 114,59 mm, com radiação CuKα, monocromatizada com filtro de Ni. Os "d"s calculados foram obtidos no computador eletrônico IBM 1620, com programa de Haendler e Cooney (1962), ligeiramente modificado.

Parâmetros unitários

Como acontece com a fase normal autunita, a meta-autunita I apresenta ligeira variação dos parâmetros, conforme a procedência. Os parâmetros do material de Perus foram calculados gràficamente pela utilização da variante do método de Taylor, descrito na parte referente aos métodos de difração de raios-X.

Abaixo comparamos os valores dos parâmetros de materiais de várias procedências:

META-AUTUNITA I — PARÂMETROS UNITÁRIOS

	a_0(A)	c_0(A)	G. espacial
Perus (método de Taylor)	6,984 ± 0,006	8,58 ± 0,07	P/nmm
Sintética (Beintema 1938)	6,99	8,44	P/nmm
Saxônia (Donnay e Donnay, 1955)	19,82	8,49	?
União Soviética (Makarov 1961)	6,96	8,40	P/nmm

Comparando os parâmetros da meta-autunita I, nota-se uma concordância quase unânime em a_0. Porém, existe maior variação em c_0, principalmente no material de Perus, o que se deve provàvelmente a maior grau de hidratação.

TABELA 9

META-AUTUNITA I

Diagramas de pó

	Sintética					
	Beintema (1938)	Sabugal		Perus	Perus	
	$a_0 = 6{,}99$ A	Portugal		$a_0 = 6{,}984$ A	câmara 114,59 mm	
	$c_0 = 8{,}44$ A	A.S.T.M.		$c_0 = 8{,}58$ A	$CuK_\alpha = 1{,}5418$ A	
hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
001	8,44	8,51	10	8,58	8,58	10
101	5,38	5,39	7	5,42	5,40	8
110	4,94	4,96	5	4,94	4,95	4
111	4,27	4,28	6	4,28	4,25	4
002	4,22	4,28	6	4,29	4,25	4
102	3,61	3,63	8	3,65	3,62	8
200	3,50	3,50	9	3,49	3,50	10
201	3,23	3,24	8	3,23	3,23	8
112	3,21	3,24	8	3,24	3,23	8
211	2,93	2,94	4	2,93	2,92	3
003	2,81	—	—	2,86	2,85	0,5
202	2,69	2,68	10	2,71	2,73	8
103	2,61	2,61	3	2,65	2,62	4
212	2,51	2,51	2	2,53	2,51	2
220	2,47	2,47	2	2,47	2,46	2
113	2,45	2,47	2	2,47	2,46	2
221	2,37	2,38	3	2,37	2,37	2
301	2,25	2,25	2	2,25	2,25	1
310	2,21	2,21	3	2,21	2,21	3
203	2,19	2,14	—	2,21	2,21	3
311	2,14	2,14	3	2,14	2,14	2
222	2,13	2,14	3	2,14	2,14	2
004	2,11	2,10	3	2,14	2,14	2
213	2,09	2,10	3	2,11	2,09	2
302	2,04	2,04	3	2,05	2,03	3
104	2,02	2,04	3	2,05	2,03	3
312	1,958	—	—	1,964	1,978	2
114	1,941	1,941	2	1,967	1,943	2
321	1,889	1,893	1	1,889	1,886	1
223	1,857	—	—	1,870	1,854	1
204	1,806	1,802	2	1,827	1,817	3
303	1,794	—	—	1,805	1,792	1
322	1,762	1,757	3	1,765	1,757	2
214	1,749	—	—	1,768	1,757	2
400	1,748	—	1,746	1,746	1,743	2
313	1,738	—	—	1,748	1,743	2
401	1,711	1,711	2	1,711	1,708	1

O grupo espacial P 4/nmm, confirmado nas amostras de Perus, apresenta as seguintes condições de não extinção: hkO: $h + k = 2\,n$.

META-AUTUNITA II

Generalidades

A meta-autunita II não é encontrada na natureza, sendo obtida artificialmente pelo aquecimento de autunita ou meta-autunita I, acima de 80º C, mesmo em contacto com o ar. Essa fase parece ser estável dentro de um intervalo de temperatura relativamente amplo, pois a autunita a 300ºC revela, pràticamente, as mesmas propriedades físicas e estruturais encontradas na autunita aquecida a 100ºC.

Segundo Beintema (1938), a meta-autunita II pode conter, apesar do aquecimento, certa quantidade de água zeolítica, que pode variar desde 6 H_2O até completa ausência.

A côr desta fase se conserva semelhante à côr da autunita normal, antes do aquecimento, porém ligeiramente mais esbranquiçada. A fluorescência sob ação de UV adquire tonalidade verde oliva, mais escura e de fraca intensidade.

Propriedades ópticas

Ao microscópio, as placas originalmente tetragonais de autunita ou da metafase I se transformam após o aquecimento em placas rômbicas com 2V $\sim$ 50º, as quais conservam entretanto por pseudo-morfose, a forma primitiva da autunita. Cristais maiores, com 1 mm de diâmetro por 100 μ de espessura, se transformam em agregados de pequenas placas intercrescidas, que em conjunto, se assemelham a mosaicos.

Estas placas adquirem duas orientações ópticas, uma a 90º da outra, cuja superposição gera, ao microscópio, pseudofigura relâmpago ("flash figure"), semelhante à figura de interferência que se observa em 2 placas de muscovita superpostas e mùtuamente perpendiculares (fig. 35). Possìvelmente, êste seria um

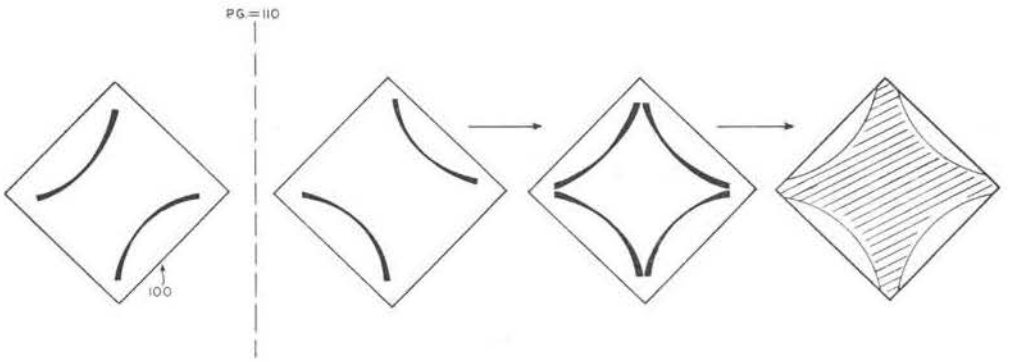


Figura 35 — Formação da pseudo-figura relâmpago em geminado de meta-autunita II. As placas orientadas em posições mùtuamente perpendiculares estão superpostas, tendo por plano de contacto (001).

caso de maclação, com plano de geminação (PG) igual a (110) e plano de contacto (001), tal como se verifica nos geminados de mica.

Êsse fenômeno foi errôneamente interpretado por Leo (1960), como verdadeira figura relâmpago, ocasionada pelo plano dos eixos ópticos paralelo a (001) e conseqüente aparecimento dos índices γ e α, designados respectivamente γ' e α' pelo mesmo autor. No mesmo trabalho, Leo (1960) menciona porém dificuldades em localizar a bissetriz Bx nas secções perpendiculares a (001).

Contudo, no material de Perus em placas mais finas, não geminadas, observam-se figuras de interferência biaxiais de aspecto normal, com Bx = c, e 2V ~ 50°.

Os índices de refração da meta-autunita II são extremamente variáveis, mesmo de grânulo a grânulo, o que torna extremamente difícil a determinação dos índices pelo processo clássico de imersão. Nesses casos, aplicamos, com êxito, a variante descrita no capítulo "Métodos de imersão" (processo do fio de cobre), que permite a medida dos índices sempre no mesmo cristal.

A orientação óptica da meta-autunita II está representada na fig. 36 e os seus dados ópticos estão resumidos e comparados na tabela abaixo:

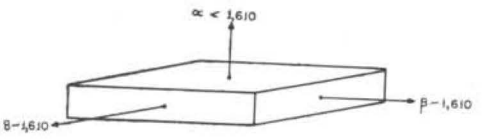


Figura 36 — Orientação óptica de um cristal de meta-autunita II. Os dois índices γ e β, possuem valores mùtuamente muito próximos.

	X = a = c	Y = β = a	Z = γ = b
Perus 100°C	1,607	1,607-1,609	1,613
Perus 300°C	1,616	1,616	1,618
Mt. Spokane 80°C (Leo, 1960)	—	1,610 (α')	1,624 (γ')
Mt. Spokane ao rubro, 1200°C? (Idem)	—	1,680 (α')	1,710 (γ')
St. Symphorien 150°C (Geffroy et al., (1960)	1,604	1,622	1,630
La Crouzille 150°C (Idem)	1,605	1,620	1,628
Grury 150°C (Idem)	1.605	—	1,632

Espectro infravermelho

A meta-autunita II apresenta o espectro infravermelho (fig. 37), cujas freqüências e demais características estão discriminadas na tabela abaixo:

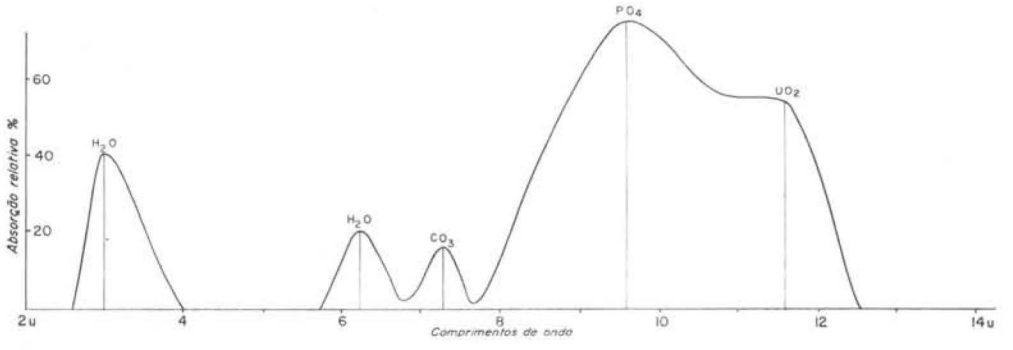


Figura 37 — Espectro infravermelho normalizado de meta-autunita II, notando-se a presença do agrupamento CO_3, talvez como impureza.

Freqüência (cm^{-1})	Comprimentos de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3335	3,00	40	H_2O, OH^{-1}?
1612	6,20	20	H_2O
1380	7,25	15	CO_3^{-2}
1042	9,60	74	PO_4^{-3}
860	11,60	53	UO_2^{+2}

Comparando com o espectro da autunita (fig. 30), vemos que na meta-autunita II, o teor de água deve ter diminuído, tomando por têrmos de comparação as intensidades relativas de absorção. Na autunita normal a relação das intensidades $PO_4/H_2O = 32/30$ ou seja próxima de 1, enquanto na fase meta II, essa mesma relação é igual a 74/40, quase 2, mostrando que nesta fase o teor de água é de fato bem menor.

A relação PO_4/UO_2 é entretanto pràticamente a mesma nas duas fases:

Autunita normal	$32/21 \sim 1,5$
Meta-autunita II	$74/53 \sim 1,5$

Diagramas de pó

Os diagramas de Debye Scherrer da meta-autunita II apresentam muitas raias difusas, principalmente na região de retro-reflexão, o que denota certo grau de desordem cristalina, talvez do tipo "random layer structure", provocada pelo aquecimento, ou pela própria trituração.

A meta-autunita II cristaliza no sistema rômbico, grupo espacial P mmm. O hábito cristalino é tabular, como na autunita original, com maior desenvolvimento da forma (001), indicado por algumas raias de orientação preferencial em forma de meia lua.

Beintema (1938) encontrou os seguintes parâmetros unitários para a meta-autunita II: $a_0 = 6,45$ A $b_0 = 6,97$ A $c_0 = 8,65$ A. Todavia, estudos posteriores de Takano (1961) revelaram discrepância no valor do parâmetro c_0, diferença essa também confirmada no material de Perus, através do cálculo dos parâmetros pelo método de Ito (Azaroff e Buerger, 1958) a partir dos diagramas de pó.

Abaixo, comparamos os diversos valores dos parâmetros da meta-autunita II:

	a_0(A)	b_0(A)	c_0(A)	Grupo espacial
Perus	6,53	6,96	8,18	Pmmm
Ningyo Pass (Takano, 1961)	6,55	7,05	8,16	Pmmm
Beintema, 1938	6,45	6,97	8,65	——

A tabela 10 fornece os espaçamentos interplanares "d" da meta-autunita II de Perus, em comparação com dados extraídos de Takano (1961). E' interessante notar certa discrepância nos valores das intensidades, entre o material de Perus e Ningyo Pass. Êste fato se deve provàvelmente ao caráter difuso de muitas reflexões, o que vem dificultar a estimação das verdadeiras intensidades.

TABELA 10

META-AUTUNITA II

Diagrama de pó, câmara de 114,59 mm
$CuK_\alpha = 1,5418$ A, Filtro Ni

		Perus		Ningyo Pass	
hkl	Q_{hkl}	d(A)	I/I_0	d(A)	I/I_0
001	.01493	8,18	10	8,16	10
100	.02346	6,53	5	6,55	0,5

011	.03576	5,29	5	5,35	0,5
110	.04425	4,75	5	4,80	1
002	.06136	4,04	10	4,08	6
020	.08240	3,48	6	3,53	1,5
021	.09660	3,22	5	3,28	0,5
210	.1144	2,96	6	2,97	1
003	.1376	2,70	6	2,72	1,5
013	.1525	2,56	0,5	2,56	0,5
122	.1658	2,46	0,5	2,54	0,5
221	.1915	2,29	0,5	2,22	0,5
031	.2096	2,18	1	2,18	0,5
301	.2270	2,10	1	2,16	0,5
203	—	—	—	—	—
213	—	2,02	5	2,01	1
?	—	1,980	1	—	—
230	—	1,890	2	1,914	0,5
?	—	1,854	1	—	—
040	—	1,751	1	1,768	0,5
005	—	1,627	1	1,633	1
401	—	1,580	1	1,605	1
025	—	1,481	1	1,482	1
—	—	1,433	1	—	—
—	—	1,345	1	—	—
—	—	1,287	1	—	—
—	—	1,252	0,5	—	—
—	—	1,196	1	—	—
—	—	1,116	0,5	—	—
—	—	1,084	0,5	—	—
—	—	1,059	0,5	—	—
—	—	1,031	0,5	—	—
—	—	0,98:	0,5	—	—
—	—	0,950	0,5	—	—
—	—	0,922	0,5	—	—
—	—	0,901	0,5	—	—

HIDROGÊNIO-AUTUNITA

Generalidades

A hidrogênio- autunita, fosfato de hidrogênio e uranilo hidratado, H UO_2 $PO_4 . 4H_2O$ ou H_2 $(UO_2)_2$ $(PO_4)_2 . 8H_2O$, é um mineral extremamente raro, tendo sido encontrado até agora sòmente em uma única ocorrência na União Soviética por Gritsaenko e estudada em 1958 por Chernikov (Geffroy et al., 1960).

Entretanto, a hidrogênio-autunita sintética já é conhecida há mais tempo, tendo sido objeto de estudo por diversos autores: Beintema (1938) Frondel (1951) Ross (1955) e Leonova (citado por Geffroy et al., 1960).

Quìmicamente é quase impossível diagnosticar a hidrogênio-autunita, pela dificuldade em se identificar o cation. O mineral é, todavia, muito bem caracterizado pelas suas propriedades ópticas e particularmente por difração de raios X, pelo método do pó. Cristaliza, no sistema tetragonal, como a autunita e meta-autunita I, com as quais é iso-estrutural.

Em Perus, a hidrogênio-autunita se apresenta invariàvelmente sob forma de inclusões nos cristais de autunita e meta-autunita I. As inclusões são em geral orientadas (fig. 21), como casos prováveis de topotaxia, fornecendo aspecto nìtidamente zonado aos cristais hospedeiros (fig. 26). As inclusões apresentam formas variadas, mas em geral são bastonetes, que em conjunto exibem aspecto hieroglífico (fig. 23). Há também pequenas placas de contôrno irregular ou geométrico, cujas dimensões não ultrapassam 10 μ (fig. 38).

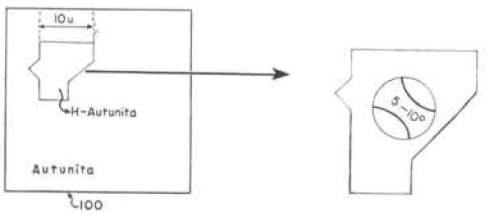


Figura 38 — Inclusão de hidrogênio-autunita em autunita.

A hidrogênio-autunita pode ser fàcilmente reconhecida como inclusão e diferenciada da fosfuranilita, pelos índices de refração, que são inferiores aos do cristal hospedeiro de autunita ou meta-autunita I.

Aparentemente, a hidrogênio-autunita se forma em condições muito especiais, precipitando-se de soluções de caráter muito ácido, ainda mesmo que estas soluções carreguem ions de Ca. Artificialmente, a hidrogênio-autunita pode ser fàcilmente preparada a partir da autunita, por mera troca de ions em solução ácida.

O caráter orientado das inclusões, em zonas, talvez indique diferentes condições de pH, durante o processo de crescimento dos cristais. Em condições normais ou ligeiramente ácidas, forma-se autunita, mas aumentando a acidez das soluções, passa a se formar hidrogênio-autunita, a qual se precipita sôbre os cristais de autunita já formados, como uma mera continuação do processo de crescimento cristalino. Voltando às condições normais, tem lugar novamente a formação de autunita, e assim sucessivamente, dando em conseqüência aspecto zonado aos cristais.

A ocorrência de autunita ou meta-autunita I como hospedeiros, depende exclusivamente do grau de hidratação dos cristais, o que por sua vez depende das condições de umidade do ambiente. Nessas condições, a ocorrência de hidrogênio-autunita pode ser verificada tanto em uma como em outra fase.

Propriedades ópticas

A hidrogênio-autunita é uniaxial negativa, côr verde limão, com ligeiro pleocroísmo. As placas maiores podem exibir pequena biaxialidade anormal com $2V \cong 5\text{-}10^{o}$. As constantes ópticas do material de Perus estão indicadas na tabela seguinte, em comparação com as constantes ópticas, tanto da espécie natural encontrada na União Soviética como do produto artificial.

CONSTANTES ÓPTICAS DA HIDROGÊNIO-AUTUNITA

	$X = \epsilon$	$Z = \omega$
Perus	1,570	1,580
União Soviética (Geffroy et al., 1960)	1,569	1,583
Sintética (Ross, 1955)	1,568	1,579
Sintética (Harris et al., 1949)	1,577	1,588
Sintética (Leonova, citado por Geffroy et al., 1960)	—	1,581

Diagramas de pó

É surpreendente a coincidência das reflexões do diagrama de pó da hidrogênio-autunita de Perus e o material sintético estudado por Ross (1955), como pode ser verificado através da tabela 11. Essa coincidência é muito maior, quando se faz a comparação com o material natural estudado por Chernikov (citado por Geffroy et a., 1960).

Os diagramas de raios-X demonstraram que a hidrogênio-autunita em Perus está quase invariàvelmente associada à autunita e meta-autunita I, em forma de inclusões, como foi também observado microscòpicamente.

A hidrogênio-autunita, como composto iso-estrutural da meta-autunita I, apresenta clivagem fácil segundo (001), a qual favorece o aparecimento de orientação preferencial de algumas raias do pó. Nestas condições, a hidrogênio-autunita apresenta uma reflexão muito forte (intensidade = 10) em forma de meia lua, correspondendo a (001), e que se situa entre as raias (002) = 10,33 A da autunita e (001) = 8,57 A da meta-autunita I. Se as três fases estiverem presentes na mesma amostra, o que é muito freqüente, a identificação é imediata, mesmo por simples inspeção, sem qualquer medida (fig. 31).

TABELA 11

HIDROGÊNIO-AUTUNITA

Diagrama de pó, Câmara de 114,59mm

CuK_α = 1,5418 A, Filtro Ni

	Perus		Sintética (Ross)	
hkl	d(A)	I/I_0	d(A)	I/I_0
001	9,00	10	9,03	10
011	5,59	6	5,56	5
110	4,96	6	4,97	4
002	4,51	0,5	4,54	0,5
111	4,34	5	4,36	3
102	3,78	9	3,80	9
200	3,50	7	3,51	7
021	3,27	8	3,27	8
121	2,96	5	2,96	6
022, 103	2,77	7	2,77	7
122, 113	2,58	1	2,58	3
220	2,49	3	2,49	3
221	2,40	3	2,40	4
301, 004	2,26	3	2,27	2
310	2,22	3	2,22	3
311, 104	2,17	3	2,16	5
302	2,08	3	2,08	4
321, 204	1,900	2	1,902	2
303	1,847	1	1,844	3
322, 313	1,786	2	1,789	3
400, 105	1,753	2	1,755	2
401	1,722	2	1,722	2
115	1,699	2	1,697	3
402, 323	1,630	2	1,633	3
314, etc.	1,590 (d)	3	1,61-1,57	3
421	1,543	2	1,546	1
324, 106	1,478	0,5	1,477	1
116	1,441	1	1,439	1
315	1,401	1,5	1,401	2
206	1,385	1	1,383	1
414	1,360	1	1,359	1
424	1,339	1	1,338	0,5
334	1,288	0,5	1,288	0,5
107	1,271	1	1,270	1
316	1,248	1	1,249	2
335	1,223	0,5	1,221	0,5
531	1,193	2	1,194	3

FOSFURANILITA

Generalidades

A fosfuranilita é, como a autunita e suas meta-fases, um fosfato de cálcio e uranilo hidratado, Ca $(UO_2)_4(PO_4)_2(OH)_4$. n H_2O, onde o teor de água é variável (de 2 a 7 H_2O), muito embora pareça não constituir uma água zeolítica, de migração tão fácil, como no caso da

autunita. Na fosfuranilita aparece ainda o ion OH^{-1}, ausente nas autunitas.

A fosfuranilita, juntamente com a renardita, forma uma série de minerais iso-estruturais dentro do grupo dos fosfatos uraníferos. Aparentemente ambos os minerais formam uma série isomorfa contínua, onde o cálcio substitui o chumbo e vice-versa. Entretanto, o sistema necessita de estudos mais pormenorizados.

Embora existam apenas dois minerais nesse grupo, é bem possível, teòricamente, a ocorrência de outros compostos iso-estruturais, onde o cálcio venha ser substituído por Mg, Mn, Fe, etc. Entre tais minerais, estaria provàvelmente o mineral X, que será descrito no próximo capítulo.

A fosfuranilita ocorre em íntima associação com a autunita, na qual se apresenta sob a forma de inclusões orientadas ou não (figs. 34 e 25). Aparentemente, a fosfuranilita é produto de alteração da autunita, formando-se sob ação hidrolizante da água, como sugerem Bignand et al., (1954), baseados em estudos experimentais.

Distingue-se macroscòpicamente a fosfuranilita, de côr amarelo-canário, da autunita, verde limão, pelo grande contraste de côr, como também pela granulação. Os agregados de fosfuranilita são, em geral, muito finos, sendo seus cristais sòmente identificados ao microscópio. Entretanto, convém salientar que forfuranilita, sòmente pela côr, pode ser fàcilmente confundida com beta-uranofânio ou uranofânio, sendo nesse caso necessários dados ópticos ou roentgenográficos adicionais.

A fosfuranilita de Perus apresenta fluorescência negativa ao UV. Ao microscópio, os cristais são via de regra, mal formados, exibindo forma de ripas ou paralelepípedos, que constituem provàvelmente sólidos de clivagem.

As referências bibliográficas são muito contraditórias quanto às clivagens observadas na fosfuranilita. Geffroy et al., (1960), cita os planos (010) e (001), como planos de clivagem, enquanto Frondel (1958) e Bignand et al., (1954) indicam as clivagens (100) e (010). Entretanto, na fosfuranilita de Perus, encontramos 3 clivagens pinacoidais, confirmando o conjunto das observações dos autores citados.

Propriedades ópticas

A fosfuranilita pertence ao sistema rômbico, é biaxial (—) sendo por transparência, ao microscópio, de côr verde oliva. As suas constantes ópticas são extremamente variáveis, de ocorrência a ocorrência, como se pode apreciar pela tabela abaixo:

$X = \alpha = a = 1{,}658$ a $1{,}690$

$Y = \beta = b = 1{,}699$ a $1{,}724$

$Z = \gamma = c = 1{,}699$ a $1{,}724$

Em Perus, encontramos os seguintes valores para as constantes ópticas da fosfuranilita (fig. 39):

Orientação	$X = \alpha = a$
	$Y = \beta = b$
	$Z = \gamma = c$
Índices	$X = 1{,}680$
	$Y = 1{,}715$
	$Z = 1{,}720$
2V medido	40 a 50°
Birr.	0,040
Pleocroismo	X = incolor
	Y = amarelo claro
	Z = verde oliva

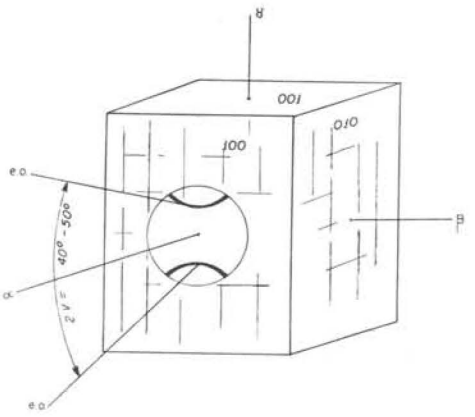


Figura 39 — Orientação óptica de um cristal de fosfuranilita de Perus.

As inclusões do mineral em autunita ou meta-autunita I podem ser fàcilmente reconhecidas e distintas da hidrogênio-autunita, pelos índices de refração mais elevados do que os do hospedeiro, como também pela birrefringência, igualmente mais elevada (autunita = 0,020 e fosfuranilita = 0,040).

TABELA 12

FOSFURANILITA

Diagrama de pó — Câmara de 114,59 mm

CuK_α = 1,5418 A, Filtro Ni

	Perus			ASTM - Urgeiriça	
hkl	d(A) calc.	d(A)	I/I_0	d(A)	I/I_0
101	10,39	10,38	3	10,34	3
111	8,93	9,10	3	—	—
200	7,93	7,99	10	7,91	10
210	7,21	—	—	—	—
002	6,88	6,90	0,5	—	—
012	6,40	6,36	0,5	—	—
220	5,86	5,84	4	5,83	5
022	5,40	5,48	0,5	—	—
202	5,20	5,19	0,5	—	—
301	4,93	4,96	1	4,92	0,5
230	4,68	4,70	1	4,73	2
320	4,52	4,56	1	—	—
032	4,44	4,43	1	4,42	3
321	4,30	—	—	4,30	1
113	4,27	4,24	2	—	—
400	3,97	3,99	4	3,96	6
232	3,87	3,84	4	3,88	3
042	3,68	3,65	0,5	—	—
133	3,51	3,51	0,5	—	—
004	3,44	3,43	2	3,44	2
014	3,37	3,38	3	3,37	1
430	3,27	3,26	0,5	—	—
204	3,16	3,14	6	3,15	6
214	3,11	3,10	8	3,10	6
520	2,98	3,02	0,5	—	—
440	2,93	2,95	0,5	2,93	1
252	2,89	2,88	6	2,88	6
234	2,77	2,76	0,5	—	—
450	2,62	2,62	0,5	—	—
513	2,58	2,58	0,5	—	—
523	2,50	2,51	0,5	—	—
305	2,44	2,44	0,5	—	—
—	—	2,26	0,5	—	—
—	—	2,22	1	—	—
—	—	2,16	1	—	—
—	—	2,09	2	—	—
—	—	2,06	0,5	—	—
—	—	1,906	0,5	—	—
—	—	1,878	0,5	—	—
—	—	1,821	0,5	—	—

Diagramas de pó

O diagrama de pó da fosfuranilita de Perus consta da tabela 12, em comparação com os espaçamentos calculados e os espaçamentos do material de Urgeiriça, Portugal (ASTM).

Os "d"s calcu'ados foram obtidos com base nos seguintes parâmetros unitários: a_0 = 15,85 A; b_0 = 17,42 A; c_0 = 13,76 A e grupo espacial Bmmb, quo correspondem às constantes da fos-

furanilita de Urgeiriça (Hogarth e Nuffield, 1954).

Embora os filmes de pó do material de Perus sejam relativamente nítidos para identificação, e tenham produzido grande número de reflexões, como se pode depreender da tabela 12, não são contudo suficientes para a determinação mais precisa dos parâmetros, devido à presença de impurezas.

MINERAL "X"

Composição química

Êste mineral, designado provisòriamente mineral "X" até definitiva confirmação da análise química, é um fosfato hidratado de uranilo e um metal provàvelmente bivalente, e pertencente ao grupo da fosfuranilita.

Análises químicas, microquímicas e espectrográficas, bem como os espectros infravermelhos confirmaram a condição de fosfato de uranilo hidratado. A difração de raios X, pelo método de pó, comprovou o mesmo sistema de cristalização da fosfuranilita, bem como parâmetros unitários semelhantes e mesmo grupo espacial. Entretanto, as raias do diagrama de pó diferem ligeiramente das linhas da fosfuranilita da literatura, quanto às intensidades e número. Há reflexões no mineral X que não existem no diagrama da fosfuranilita e vice-versa, muito embora ambos os minerais apresentem dimensões semelhantes na cela elementar. Êste fato viria indicar pequenas diferenças na estrutura cristalina dos dois minerais, ou seja, no arranjo dos átomos e íons dentro da cela unitária.

As constantes ópticas no mineral X são contudo bem diversas dos valores observados na forfuranilita, como se pode apreciar na parte óptica dêste capítulo. Os índices de refração são bem mais elevados, mais altos ainda do que os índices apresentados pelo mineral renardita, iso-estrutural plumbífero da fosfuranilita, e é bem conhecido o efeito do Pb, como fator para elevar os índices.

As análises químicas do cation são bastante contraditórias, em virtude não só da quantidade disponível de material, extremamente exígua, e insuficiente mesmo para uma análise microquímica, como também pelas dimensões microscópicas do mineral, o que dificulta uma perfeita separação.

A análise espectrográfica óptica revelou os seguintes elementos em ordem decrescente de porcentagem: Si, Mg, Mn, Al, Ti, Fe e Ca. A análise microquímica confirmou a presença de Fe, mas se apresentou negativa para Mg, Ba, Pb, Mn, e duvidosa para Ca.

A análise por ativação, geralmente possível para quantidades mínimas de material, não foi aplicada ao presente caso, devido à presença do urânio, cujo grau de radioativação, muito elevado, age no sentido de mascarar qualquer reação dos demais elementos presentes.

A composição química mais provável do mineral X seria um fosfato hidratado de uranilo e magnésio, correspondente à fórmula $Mg\ (UO_2)_4(PO_4)_2\ (OH)_4 . n\ H_2O$, muito embora a análise espectrográfica dependa de confirmação, pois o Mg geralmente possui raias muito intensas, que predominam mesmo que esteja presente em pequena porcentagem.

O Mg poderia ser o elemento responsável pela elevação dos índices de refração, como acontece em outros grupos de minerais, como nos carbonatos (Winchell e Winchell, 1951):

		ω	ϵ
calcita	$CaCO_3$	1,658	1,486
magnesita	$MgCO_3$	1,700	1,509

Mesmo entre os minerais uraníferos, o magnésio age no sentido de aumentar o índice de refração em espécies iso-estruturais e de fórmulas químicas semelhantes (Frondel, 1958)

Morfologia

Os cristais do mineral X são bem formados, de hábito acicular, constituindo agregados fibro-radiados, que se localizam sôbre as fraturas das rochas encaixantes. Os cristais são microscópicos, variando suas dimensões de 300μ a 100μ no comprimento por 100 a 10μ na largura. Raramente os cristais atingem 1 mm de comprimento.

O mineral X cristaliza no sistema rômbico, como a fosfuranilita, dadas as caracterísiticas ópticas e estruturais, que serão descritas nos capítulos seguintes. O grupo espacial também deve ser Bmb ou Bmmb, levando em consideração a indiciação obtida nos diagramas de Debye Scherrer.

	β
uranospinita	
$Ca(UO_2)_2(AsO_4)_2.10H_2O$	1,550 — 1,560
novacekita	
$Mg(UO_2)_2(AsO_4)_2.10H_2O$	1,620 — 1,625

O Si, presente na análise espectrográfica, seria causado parcialmente por impurezas de quartzo, sempre de difícil separação ao microscópio, e parcialmente pela presença no próprio mineral, substituindo o P no retículo cristalino. Mn, Ti, Fe, Ca, Al, êste último na forma provável de HAl, poderiam estar substituindo o cation Mg na estrutura. Parte do Ca pode ainda ser ocasionado por impurezas de autunita.

Convém lembrar que alguns dêsses elementos, principalmente o Fe e Mn, podem também favorecer o aumento no valor dos índices de refração, tal como acontece nos carbonatos romboédricos e nos próprios minerais uraníferos (Winchell, 1951, Frondel, 1958).

A confirmação do mineral X depende da obtenção de maior quantidade de material, em Perus ou em outras localidades uraníferas, permitindo assim análises químicas completas e mais seguras, ou então a preparação artificial, pela síntese, de um fosfato com a mesma fórmula química aventada. Nestas condições, a coincidência das propriedades físicas viria confirmar a espécie do mineral X.

Foram determinadas ao microscópio 4 formas cristalográficas, representadas em projeção estereográfica na fig. 40.

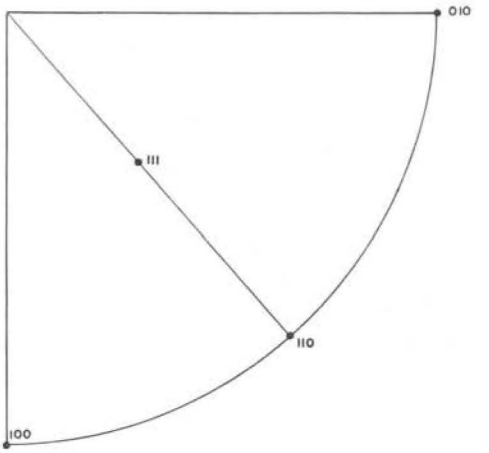


Figura 40 — Projeção estereográfica das formas cristalográficas do mineral X de Perus.

a	(100)	m	(110)
b	(010)	o	(111)

cujas posições precisas podem ser determinadas graças à tabela de ângulos anexa:

Faces		Φ	ρ
a	100	90 00'	90 00'
b	010	0 00'	90 00'
m	110	48 00'	90 00'
o	111	48 00'	50 00'

Os ângulos diedros foram calculados gràficamente na projeção estereográfica, com medidas angulares executadas ao microscópio entre as arestas do cristal. Os desvios angulares são da ordem de ± 2°.

O hábito dos cristais é invariàvelmente acicular terminado pela forma (111). Duas combinações principais foram observadas:

(100)	(010)	(111)	(fig. 41)
(100)	(110)	(111)	(fig. 42)

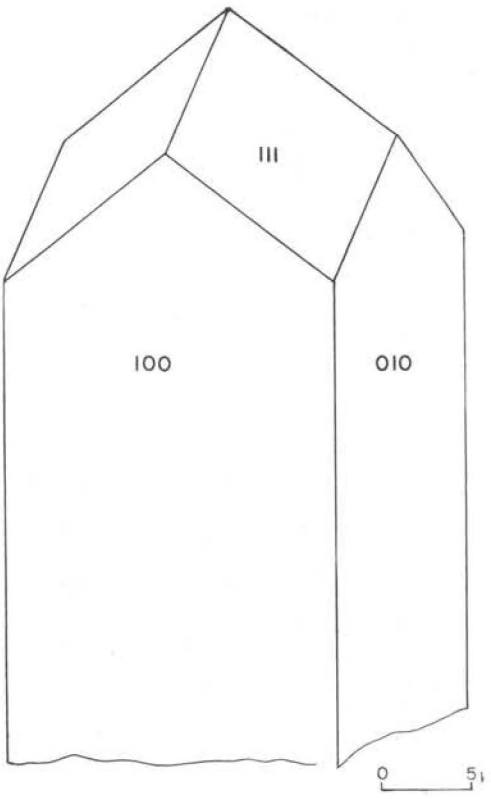


Figura 41 — Hábito mais freqüente do mineral X.

sendo mais freqüente a combinação da fig. 41. Os cristais, apesar das dimensões exíguas, são perfeitos, muito mais bem formados do que os cristas de fosfuranilita ou de beta-uranofânio, não exibindo crescimentos oscilatórios, faces curvas ou figuras de crescimento.

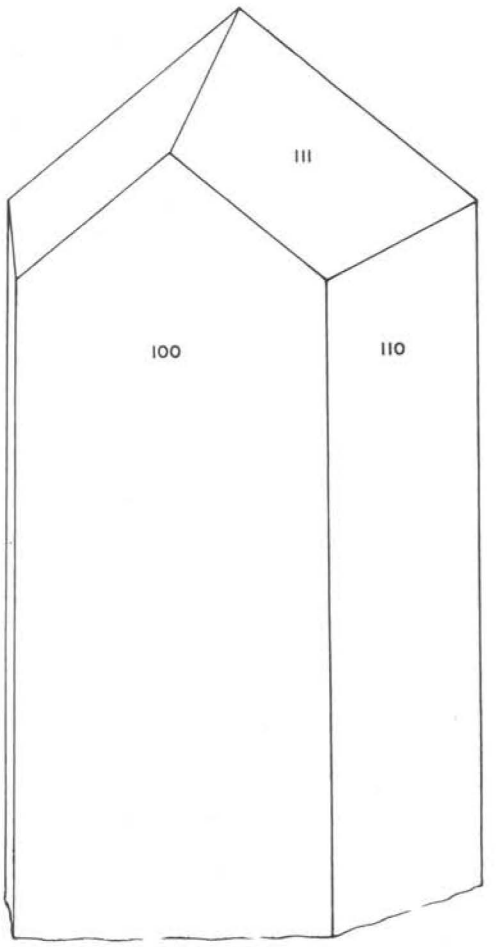


Figura 42 — Hábito mais raro do mineral X.

Propridades físicas

Os cristais do mineral X aparecem em agregados amarelos com tonalidade mais avermelhada do que a fosfuranilita ou beta-uranofânio, os quais, via de regra possuem côr amarelo-ovo ou amarelo-canário. Por transparência, ao microscópio, o mineral X possui todavia côr amarela de topazio.

Existe uma boa clivagem segundo (001), cujos traços aparecem sôbre as faces pinacoidais e prismáticas. Essa clivagem, contudo, não chega ser tão perfeita quanto a (001) da autunita ou de outros minerais uraníferos micáceos.

Os cristais apresentam brilho sericeo nos agregados fibrosos mais finos, mas nos cristais maiores observados na lupa binocular chegam a apresentar brilho vítreo, devido a presença de fraturas conchoidais.

A reação fluorescente com UV de ondas curtas mostra côr verde claro de fraca intensidade, e aos raios-X Cu K $\sim$ 1,5418 A), a reação é completamente negativa ainda mesmo utilizando-se regime máximo (50 kV, 20 mA).

Propriedades ópticas

O mineral X apresenta as seguintes constantes ópticas, medidas ao microscópio polarizador, e representadas na tabela anexa:

Orientação	$X = \alpha$ = a $Y = \beta$ = b $Z = \gamma$ = c
Índices	$X = \alpha$ = 1,680 $Y = \beta$ = 1,732 $Z = \gamma$ = 1,775
Birrefringência	0,095
Pleocroísmo	$X = \alpha$ = incolor $Y = \beta$ = amarelo $Z = \gamma$ = amarelo ouro
Axialidade	Biaxial (−)
2V medido	80°
2V calc.	84° ± 3°

Comparamos abaixo as constantes ópticas do mineral descrito com dados da fosfuranilita extraídos da literatura:

	$X = \alpha$	$Y = \beta$	$Z = \gamma$	2 V med
Mineral X (Perus)	1,680	1,732	1,775	80°
Fosfuranilita				
Perus	1,680	1,715	1,720	40-50°
Newry Maine (Frondel, 1950)	1,658	1,699	1,720	0-5°
N. Hampshire (Idem)	1,668	1,710	1,710	10-25°
N. Carolina (Idem)	1,690	1,718	1,718	5-20°
Rosmaneira (Idem)	1,660	1,700	1,701	5-20°
Urgeiriça (Heggarth, 1954)	1,669	1,710	1,710	peq.
Colômbia (Frondel, 1950)	1,674	1,724	1,724	5-10°
La Crouzille (Bignand, 1954)	1,682	1,706	1,708	51°

Os índices são bem mais elevados no mineral X do que os valores observados em tôdas as amostras de fosfuranilita, ainda mesmo na própria fosfuranilita de Perus. A discrepância no valor do ângulo 2V é ainda maior.

Espectro infravermelho

Foram obtidos dois espectros infravermelhos do mineral X, de amostras diferentes, os quais contudo apresentam-se concordantes em linhas gerais, dentro dos erros experimentais.

Apesar do primeiro pico da água, com freqüência de 3400 cm^{-1}, se mostrar assimétrico (fig. 43), colocamos uma interrogação na presença de OH, pelo fato de não haver unanimidade na literatura quanto à precisa localização da hidroxila.

As tabelas abaixo indicam os valores das freqüências, intensidades de absorção relativa e os agrupamentos atômicos correspondentes mais prováveis:

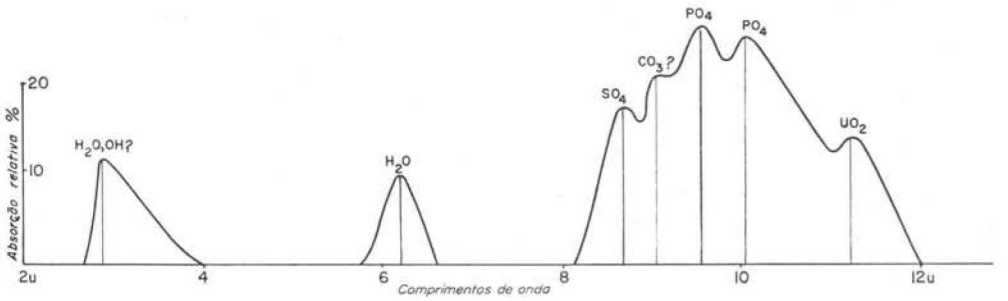


Figura 43 — Espectro infravermelho normalizado do mineral X.

Espectro I

Freqüência (cm^{-1})	Comprimento de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3423	2,92	12	H_2O, OH^{-1}?
1612	6,20	10	H_2O
1151	8,70	17	SO_4^{-2}
1106	9,04	21	CO_3^{-3}
1052	9,50	27	PO_4^{-3}
1000	10,00	26	PO_4^{-3}, SO_4^{-2}
893	11,20	14	UO_2^{+2}

Espectro II

Freqüência (cm^{-1})	Comprimento de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3335	3,00	24	H_2O, OH^{-1}?
1585	6,30	15	H_2O
1136	8,80	22	SO_4^{-2}
1098	9,10	25	CO_3^{-2}
1042	9,60	32	PO_4^{-3}
985	10,10	29	SO_4^{-2}
960	10,40	28	PO_4^{-3}
930	10,70	25	UO_2^{+2}
884	11,30	17	UO_2^{+2}

E' possível que os ions SO_4^{-2} substituam PO_4^{-3} na estrutura, como acontece na apatita, dada à semelhança de raios iônicos entre S e P, como também à similaridade de simetria nos dois agrupamentos.

Diagramas de pó

Os espaçamentos "d" do mineral X de Perus estão relacionados na tabela 13, em comparação com os "d"s calculados a partir dos parâmetros $a_0 = 15,6$ A, $b_0 = 17,28$ A, $c_0 = 13,52$ A, obtidos pelo método dos mínimos quadrados. Muitos espaçamentos calculados não foram observados, devido à fraca intensidade das reflexões.

Comparando os diagramas do mineral X com os dados da fosfuranilita (tabela 12), notamos uma correspondência entre espaçamentos e respectivas in-

tensidades, mostrando o caráter iso-estrutural dos dois minerais. Entretanto, via de regra, os "d"s do mineral X são ligeiramente menores, e o diagrama de pó é mais rico em reflexões do que na fosfuranilita, provàvelmente como conseqüência do caráter menos absorvente do mineral X.

Se de fato, o mineral X possuir o cation Mg, de menor raio iônico do que o cálcio, como foi aventado anteriormente, isto se reflete no menor valor dos parâmetros e conseqüentemente em menores espaçamentos.

Parâmetros unitários

O mineral X apresenta as seguintes dimensões da cela unitária, calculadas pelo método dos mínimos quadrados (regressão linear múltipla), dimensões essas que estão comparadas com os respectivos parâmetros da fosfuranilita:

MINERAL X — PARÂMETROS UNITÁRIOS

	a_0 (A)	b_0 (A)	c_0 (A)	G. espacial
Mineral X	15,6 ± 0,1	17,28 ± 0,13	13,52 ± 0,06	Bmmb
Fosfuranilita	15,85	17,42	13,76	Bmmb

TABELA 13

MINERAL X, PERUS

Diagramas de Pó

Os "d"s calculados foram obtidos com os parâmetros: $a_0 = 15{,}60$ A; $b_0 = 17{,}28$ A; $c_0 = 13\,52$ A; Grupo espacial Bmmb. Os "d"s observados foram obtidos em filmes de pó, câmara de 114,59 mm, $CuK\alpha = 1{,}5418$ A, filtro de Ni

hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
101	10,22	—	—	103	4,33	—	—
111	8,80	8,70	0,5	040	4,32	—	—
020	8,64	8,70	0,5	321	4,23	4,25	1
200	7,80	7,92	10	113	4,20	—	—
120	7,56	7,57	1	140	4,16	—	—
210	7,11	—	—	141	3,98	3,97	3
002	6,76	6,88	1	400	3,90	—	—
121	6,60	—	—	123	3,87	—	—
012	6,30	—	—	232, 410	3,82	3,81	3
220	5,79	5,79	0,5	331	3,71	3,68	0,5
022	5,32	—	—	042	3,64	3,64	0,5
131	5,02	5,06	0,5	420	3,56	—	—
212	4,90	—	—	133	3,46	—	—
301	4,86	4,84	1	303	3,41	—	—
311	4,67	—	—	004, 402	3,38	3,36	6
230	4,63	—	—	313	3,34	—	—
320	4,46	4,53	1	014, 412, 340	3,32	—	—
222	4,40	—	—	151	3,27	—	—

hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
430, 341	3,23	—	—	072, 460	2,32	2,32	0,5
323	3,17	3,16	1	325	2,31	2,32	0,5
250	3,16	3,16	1	254	2,30	—	—
024, 422	3,15	—	—	551	2,28	—	—
204	3,10	—	—	145	2,27	—	—
052	3,08	3,07	6	006	2,25	2,25	0,5
143	3,06	3,07	6	632	2,24	—	—
214	3,05	—	—	016, 640	2,23	—	—
501	3,04	—	—	272	2,22	—	—
511	2,99	—	—	335, 543	2,21	—	—
520	2,94	—	—	371, 701, 363, 444	2,20	—	—
333	2,93	—	—	064, 462	2,19	—	—
034, 224	2,92	—	—	026	2,18	—	—
432	2,91	2,91	2	206	2,17	—	—
440	2,90	—	—	080, 720	2,16	—	—
060	2,88	—	—	216	2,15	—	—
521	2,87	—	—	173, 180	2,14	2,14	0,5
252	2,86	2,86	5	721	2,13	—	—
160	2,83	—	—	702, 560, 642	2,12	—	—
351	2,82	—	—	181, 264, 155	2,11	—	—
161	2,77	—	—	226, 036,345	2,10	—	—
234	2,73	—	—	561, 470	2,09	2,09	0,5
260, 153	2,70	2,71	0,5	280, 650	2,08	2,09	0,5
531	2,69	—	—	604, 553, 082	2,06	2,05	0,5
343	2,67	—	—	731, 454, 614	2,05	2,05	0,5
105, 044, 442	2,66	2,66	0,5	505	2,04	2,05	0,5
062	2,65	2,66	0,5	515, 236	2,03	—	—
115	2,63	—	—	624	2,01	—	—
600	2,60	2,60	1	373	1,999	—	—
450	2,59	2,60	1	703, 046	1,998	—	—
610, 503	2,57	2,57	2	380	1,995	—	—
404, 125	2,55	2,57	2	074, 472	1,993	—	—
513	2,54	—	—	282, 525	1,989	—	—
244, 360	2,52	—	—	652	1,986	—	—
262	2,51	—	—	713	1,985	—	—
620, 541	2,49	—	—	740	1,981	—	—
361	2,48	—	—	381	1,973	—	—
523	2,46	—	—	355	1,971	—	—
424	2,45	2,44	3	741	1,960	—	—
602, 353	2,43	2,44	3	165	1,956	—	—
135, 054, 452	2,42	—	—	406	1,952	—	—
612, 305, 171, 163	2,40	—	—	800	1,951	—	—
315	2,38	2,37	0,5	723	1,947	—	—
630	2,37	2,37	0,5	634	1,941	—	—
270	2,35	—	—	416	1,939	—	—
533, 622, 434	2,34	—	—	810	1,938	—	—

TORBERNITA

Composição química

A torbernita, cuja designação foi dada em homenagem a Torber Bergmann, químico sueco, e também conhecida como calcolita, é um fosfato hidratado de cobre e uranilo, $Cu(UO_2)_2$

$(PO_4)_2$. 12 H_2O, onde o teor de água varia zeolìticamente, como no caso da autunita. Embora teòricamente seja possível a substituição isomorfa entre os ions de Ca e Cu, dada à semelhança de raios iônicos (Ca^{+2} = 0,99 A e Cu^{+2} = 0,96 A), não existe ainda qualquer prova de uma série isomorfa contínua entre os dois compostos.

Outros elementos, entretanto, podem estar presentes na torbernita, muito possìvelmente substituindo Cu, tal como acontece com o mineral autunita. Tais elementos são Ba, Mn e Mg, encontrados na análise espectrográfica. Vanádio também pode estar presente, muito provàvelmente substituindo o fósforo no anion PO_4^{-3}.

O teste microquímico com tiocianato mercúrico de potássio, realizado em lâmina microscópia, revelou a presença de Cu, pela formação de agregados, em forma de musgos, característicos do elemento (Short, 1948).

Morfologia

Os cristais de torbernita de Perus são como os de autunita, de dimensões milimétricas, de hábito tabular segundo (001). Os cristais são em geral muito delgados, guardando uma proporção aproximada c:a = 1:10. As dimensões são, via de regra, 2 mm x 0,2 mm.

A torbernita cristaliza no sistema tetragonal, classe 4/mmm, sendo encontradas as seguintes formas cristalográficas nos exemplares de Perus.

a (100)	m (110)	1 (210)
c (001)	e (101)	p (111)

cujas posições exatas estão indicadas pela tabela de ângulos diedros anexa:

Tabela de ângulos da Torbernita de Perus

Faces	Φ	ρ
c 001	— —	0 00'
a 100	90 00'	90 00'
m 110	45 00'	90 00'
l 210	63 00'	90 00'
e 101	90 00'	71 00'
p 111	45 00'	77 00'

Os ângulos diedros são pràticamente iguais aos dos cristais de autunita, o que aliás se poderia esperar, dado ao caráter iso-estrutural das duas substâncias.

A forma (210) é provàvelmente nova na torbernita, embora de ocorrência muito rara em Perus. Esta forma não tem sido descrita pelos autores anteriores (Hintze, 1933, Palache et al., 1951, Frondel, 1958, Geffroy et al., 1960). Por outro lado, formas citadas na literatura, como (112) e (013) e outras, não foram constatadas em Perus.

O hábito dos cristais de Perus é predominantemente tabular (fig 44), com acentuado desenvolvimento da forma pinacoidal (001). Êsse hábito, contudo, sofre pequena variação devido à presença de outras faces. As principais combinações de formas cristalográficas são as seguintes:

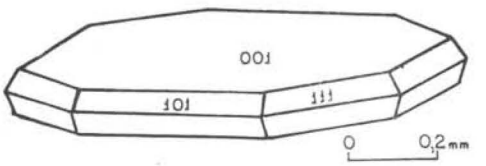


Figura 44 — Hábito dos cristais de torbernita de Perus.

(001)	(100)			hábito quadrado ou retangular
(001)	(100)	(110)		hábito octogonal
(001)	(210)			hábito octogonal
(001)	(100)	(111)		hábito octogonal
(001)	(100)	(110)	(210)	hábito "circular"

Os hábitos quadrado e o octogonal (001) (100) (110) são os mais freqüentes. Os demais são relativamente raros.

Os cristais de torbernita estão, via de regra, associados em agregados paralelos ou subparalelos (fig. 45), que

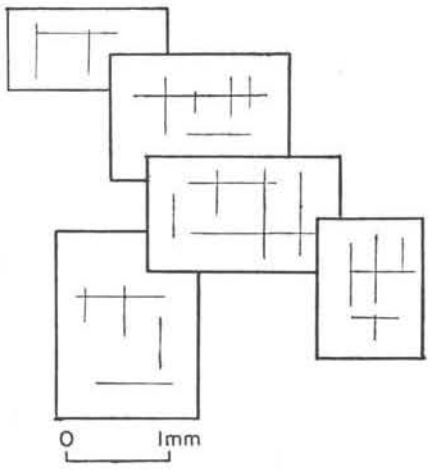


Figura 45 — Agregado paralelo de cristais de torbenita.

tapetam as fendas das rochas, com a face (001) aproximadamente paralela à superfície da fenda. Os cristais são imperfeitos, escalonados e com crescimento oscilatório, principalmente nas faces prismáticas.

A torbernita de Perus apresenta com freqüência inclusões aciculares fibro-radiadas, incolores, com índice de refração ~ 1,620, mas ainda não identificadas (fig. 46) e que não guardam qualquer orientação respeito ao cristal hospedeiro.

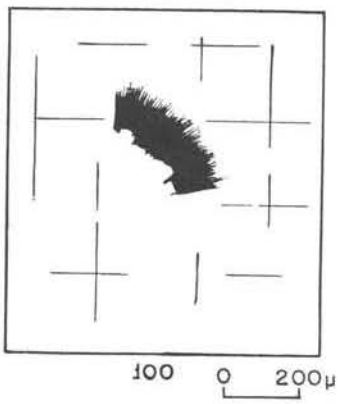


Figura 46 — Inclusões fibro-radiadas não identificadas na torbenita de Perus.

Propriedades físicas

A literatura (Hintze, 1933, Palache et al., 1951, Frondel, 1958, Geffroy et al., 1960), tem descrito a clivagem da torbernita como ocorrendo segundo (001) e segundo o prisma (100). Entretanto, na torbernita de Perus, ocorre, embora raramente, a clivagem (110). Esta clivagem não se apresenta normalmente como traços sôbre a face (001), mas parece quando o cristal é fragmentado ou triturado artificialmente. A clivagem (110) pode ser classificada como indistinta.

Warren (1899), citado por Hintze (1933), descreve os dois planos de clivagem (100) e (010), como sendo diferentes, fato que indicaria cristalização rômbica, segundo o mesmo autor. Êste fato é corroborado pela biaxilidade anormal, observada em muitos cristais de torbernita. Tal diferença de clivagem foi observada na torbernita de Perus, onde um dos planos de clivagem, (100) ou (010), se evidencia com traços mais acentuados sôbre (001). Entretanto, está comprovado que estruturalmente a torbernita possui simetria tetragonal.

A biaxilidade anormal pode ser explicada pela água zeolítica, cuja migração talvez provoque distorções na estrutura, e venha afetar o comportamento óptico, tal como acontece na autunita. A diferença nos dois planos de clivagem, os quais pertencem à mesma forma cristalográfica, fica entretanto sem uma explicação satisfatória.

A côr da torbernita de Perus é verde esmeralda e o brilho, madreperláceo sôbre (001). Translúcida na maioria dos cristais, ou perfeitamente límpida e transparente em alguns raros espécimes. A fluorescência ao UV ou aos RX (radiação policromática de Cu) é verde-clara.

A radioatividade, medida ao cintilômetro, revelou intensidade igual a 3 contagens/minuto/mg, ou seja muito semelhante à radiotividade observada na autunita, o que se deveria prever, considerado o teor de urânio semelhante em ambos os minerais (UO_3 ~ 60%).

Propriedades ópticas

A torbernita é òpticamente unixial negativa, tal como acontece com a autunita. A torbernita natural é entretan-

to ligeiramente biaxial, com 2V = 0 a 10°. Esta anomalia óptica é contudo bem menos intensa do que no mineral autunita. Via de regra, ao microscópio polarizador com N +, as secções perpendiculares ao eixo óptico são extintas em todos os azimutes, evidenciando o seu caráter uniaxial. Com luz convergente porém, quase invàriavelmente se nota um pequeno ângulo 2V. Em um mesmo cirstal podem ocorrer porções uniaxiais e biaxiais (fig. 47).

Em seguida, estão colocadas em tabela as constantes ópticas da torbernita de Perus:

Muito embora haja alguma variação em 2V, aparentemente esta variação não se reflete no valor do índice ω.

Na tabela seguinte, comparamos as propriedades ópticas da torbernita de Perus, 1958, Geffroy et al., 1960): com exemplares de outras procedências (Frondel 1958, Geffroy et. al. 1960)

	X = ε = c	Z = ω = a	Birr.
Perus	1,580	1,595	0,015
Nôvo México	1,581	1,592	0,011
Cornwall	1,582	1,592	0,010
Gunnis Lake	1,581	1,590	0,009
Bois Noirs	1,582	1,593	0,011

CONSTANTES ÓPTICAS DA TORBERNITA DE PERUS

Orientação	X = ε = c Z = ω = a
Índices	X = ε = 1,580 Z = ω = 1,595
Birrefringência	0,024
Pleocroísmo	X = incolor a verde claro Z = verde esmeralda
Axialidade	Uniaxial ou biaxial (—)
Ângulo 2V	0-10°

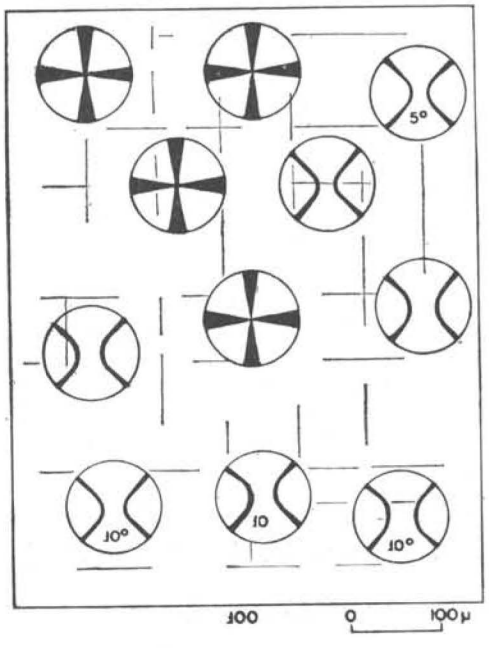


Figura 47 — Orientação óptica na torbenita de Perus, mostrando a variação do caráter axial e do valor do ângulo 2 V no mesmo cristal.

A birrefringência da torbernita de Perus, de 0,015, ligeiramente superior à maioria dos espécimes citados na literatura, pode ser intepretada por um maior teor em Ca, e em conseqüência maior aproximação ao têrmo autunita, cuja birrefringência é mais elevada (0,024).

Comportamento térmico

Pesquisas sôbre o comportamento da torbernita, em face da variação de temperatura, foram realizadas no passado (Church, 1865, Rinne, 1901, Buchholz, 1903, Hallimond, 1916, 1920), com amostras de outras procedências, antes do advento da difração dos raios-X, como método de investigação sistemática.

O material era aquecido a diversas temperaturas em ambientes com diferentes graus de umidade (tensões de vapor), e as fases resultantes da transformação eram estudadas principalmente quanto às propriedades ópticas.

Na torbernita de Perus foram executados estudos das transformações tér-

micas, principalmente ocorridas a sêco, a diversas temperaturas, desde 50 até 300°C. Os produtos resultantes foram objeto tanto de estudo óptico como estrutural, pela difração de raios-X (método de pó).

O comportamento térmico da torbernita é ligeiramente diferente daquele observado na autunita, muito embora ambos os minerais sejam iso-estruturais e de composição química muito semelhante. E' possível que o ion Cu, presente na torbernita, e de propriedades cristaloquímicas diversas do Ca, como dimensões e polarizabilidade, seja o principal responsável pelas diferenças observadas. Nuffield e Milne (1953), são de opinião de que a estabilidade das fases saturadas dos compostos iso-estruturais da autunita, seja inversamente proporcional ao raio iônico do cation ($Cu^{+2} = 0{,}96A$, $Ca^{+2} = 0{,}99A$).

A torbernita normal de Perus é uniaxial com índices 1,580 e 1,595. Por ebulição em água, se transforma em meta-torbernita I com índices 1,609 e 1,612. Aquecida a sêco em estufa, abaixo de 100° C, a torbernita normal também se modifica na metáfase I, porém com índices mais elevados, iguais a 1,625 e 1,627, e ligeiramente biaxial.

A temperatura mais elevadas, de 100° C, a sêco, torbernita normal se modifica na fase rômbica, meta-torbernita II, com $\omega = 1{,}617$, a qual se forma sòmente sob condições artificiais.

A meta-torbernita II será descrita pormenorizadamente no capítulo correspondente. O esquema abaixo demonstra gràficamente as diversas transformações termicas que podem ser sofridas pela torbernita:

	↗	ebulição em água →	meta torbernita I ($8\ H_2O$?)
torbernita normal	→	aquec. abaixo →	meta-torbernita I
($12\ H_2O$)	↘	de 100° C, a sêco	(menos de $8\ H_2O$?)
		aquec.. acima de →	meta-torbernita II
		100° C, a sêco	($4\ H_2O$)

A meta-torbernita I apresenta índices de refração diferentes, quando obtida por via úmida ou sêca. E' provável que êste fenômeno seja causado pela variação do teor de água, pois presume-se que a fase obtida por ebulição seja naturalmente mais hidratada.

Tôdas as transformações indicadas no diagrama acima são irreversíveis, exceto aquela provocada por ebulição, cuja irreversibilidade é duvidosa.

Outro fenômeno observado na torbernita, e não acompanhado na autunita, é o fato de o índice de refração na meta-fase II ser menor do que na meta-fase I. Na autunita existe uma perfeita correspondência entre índice e grau de hidratação, mas a torbernita parece não seguir esta regra.

Espectro infra-vermelho

O espectro infravermelho da torbernita normal apresenta os picos de absorção discriminados na tabela anexa e representados na fig. 48.

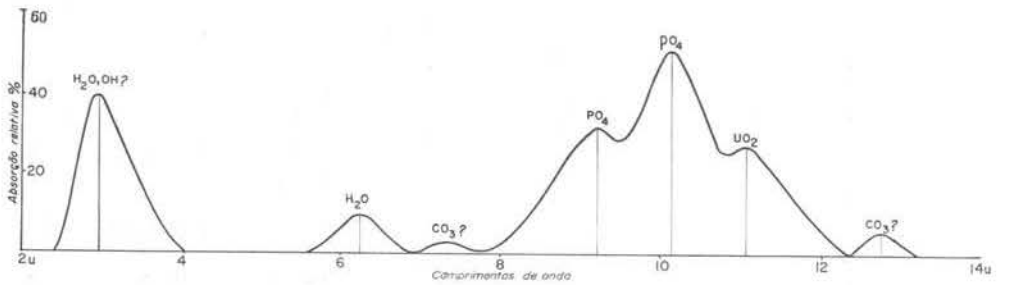


Figura 48 — Espectro infravermelho normalizado da torbernita de Perus.

Neste espectro aparecem com nitidez as duas vibrações características do agrupamento tetraédrico PO_4, dentro do intervalo estudado de freqüências O formato assimétrico do primeiro pico da água talvez seja ocasionado pela presença de pequena proporção de OH.

Freqüência (cm^{-1})	Comprimento de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3335	3,0	40	H_2O, OH^{-1}?
1612	6,2	10	H_2O .
1370	7,3	2	CO_3^{-2}?
1085	9,2	32	PO_4^{-3}
975	10,2	53	PO_4^{-3}
912	11,0	28	UO_2^{+2}
803	12,5	6	CO_3^{-2}?

Diagrama de pó

Via de regra, a torbernita normal se encontra associada à sua meta-fase I, a meta-torbernita I, descrita no capítulo seguinte. Esta associação, que por vêzes se verifica no mesmo cristal, como pseudomorfose, é revelada nos diagramas de pó. A tabela 14 fornece os espaçamentos observados e calculados da torbernita de Perus, em comparação com dados de outras procedências.

Os "d"s observados foram obtidos em filmes fotográficos, nas câmaras de 114,59 mm e $CuK\alpha$ ou $FeK\alpha$. Os "d"s calculados foram obtidos no computador eletrônico IBM 1620, com programa modificado de Haendler e Cooney (1962).

Parâmetros unitários

A tabela abaixo fornece os diversos valores das dimensões da cela unitária de torbernita de diversas procedências, inclusive sintética, em comparação com os parâmetros do material de Perus.

TORBERNITA — PARÂMETROS UNITÁRIOS

	a_0 (A)	c_0 (A)	G. espacial
Perus (minimos quadrados)	7,03 ± 0,04	20,9 ± 0,1	I 4/mmm
Sintética, ASTM	7,06	20,54	I 4/mmm
Sintética (Berman, 19 6, citado por Frondel, 1958)	7,025	20,63	I 4/mmm
Goldsztaub (1932), citado por Frondel (1958)	7,06	20,50	I 4/mmm

TABELA 14

TORBERNITA

Diagramas de pó

	Sintética Berman, 1956 $a_0 = 7,025$ A $c_0 = 20,63$	Sintética Berman, 1956		Perus $a_0 = 7,03$ A $c_0 = 20,92$ A	Perus câmara 114,59 mm $CuK\alpha = 1,5418$ A filtro Ni	
hkl	d (A) calc.	d (A) obs.	I/I_0	d (A) calc.	d (A) obs.	I/I_0
002	10,32	10,3	10	10,46	10,39	9
101	6,65	6,61	4	6,66	6,70	4

004	5,16	5,18	3	5,28	5,18	2
110	4,97	4,94	9	4,97	4,94	10
103	4,91	4,94	9	4,95	4,94	10
112	4,48	4,48	4	4,49	4,49	1
114	3,58	3,58	9	3,60	3,60	8
105	3,56	3,58	9	3,60	3,60	8
200	3,51	3,51	8	3,51	3,49	4
006	3,44	—	—	3,49	3,49	4
202	3,33	—	—	3,33	3,34	3
211	3,11	3,10	1	3,11	3,11	1
204	2,90	2,90	3	2,92	2,93	2
213	2,86	2,85	2	2,87	2,87	1
116	2,83	2,85	2	2,85	2,87	1
107	2,72	2,73	1	2,75	2,75	1
008	2,58	—	—	2,61	—	—
215	2,50	2,48	1	2,51	2,51	1
220	2,48	2,48	1	2,49 —	2,48 — —	1
206	2,46	2,48	1	2,48	2,48	1
222	2,41	2,41	2	2,42	2,42	1
301	2,33	2,37	1	2,33	2,38	1
118	2,29	2,32	1	2,31	2,29	1
224	2,24	2,24	1	2,24	2,23	1
310	2,22	2,24	1	2,22	2,23	1
303	2,22	2,21	3	2,22	2,23	1
109	2,18	—	—	2,20	2,20	2
312	2,17	2,16	2	2,17	2,16	1
217	2,15	2,16	2	2,17	2,16	1
208	2,08	—	—	2,10	2,08	1
314	2,04	2,04	3	2,05	2,05	2
305	2,04	2,04	3	2,04	2,05	2
226	2,01	—	—	2,02	2,03	2
321	1,940	1,917	1	1,941	1,932	1
323	1,875	1,873	1	1,878	—	—
316	1,866	—	—	1,874	1,868 — —	1
219	1,852	—	—	1,860	1,857	1

META-TORBERNITA I

Generalidades

A meta-torbernita I possui composição química semelhante à torbernita quanto ao cation e anion, diferindo apenas no teor da água zeolítica. Segundo Frondel (1958), a quantidade de água na meta-torbernita I pode variar de 8 a 4 H_2O, fato indiretamente comprovado no estudo do comportamento térmico das amostras de Perus, cujos índices de refração são extremamente variáveis.

A meta-torbernita I ocorre em Perus, em íntima associação com torbernita, fazendo com freqüência parte do mesmo cristal, como pseudomorfose total ou parcial, ou ainda como inclusões lenticulares, acompanhando a clivagem (001). Em conseqüência, a morfologia e as demais propriedades físicas descritas para os demais minerais uraníferos, como côr, fluorescência, radioatividade, etc. são pràticamente as mesmas da torbernita normal.

Propriedades ópticas

A meta-torbernita I se caracteriza òpticamente por apresentar birrefringência muito baixa (0,002-0,004), o que provoca, ao microscópio polarizador en-

tre nicois cruzados, côres de interferência anômalas, ou seja, côres que não correspondem às birrefringências da tabela de Newton. As côres anômalas, observadas em secções paralelas à zona [001] são respectivamente azul, roxo e rosa, à medida que aumenta a espessura.

As côres anômalas são, em geral, encontradas em minerais de birrefringências baixas (cloritas, etc.) e se devem ao fato de a birrefringência variar com o comprimento de onda da luz. Em cristais de birrefringência alta ou intermediária, pequena variação na terceira casa decimal, não afeta a formação da côr de interferência normal. Entretanto, para birrefringências baixas, onde o valor destas é também expresso na terceira casa decimal, uma pequena oscilação da mesma ordem de grandeza é suficiente para formar côr completamente anormal, fora da escala de Newton.

Segundo Bowen (1919), a meta-torbernita I pode apresentar as seguintes birrefringências, de acôrdo com λ:

Comp. de onda	Birrefringência
640 $m\mu$	— 0,004
515	0,000 (isótropa)
460	+ 0,003

Por extrapolação encontramos as seguintes birrefringências para os diversos comprimentos de onda do espectro visível, e que serviram de base para o cálculo das côres de interferência anômalas da meta-torbernita I:

λ	Birr.	λ	Birr.	λ	Birr.
790mμ	—0,009	640mμ	0,004	500mμ	+ 0,001
760	0,008	610	0,003	460	0,002
730	0,007	580	0,002	460	0,003
700	0,006	550	0,001	440	0,004
670	0,005	520	0,000	420	0,005

As côres anômalas de meta-torbernita I (N +) são, respectivamente para as espessuras de 10μ, 30μ e 60μ, azul, roxo (vermelho + azul) e rosa (vermelho + alaranjado), de acôrdo com cálculo executado, tomando como base os dados da tabela de birrefringência acima. Por esta razão não são obtidas côres claras (amarelo ou branco de I ordem), por mais finas que sejam as lâminas do mineral, ou por menor que seja a granulação dos cristais observados.

Devido ao mesmo fenômeno da birrefringência baixa, a meta-torbernita I não forma figuras de interferência com luz convergente, quando os cristais são muito delgados, comportando-se neste caso como substância isótropa. Os atrasos são insuficientes para a formação das isocromáticas. Em secções mais espessas porém, observa-se uma figura biaxial anômala com 2V pequeno (5-10°).

As propriedades ópticas da meta-torbernita I de Perus estão resumidas abaixo. Como foi visto na descrição do comportamento térmico da torbernita, a meta-fase I pode se apresentar naturalmente ou pode ser provocada por aquecimento úmido ou sêco da torbernita. Na tabela seguinte, comparamos as propriedades ópticas de fase natural e da fase artificial obtida por ebulição em água:

	Meta-torbernita I Perus por ebulição	Meta-torbernita I Perus natural
Orientação	$X = \varepsilon = c$ $Z = \omega = a$	$X = \varepsilon = c$ $Z = \omega = a$
Índices	$X = \varepsilon = 1{,}609$ $Z = \omega = 1{,}612$	$X = \varepsilon = 1{,}625$ $Z = \omega = 1{,}627$
Birrefringência	— 0,003	— 0,002
Pleocroísmo	$X = \varepsilon =$ azul claro $Z = \omega =$ verde garrafa	$X = \varepsilon =$ azul claro $Z = \omega =$ verde garrafa
Axialidade	uniaxial	biaxial
Ângulo 2 V	0°	5-10°

Os índices de refração da meta-torbernita I (natural) se encontram comparados com valores de materiais de outras procedências:

	$X = \varepsilon = a$	$Z = \omega = c$	Birr.
Perus	1,625	1,627	0,002
Cornwall (Gearge, 1949)	1,630	1,632	0,002
Bavaria (Idem	1,624	1,628	0,004
N. Carolina (Idem)	1,624	1,626	0,002
Gunnis Lak (Hallimond, 1916)	1,623	1,625	0,002

Diagramas de pó

Os diagramas de pó da meta-torbernita I apresentam com freqüência, raias da torbernita. Contudo, esta associação não é tão comum quanto aquela encontrada entre autunita e meta-autunita I. Isto se deve provàvelmente ao caráter irreversível da transformação torbernita-meta-torbernita I, fato não verificado nos outros dois minerais.

Os filmes de pó indicam orientação preferencial, revelada pelo formato em meia-lua das reflexões *(00l)*.

Os "d"s observados foram obtidos fotogràficamente em câmara de 114,59 mm, com radiação CuKα. Os "d"s calculados foram obtidos no computador eletrônico IBM 1620, com programa modificadc de Haendler e Cooney (1962). A tabela 15 fornece os espaçamentos da meta-torbernita I.

Parâmetros unitários

Os parâmetros unitários da meta-torbernita I mostram ligeiras oscilações em seus valores, seja devido à diferença no próprio material de procedências diversas, seja ainda devido ao método utilizado, que pode usar maior ou menor número de reflexões.

Não existe ainda, na literatura, uma perfeita concordância no grupo espacial, o que vem influir no valor do parâmetro c_0, simples ou duplo ($\sim$ 8,70 A ou $\sim$ 17,40 A).

TABELA 15

META-TORBERNITA I

Diagramas de Pó

	Makarov (1961) ASTM			Perus		Perus	
	a_0 = 6,95 A	Gumis		a_0 = 7,00 A		câmara 114,59 mm	
	c_0 = 17,26 A	Lake		c_0 = 17,40 A		CuK_α = 1,5418 A	
hkl	d (A) calc.	d (A) obs.	I/I_0	d (A) calc.		d (A) obs.	I/I_0
002	8,63	8,66	9	8,70		8,70	8
101	6,45	6,57	1	6,49		6,46	2
102	5,41	5,42	6	5,45		5,42	4
110	4,91	4,96	6	4,95		4,93	4
111	4,73	—	—	4,76		4,69	0,5
103	4,43	—	—	4,47		4,47	0,5
004	4,31	4,32	5	4,35		4,29	0,5
112	4,27	—	—	4,30		4,29	0,5
113	3,74	3,86	1	3,76		—	—
104	3,67	3,69	10	3,69	—	3,69	10
200	3,47	3,51	7	3,50		3,49	5
201	3,41	—	—	3,43		—	—
114	3,24	3,24	8	3,27		3,24	5
202	3,22	3,24	8	3,25		3,24	5
105	3,09	—	—	3,12		3,11	0,5
211	3,06	—	—	3,08		3,09	0,5
203	2,97	—	—	3,00		—	—
212	2,92	2,94	3	2,95		2,93	2
006	2,88	2,94	3	2,90		2,93	2
115	2,82	—	—	2,85		2,85	0,5
213	2,73	—	—	2,75		2,74	0,5
204	2,71	—	—	2,73		2,74	0,5
106	2,66	2,67	4	2,68		2,67	1
214	2,52	2,53	3	2,54		2,53	1
116	2,48	—	—	2,50		—	—
220	2,46	2,47	1	2,47		2,47	1
205	2,45	—	—	2,47		2,47	1
221	2,43	—	—	2,45		2,43	0,5
222	2,36	2,37	2	2,38		2,37	0,5
107	2,32	—	—	2,34		—	—
215	2,31	—	—	2,33		—	—
301	2,30	—	—	2,31		2,29	2
223	2,26	—	—	2,28		2,29	2
302	2,24	—	—	2,25		—	—
206	2,22	2,25	1	2,23		2,22	1
117	2,20	—	—	2,22		2,22	1
310	2,20	2,20	2	2,21		2,22	1
311	2,18	—	—	2,20		2,20	1
008	2,16	2,16	3	2,17		2,16	1
303	2,15	—	—	2,16		—	—
224	2,14	—	—	2,15		—	—

META-TORBERNITA I — PARÂMETROS UNITÁRIOS

	a_0 (A)	c_0 (A)	G. espacial
Perus (mínimos quadrados)	6,96 ± 0,04	17,5 ± 0,1	P $4_2/n$
Perus (método de Taylor)	7,0 ± 0,2	17,4 ± 0,2	P $4_2/n$
Berry (Frondel, 1958)	6,96 ± 0,03	8,62 ± 0,04	P 4/nmm
Marakov et al. (1961)	6,95	17,26	P $4_2/n$
ASTM Gunnis Lake	6,98	17,41	P $4_2/n$

META-TORBERNITA II

Generalidades

A meta-torbernita II constitui a fase rômbica do fosfato de cobre e uranilo hidratado, que se forma artificialmente por aquecimento da torbernita ou meta-torbernita I acima de 100° C a sêco, em contacto com o ar. Segundo Hallimond (1916, 1920) esta fase deve conter aproximadamente $4H_2O$, podendo todavia, esta quantidade ser reduzida a pouco mais de uma molécula de água.

A meta-torbernita II de Perus se mantém com as mesmas propriedades até um aquecimento de 300° C, a sêco. Por conseguinte, se houver uma nova fase, de monohidrato, como mencionado por Frondel (1958), é possível que isto aconteça a temperaturas mais elevadas.

A fase é irreversível, não se transformando em torbernita ou meta-torbernita I por resfriamento ou nôvo contacto com água, mesmo em ebulição.

A meta-torbernita II é muito semelhante óptica- e estruturalmente à fase correspondente da autunita, possuindo muito provàvelmente a mesma simetria Pmmm.

A torbernita apresenta côr verde esmeralda, mas quando aquecida e transformada em meta-torbernita II, esta adquire coloração verde oliva. Os cristais, contudo se mantém idênticos morfològicamente, a fluorescência continua negativa ao UV, e a radioatividade continua apresentando a mesma intensidade.

Propriedades ópticas

Os cristais de meta-torbernita II são biaxiais (—), com 2V = 50°. Lâminas mais espessas exibem uma pseudo-figura relâmpago, semelhante àquela que se observa na meta-autunita II. Esta figura denota uma geminação segundo (110) e plano de contacto (001), tal como sucede com a meta-fase II da autunita.

Os cristais bem individualizados de torbernita normal ou meta-torbernita I apresentam-se muito intercrescidos quando transformados na meta-fase II.

O índice de refração é aproximadamente igual a 1,617, mas varia ligeiramente de cristal para cristal, possìvelmente devido a diferenças no grau de hidratação. E' por esta razão muito difícil medir o índice de refração pelo método clássico de imersão. Neste caso deve-se usar de preferência a variante do processo, que emprega sempre o mesmo cristal colado na extremidade de um fio fino de cobre (Ver Método de imersão).

Diagramas de pó

Embora Hallimond (1916, 1920) tenha realizado estudos extensivos e pormenorizados sôbre as transformações térmicas da torbernita, não existe ainda na literatura referências sôbre dados roentgenográficos da meta-torbernita II.

1Os diagramas de Debye-Scherrer desta fase, obtidos com material de Perus, exibem raias muito semelhantes às observadas na meta-autunita II. Êste fato indica muito provàvelmente um caso iso-estrutural. As reflexões são em geral difusas e características de certa desordem cristalina, talvez provocada por elevação de temperatura. As reflexões *(001)*, em forma de meia-lua indicam orientação preferencial, ocasionadas pelo hábito lamelar.

A tabela 16 anexa fornece os espaçamentos da meta-torbernita II. Usando-se a mesma indiciação da meta-autunita II, podem-se calcular aproximadamente os parâmetros unitários da meta-torbernita II, que aparentemente é também rômbica na cristalização.

	a_0 (A)	b_0 (A)	c_0 (A)
Meta-torbernita II	6,55	6,96	8,18
Meta-autunita II	6,53	6,96	8,18

TABELA 16

META-TORBERNITA II

Diagrama de Pó

	Meta-torbernita II Perus		Meta-autunita II Perus	
hkl	d(A) obs.	I/I_0	d(A) obs.	I/I_0
001	8,26	9	8,18	10
100	6,55	4	6,53	5
110	4,75	6	4,75	5
002	4,04	6	4,04	10
020	3,48	6	3,48	6
021	3,21	1	3,21	5
210	2,96	4	2,96	6
031	2,17	3	2,18	1
—	2,06	0,5	2,02	5
—	1,916	1	1,990	2
—	1,816	2	—	—
—	1,729	1	1,751	1
—	1,632	0,5	1,627	1
—	1,493	0,5	1,481	1

Espectro infravermelho

Na tabela seguinte estão representados os picos característicos da torbernita aquecida a 300° C, ao forno em contacto com o ar, estando o mineral por conseguinte transformado em meta-torbernita II (fig. 49):

Freqüências (cm^{-1})	Comp. de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3385	2,95	55	H_2O, OH^{-1}?
1612	6,20	25	H_2O
1390	7,20	7	CO_3^{-2}
1042	9,60	67	PO_4^{-3}
925	10,80	36	UO_2^{+2}
893	11,20	38	UO_2^{+2}

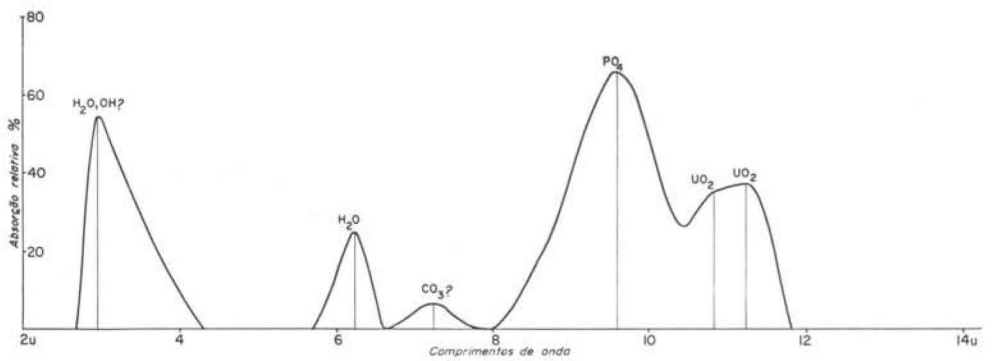


Figura 49 — Espectro infravermelho normalizado da meta-torbenita II.

URANOFÂNIO

O uranofânio, uma das fases do composto $(Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2 . 5H_2O$, cristalizado no sistema monoclínico, é mineral extremamente raro em Perus, apesar de ser citado na literatura (Frondel, 1958), como um dos minerais secundários de urânio mais comuns em outras jazidas uraníferas.

O uranofânio ocorre em Perus em alguns pontos muito esparsos, como cristais fibrosos diminutos, com cêrca de 10μ na maior dimensão, estando associado a outros minerais, secundários de urânio, como autunita, beta-uranofânio e fosfuranilita (fig. 50). Sòmente foi obtida uma amostra, onde foram efetuadas algumas medidas ópticas. As demais amostras foram identificadas por difração de raios-X pelo método do pó.

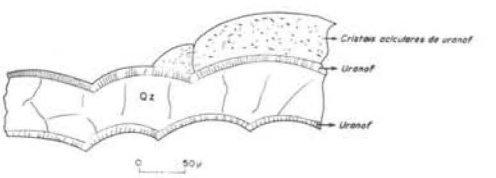


Figura 50 — Agregado fibro-radiado de uranofânio implantado em agregado de quartzo.

Os diagramas de Debye-Scherrer revelaram a presença de uranofânio, em associação com outros minerais secundários de urânio.

Foi determinado o índice Z = γ = 1,665, cuja orientação coincide com a elongação e com o eixo b do cristal. Os índices Z (ou γ) do uranofânio de outras localidades variam de 1,668 a 1,675 (Frondel, 1958, Geffroy et al., 1960).

A côr do mineral de Perus é amarelo-alaranjado à vista desarmada e verde oliva ao microscópio. Não é fluorescente ao UV de ondas curtas ou longas.

O uranofânio ocorre também associado ao quartzo, tapetando agregados coloformes dêste mineral (fig. 50). Êste quartzo, dado o seu aspecto morfológico é provàvelmente de origem secundária, tendo se derivado por cristalização da opala.

Os diagramas de pó do uranofânio são imprecisos, e as raias duvidosas, devido à exiguidade de material e por esta razão tais diagramas deixam de ser apresentados.

BETA-URANOFÂNIO

Composição química

O beta-uranofânio constitui uma das fases do silicato de cálcio e uranilo hidratado, sendo a outra fase representada pelo uranofânio ou alfa-uranofânio. Embora a fórmula química do beta-uranofânio tenha sido estabelecida como um metassilicato, $Ca(UO_2)_2(SiO_3)_2(OH)_2\ 5H_2O$, é bem provável que estruturalmente seja um ortossilicato, representado pela fórmula $Ca(H_3O)(UO_2)_2(SiO_4)_2 \cdot 3H_2O$, tal como o uranofânio, cuja estrutura já foi bem estudada por Smith, Grunes e Lipscomb (1957).

E' possível que o cálcio seja no beta-uranofânio substituído na estrutura por pequenas quantidades de Mg ou Pb, responsáveis pela variação observada nos índices de refração.

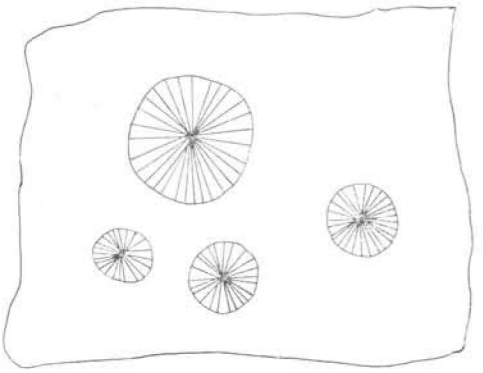


Figura 51 — Rosetas fibro-radiadas de beta-uranofânio, implantadas na rocha encaixante (granitos turmaliníferos).

Morfologia

A cristalografia do beta-uranofânio já foi descrita brevemente por Camargo e Coutinho (1960). Entretanto, existem outros dados adicionais que devem ser acrescentados à morfológia do beta-uranofânio de Perus.

O cristais são, via de regra, muito pequenos, sòmente distintos com lupa binocular ou microscópio. Possuem hábito acicular e fibro-radiado, apresentando as agulhas comprimentos que oscilam de 200μ a 100μ e larguras de 10μ a 50μ.

Os agregados fibro-radiados formam rosetas com cêrca de 1 mm de diâmetro (figs. 51, 52, 53) e alguns

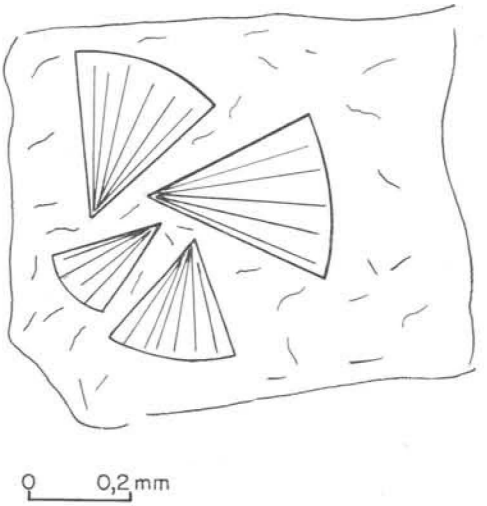


Figura 52 — Beta-uranofânio em agregados fibro-radiados.

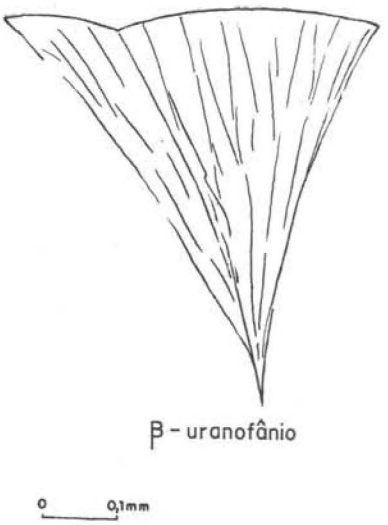


Figura 53 — Beta-uranofânio em agregados fibro-radiados.

cristais são mais ou menos lamelares segundo (010), de contôrno irregular, formando agregados semelhantes a azas de borboleta (fig. 54). Há ainda agre-

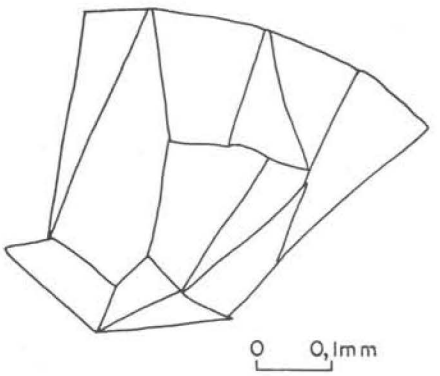


Figura 54 — Agregado de beta-uranofânio em aza de borboleta. Os cristais são placoides segundo (010).

gados macroscòpicamente compactos, subjacentes aos agregados fibro-radiados (fig. 54a). Os agregados compactos se revelam entretanto, ao microscópio, como constituídos por entrelaçamento de cristais aciculares.

O beta-uranofânio cristaliza no sistema monoclínico, provàvelmente na classe 2/m. Embora seja conhecido o grupo espacial P $2_1/c$, não há evidências morfológicas (figuras de corrosão, etc.) ou outras propriedades físicas co-

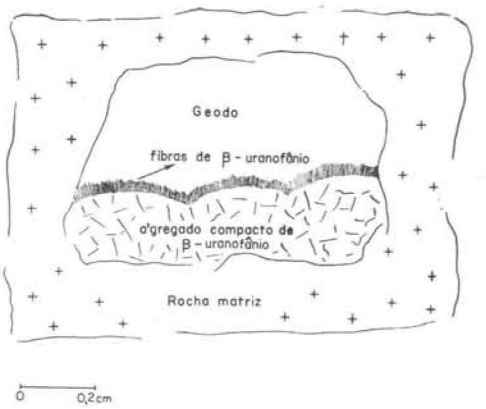


Figura 54a. — Geodo preenchido por cristais de beta-uranofânio, os quais se apresentam em agregados compactos e fibroradiados.

nhecidas que possam classificar o beta-uranofânio definitivamente na classe 2/m.

As formas cristalográficas, encontradas no beta-uranofânio de Perus, são as seguintes, totalizando um número de 9 formas (fig. 55).

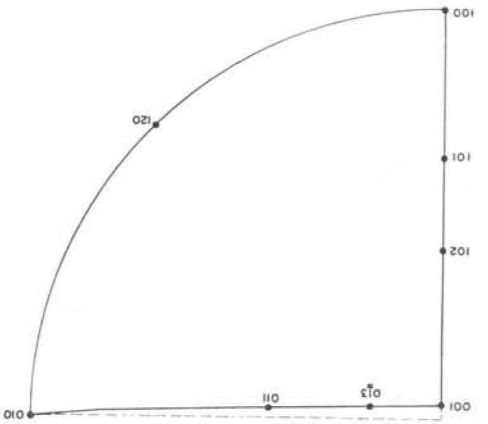


Figura 55 — Projeção estereográfica das formas cristalográficas do beta-uranofânio de Perus.

a (100)	m (120)	r (102)
b (010)	e (101)	q (011)
c (001)	d (102)	s (103)

Das formas cristalográficas acima, m (120), e (101), q (011) e s (013) não possuem citação na literatura. Entretanto, a existência da forma e (101) responsável pelos cristais curvos, pode ser inferida nas descrições de outros autores (Gorman e Nuffield, 1955).

Os ângulos diedros estão relacionados na tabela abaixo:

Faces		Φ	ρ
c	001	90 00'	4 00'
b	010	0 00'	90 00'
a	100	90 00'	90 00'
m	120	46 00'	90 00'
e	101	90 00'	65 00'
d	102	90 00'	45 00'
r	$\bar{1}02$	270 00'	48 00'
q	011	4 00'	45 00'
s	013	12 00'	20 00'

As combinações de formas, mais freqüentes, são as seguintes:

(100)	(010)	(102)		(figs. 56 e 57)
(100)	(010)	(102)	(101)	(figs. 58 e 59)
(100)	(010)	(001)	(013)	(fig. 60)
(100)	(010)	(001)	(011)	(fig. 61)
(001)	(010)	(120)		(fig. 62)

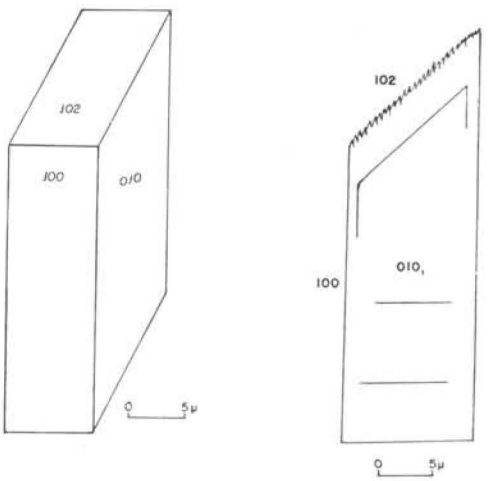


Figura 56 — Cristal de beta-uranofânio de Perus.
Figura 57 — Cristal zonado de beta-uranofânio de Perus. A face (102) apresenta crescimento oscilatório.

São relativamente comuns em Perus, agregados fibroradiados de cristais em forma de ogiva ou ponta de agulha (fig. 63), que apresentam faces curvas, possìvelmente resultantes do crescimento oscilatório das formas (100), (102), (101) e ($\bar{1}$02) e ainda talvez ($\bar{1}$01), tais como os cristais observados por Gorman e Nuffield (1955).

Verificou-se a presença, embora rara, de geminados segundo (100), descritos em outras localidades (Frondel, 1958).

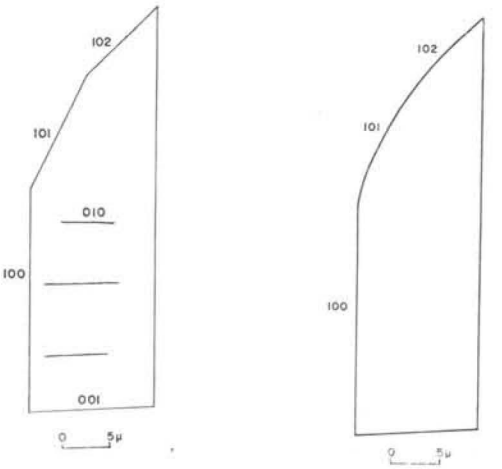


Figura 58 — Cristal de beta-uranofânio de Perus.
Figura 59 — Cristal de beta-uranofânio em forma de ponta de lança, devido à curvatura das faces (101) e (102).

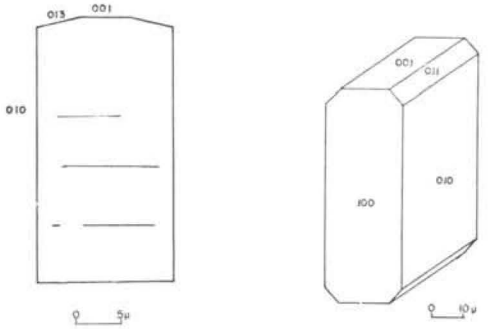


Figura 60 — Cristal de beta-uranofânio de Perus.
Figura 61 — Cristal de beta-uranofânio de Perus.

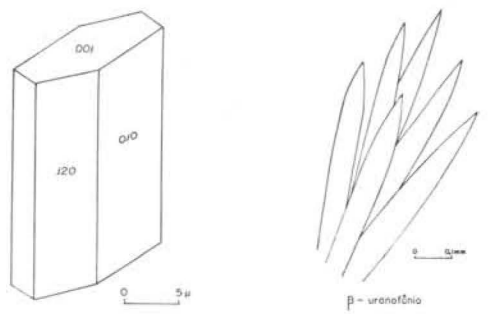


Figura 62 — Cristal de beta-uranofânio de Perus.
Figura 63 — Agregados de cristais de beta-uranofânio em ponta de lança.

Propriedades físicas

A clivagem no beta-uranofânio se verifica segundo (010), que sendo perfeita, fornece a certos cristais aspecto lamelar.

A outra clivagem, menos perfeita, se verifica segundo (100). Embora não tenha sido mencionada na literatura, foi ainda observada em Perus, a clivagem imperfeita segundo o pinacoide basal (001).

A côr mais freqüente do beta-uranofânio de Perus é amarelo claro e amarelo alaranjado ou amarelo ôvo, podendo ser fàcilmente confundido macroscòpicamente com uranofânio ou fosfuranilita. Entretanto, o beta-uranofânio pode apresentar ainda coloração verde claro, verde esbranquiçado ou verde quase incolor, principalmente nos agregados em aza de borboleta, que ocorrem tapetando as fraturas da turmalina preta.

Sob ação de UV, ondas curtas, o beta-uranofânio revela fraca reação fluorescente verde. Entretanto, com ondas longas apresenta fluorescência mais acentuada de côr verde claro. Aos raios-X (radiação policromática de cobre) apresenta fraca fluorescência verde claro.

A radioatividade, medida ao cintilômetro, é mais intensa do que na autunita e torbernita, tendo revelado em média 8,2 contagens/minuto/mg, com desvio de 2%, o que representa valor duas vêzes superior ao encontrado nos outros dois minerais citados.

Propriedades ópticas

O beta-uranofânio é biaxial (—), com ângulo 2 V muito variável, não só de local para local, como em amostras da mesma ocorrência, como acontece em Perus, e em outras localidades (Joachimstahl, Portugal etc.).

Em geral, o beta-uranofânio se apresenta zonado, com propriedades ópticas variáveis de zona para zona (índices, 2 V e ângulo de extinção). A dispersão da bissetriz aguda é, muito acentuada, a ponto de não ser possível medir o ângulo de extinção com luz branca na secção (010). As medidas mais precisas de Z/c foram efetuadas com luz monocromática de sódio.

As seguintes constantes ópticas foram determinadas para o beta-uranofânio de Perus:

Propriedades ópticas do Beta-uranofânio Perus

Orientação	$X = a = b$
Índices	$X = a = 1{,}659 \pm 0{,}001$
	$Y = \beta = 1{,}680 \pm 0{,}001$
	$Z = \gamma = 1{,}699 \pm 0{,}001$
Birrefringência	$0{,}040 \pm 0{,}002$
Pleocroísmo	$X = a =$ incolor
	$Y = \beta =$ amarelo
	$Z = \gamma =$ amarelo limão
Axialidade	Biaxial (—)
2 V calc	$86 \pm 6^{\circ}$
Z/c	26-45°

Êste mineral pode ser fàcilmente confundido como uranofânio, mesmo em diagramas de pó, pois ambos os minerais apresentam estruturas cristalinas muito semelhantes. Todavia, as duas espécies podem ser bem diferenciadas graças às suas propriedades ópticas.

Na secção (010) o beta-uranofânio apresenta elevado ângulo de extinção, até 45°, o que não acontece com o uranofânio, cuja exinção é pràticamente reta nessa secção.

Na secção (100), ambos os minerais exibem extinção reta, mas podem ser diferenciados pelo índice ao longo da elongação do cristal:

Uranofânio

$Z = b =$ elongação $= 1{,}666 - 1{,}675$

Beta-uranofânio

$Z' = c =$ elongação $= 1{,}685 - 1{,}725$

Por conseguinte, pode-se efetuar uma boa seleção das duas espécies, ao microscópio, com um índice igual a 1,680.

A tabela 16a compara as propriedades ópticas do beta-uranofânio de diversas localidades, inclusive o de Perus.

Para o cálculo do êrro Δ 2 V nos valores de 2 V calc., foi admitido um êrro de $\Delta n = \pm 0{,}001$ para todos os índices. Certas discrepâncias entre 2 V med e 2 V calc são normais e caem

dentro do êrro previsível. Outras discrepâncias maiores porém são devidas provàvelmente a desvios mais acentuados na determinação dos índices de refração. E' pouco provável que desvios tão grandes como 30° ou 40° possam incidir na avaliação direta de 2 V, medido na platina universal.

Pela tabela 16a, verifica-se a grande variabilidade de tôdas as propriedades ópticas do beta-uranofânio, conforme a procedência. Mesmo em Perus, as amostras exibem pequenas diferenças nos índices, de um ponto para outro da jazida, provàvelmente em conseqüência de variação química, sob forma de substituição isomórfica do ion de Ca, por Mg, Pb, etc., o que afeta consideràvelmente o valor dos índices de refração.

TABELA 16 A

BETA-URANOFÂNIO

Comparação das Propriedades Ópticas

	X=α	Y=β	Z=γ	2V med.	2V calc.	Birr.	Z/c
Perus (presente trabalho)	1,659	1,680	1,699	—	86 ± 6°	0,040	26-45°
Perus (Camargo e Coutinho, 1960)	1,657	1,682	1,703	57°	—	0,046	18-41°
Joachimsthal	1,661-	1,682-	1,689	71°	60 ± 10°	0,028	44-57°
(Steinocher et al., 1939)	1,671	1,694	1,702	71°	60 ± 10°	0,031	—
Mitchell (Idem, 1939)	1,663	1,688	1,697	62°	62 ± 10°	0,034	32°
Argentina (George, 1949)	1,660	1,683	1,688	50°	50 ± 10°	0,028	24-36°
Portugal	1,670-	1,698-	1,715-	40°	74 ± 5°	0,045	18-30°
(Idem, 1949)	1,678	1,723	1,730	40°	40 ± 6°	0,052	—
França (Branche, 1951)	1,665	1,687	1,695	—	62 ± 10°	0,030	40°
Utah (Hamilton et al., 1954)	1,665	1,684	1,695	35°	74 ± 8°	0,030	30°

Espectro infravermelho

As características do espectro infravermelho do beta-uranofânio de Perus, tais como freqüências e respectivas intensidades de absorção relativa, estão expressos na tabela seguinte, bem como os agrupamentos característicos prováveis (fig. 64).

Freqüências (cm^{-1})	Comp. de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3373	2,96	35	H_2O, OH^{-1}?
1633	6,12	18	H_2O
1136	8,80	14	SO_4^{-2}?
980	10,20	36	SiO_4^{-4}
846	11,80	32	UO_2^{+2}
758	13,12	13	SiO_4^{-4}

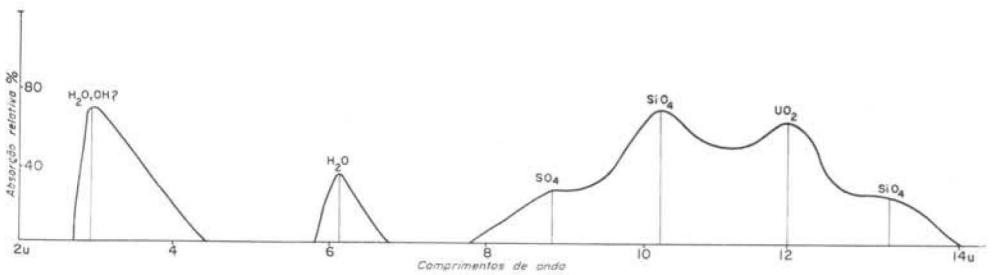


Figura 64 — Espectro infravermelho do beta-uranofânio de Perus.

O espectro infravermelho revela o agrupamento tetraédrico SiO_4, muito embora sua fórmula química registre o radical SiO_3. E' bem provável, por conseguinte, que o beta-uranofânio tenha estrutura semelhante à fase heteromorfa do uranofânio, cuja estrutura cristalina foi bem estudada por Smith et al. (1957),

os quais demonstraram que a sílica neste mineral se encontra sob forma de SiO_4.

Diagramas de pó

Os diagramas de pó demonstraram que o beta-uranofânio de Perus se encontra em geral raramente associado a outros minerais uraníferos secundários. Os filmes de raios-X raramente exibem outras fases componentes. E' bem possível que isto indique condições de formação para o beta-uranofânio ligeiramente diferentes, em relação aos demais minerais uraníferos secundários.

Contudo, podem se associar ao beta-uranofânio, o uranofânio e mais raramente a autunita e meta-autunita I.

A associação entretanto dêsses dois últimos minerais pode ser meramente ocasional. Associa-se ainda ao beta-uranofânio de Perus, com relativa freqüência, a saponita, adiante descrita.

O diagrama de pó do beta-uranofânio de Perus se mostra bastante concordante com o material de Joachimsthal, como se verifica pela tabela 17.

Os "d"s calculados, correspondentes ao material de Ontario e ao de Perus foram obtidos no computador eletrônico IBM 1620, com programa momodificadc de Haendler e Cooney (1962).

Os "d"s observados foram obtidos fotogràficamente em câmaras de 114,59 mm de diâmetro e radiação de CuK α.

TABELA 17

BETA-URANOFÂNIO

	Diagramas de Pó					
	Ontário (ASTM)	Joachimstahl (ASTM)		Perus	Perus	
	$a_0 = 6{,}64$ A $b_0 = 15{,}55$ A $c_0 = 14{,}01$ A Beta = 91°			$a_0 = 6{,}66$ A $b_0 = 15{,}54$ A $c_0 = 14{,}10$ A Beta = 9045'	câmara 114,59 mm CuK $\alpha = 1{,}5418$A Filtro Ni	
hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
011	10,41	—	—	10,42	—	—
020	7,78	7,83	10	7,77	7,77	9
002	7,00	—	—	7,05	7,05	1
021	6,80	—	—	6,80	—	—
100	6,64	6,66	4	6,66	6,66	3
012	6,39	—	—	6,41	—	—
110	6,11	6,15	4	6,12	6,12	3
$\bar{1}11$	5,63	—	—	5,62	5,60	0,5
111	5,56	—	—	5,57	5,60	0,5
022	5,20	—	—	5,22	—	—
120	5,05	5,07	4	5,06	5,06	5
031	4,86	—	—	4,87	4,86	3
$\bar{1}02$	4,86	4,85	4	4,86	4,86	3
102	4,78	—	—	4,80	—	—
$\bar{1}21$	4,77	—	—	4,78	—	—
121	4,73	—	—	4,74	—	—
$\bar{1}12$	4,64	—	—	4,65	4,70	0,5
112	4,57	4,55	4	4,58	4,53	4
013	4,47	—	—	4,49	4,53	4
032	4,17	—	—	4,18	—	—
$\bar{1}22$	4,12	4,11	3	4,12	4,10	2
130	4,09	4,11	3	4,08	4,10	2
122	4,07	—	—	4,07	4,10	2

hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
023	4,00	—	—	4,02	—	—
$\bar{1}31$	3,93	—	—	3,93	—	—
131	3,91	3,90	9	3,91	—	—
040	3,89	3,90	9	3,88	3,87	9
041	3,75	—	—	3,75	—	—
$\bar{1}13$	3,74	3,75	1	3,75	—	—
113	3,68	—	—	3,70	3,69	0,5
$\bar{1}32$	3,55	—	—	3,55	—	—
132	3,51	—	—	3,52	3,50	6
004	3,50	3,51	6	3,52	3,50	6
033	3,47	3,51	6	3,48	3,50	6
123	3,45	—	—	3,46	3,50	6
014	3,42	—	—	3,43	—	—
$\bar{1}23$	3,41	3,41	1	3,42	—	—
042	3,40	3,41	1	3,40	—	—
140	3,36	3,35	2	3,36	3,36	1
200	3,32	3,35	2	3,33	3,36	1
$\bar{1}41$	3,27	—	—	3,26	—	—
141	3,26	—	—	3,25	—	—
210	3,25	—	—	3,25	—	—
024	3,19	3,19	5	3,20	3,18	3
$\bar{2}11$	3,17	3,19	5	3,18	3,18	3
211	3,15	—	—	3,16	3,18	3
$\bar{1}04$	3,12	—	—	3,13	—	—
$\bar{1}33$	3,09	—	—	3,10	—	—
104	3,07	—	—	3,08	—	—
$\bar{1}14$	3,06	—	—	3,07	—	—
133	3,06	—	—	3,07	—	—
220	3,05	3,04	4	3,05	3,04	3
051	3,04	3,04	4	3,04	3,04	3
$\bar{1}42$	3,04	3,04	4	3,04	3,04	3
$\bar{2}02$, 114, 142	3,02	3,04	4	3,03	3,04	3
$\bar{2}21$, 043, 202	2,99	2,99	3	3,00	—	—
221	2,97	2,99	3	2,98	—	—
$\bar{2}12$	2,96	2,99	3	2,97	2,97	3
212	2,93	2,91	2	2,94	—	—
034, $\bar{1}24$	2,90	2,91	2	2,92	—	—
124	2,86	—	—	2,88	—	—
052	2,84	2,83	4	2,85	—	—
150, $\bar{2}22$	2,82	2,83	4	2,83	2,82	3
230	2,80	—	—	2,81	2,82	3
222	2,78	2,78	3	2,79	2,82	3
$\bar{1}51$, 015, 151	2,76	2,78	3	2,77	2,77	2
$\bar{2}31$	2,75	2,78	3	2,76	2,77	2
$\bar{1}43$	2,74	—	—	2,75	2,77	2
231	2,73	—	—	2,73	—	—
$\bar{2}13$	2,69	—	—	2,70	—	—
203	2,68	—	—	2,70	—	—
$\bar{1}34$	2,67	—	—	2,69	—	—
213, 025	2,64	—	—	2,66	2,66	0,5
$\bar{1}52$	2,62	2,59	5	2,63	2,66	0,5

hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
$\bar{2}32$, 152	2,61	2,59	5	2,62	—	—
044	2,60	2,59	5	2,61	2,59	5
060, 053	2,59	2,59	5	2,59	2,59	5
232	2,58	2,59	5	2,58	2,59	5
223	2,57	2,59	5	2,57	2,59	5
$\bar{1}15$	2,56	2,59	5	2,57	2,59	5
061	2,55	—	—	2,55	—	—
223	2,54	—	—	2,55	—	—
115	2,53	—	—	2,54	—	—
240	2,52	—	—	2,52	2,52	0,5
$\bar{2}41$	2,49	—	—	2,49	—	—
241	2,48	—	—	2,48	—	—
035, $\bar{1}25$	2,46	—	—	2,47	—	—
125	2,44	—	—	2,45	2,45	1
$\bar{1}44$, 062, $\bar{2}04$	2,43	—	—	2,44	2,45	1
$\bar{1}53$	2,42	2,41	2	2,43	2,45	1
160, $\bar{2}33$, 144	2,41	2,41	2	2,41	—	—
153, $\bar{2}14$	2,40	2,41	2	2,41	—	—
204, $\bar{2}42$	2,39	2,41	2	2,40	—	—
233, $\bar{1}61$, 161	2,38	—	—	2,39	2,38	2
242, 214	2,36	2,36	2	2,37	2,38	2
006, 054	2,33	2,36	2	2,35	2,38	2
$\bar{1}35$, $\bar{2}24$	2,32	2,36	2	2,34	—	—
016, 135	2,31	—	—	2,33	—	—
$\bar{1}62$, 224	2,29	2,29	1	2,30	2,28	0,5
162	2,28	2,29	1	2,29	2,28	0,5
045, 250, 063	2,27	2,29	1	2,28	2,28	0,5
$\bar{2}51$, 251, 026	2,24	—	—	2,25	—	—
$\bar{2}43$	2,23	—	—	2,24	—	—
$\bar{1}06$, 243	2,21	2,21	2	2,22	—	—
$\bar{1}54$, 234	2,20	2,21	2	2,22	—	—
071, 310, 106	2,19	2,21	2	2,20	2,19	1
116, 234	2,17	2,17	1	2,18	2,19	1
311	2,16	2,17	1	2,17	—	—
252	2,15	2,13	1	2,16	—	—
145, 163	2,14	2,13	1	2,15	—	—
320	2,13	2,13	1	2,13	2,13	0,5
205	2,12	2,13	1	2,13	2,13	0,5
170	2,11	2,11	1	2,11	2,13	0,5
321	2,10	2,11	1	2,10	—	—
312	2,08	2,08	2	2,09	2,07	1
225	2,05	2,04	1	2,06	2,07	1
260	2,04	2,04	1	2,04	2,07	1
322	2,03	2,04	1	2,04	2,07	1
261	2,02	—	—	2,01	2,01	1
331	2,01	2,01	1	2,01	2,01	1
046	2,00	2,01	1	2,01	2,01	1
017	1,985	1,98	3	1,989	1,989	0,5
164	1,982	1,98	3	1,985	1,989	0,5
313	1,970	—	—	1,975	—	—
235	1,965	—	—	1,970	1,967	0,5

Parâmetros unitários

Os parâmetros unitários do beta-uranofânio foram calculados pelo método dos mínimos quadrados, utilizando os dados do diagrama de pó constante da tabela 17 e aplicando um programa de regressão múltipla no computador eletrônico IBM 1620.

Êsses parâmetros se acham em seguida comparados com as dimensões unitárias do beta-uranofânio de Ontário, citado no fichário ASTM:

a_0(A)	b_0(A)	c_0(A)	Beta	G. espacial
Perus				
6,66 ± 0,02	15,54 ± 0,04	14,10 ± 0,05	90° 45' ± 30'	$P2_1/c$
Ontario				
6,64	15,55	14,01	91°	$P2_1/c$

por onde se nota que as dimensões da cela elementar são bem concordantes nos dois casos. Isto se deve provàvelmente ao fato de o beta-uranofânio ser trutura do beta-uranofânio, muito embora existam acréscimos nos índices de aparentemente muito estável em relação à hidratação. Aquecimentos, mesmo a temperaturas vizinhas de 800° C, aparecem não modificar sensìvelmente a esrefração (Camargo e Souza, 1965).

OPALA URANÍFERA

Generalidades

A opala, variedade hidratada de sílica, SiO_2. nH_2O, pode conter urânio em pequenas proporções, desde ..... 0,000048% de U (Frondel, et al., 1955) até 0,12% (Staatz et al., 1951). E' bem provável que o urânio seja proporcional às intensidades de reação fluorescente ou às contagens radioativas. O teor de água pode variar de 6 a 10 H_2O.

O urânio não se encontra na opala de Perus sob forma de inclusões microscópicas ou submicroscópicas de outros minerais uraníferos fluorescentes como autunita e outros, fato que foi comprovado mediante difração de raios-X. E' bem provável que o urânio esteja absorvido sob forma do ion UO_2^{+2}, normalmente responsável pela intensa fluorescência verde observada na maioria dos minerais uraníferos secundários.

A opala é um gel coloidal, amorfo que se apresenta com hábito coloforme botrioidal, tapetando fendas das rochas encaixantes. Os mantos de opala uranífera, podem ser relativamente extensos, atingindo até 0,5 m², porém de espessura reduzida que não supera 0,5 cm.

Os agregados botrioidais são, em geral, zonados, fato que se torna bastante evidente sob ação fluorescente de UV. Existem zonas alternadas de verde brilhante e verde claro (fig. 65), as quais correspondem possìvelmente a teores diferentes de urânio.

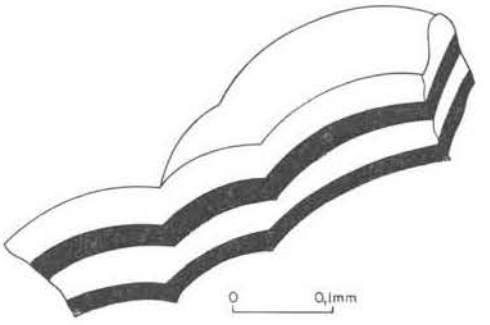


Figura 65 — Agregado de opala uranífera de Perus. As bandas escuras são observalas sob excitação fluorescente, quando adquirem coloração verde brilhante.

A opala uranífera de Perus se apresenta nas variedades incolor, branca leitosa, amarelada e verde claro, as quais mostram reações ligeiramente diferentes quanto à fluorescência e quanto ao comportamento radioativo.

Sob ação de radiação UV, ondas curtas ou longas, as variedades de opala mostram fluorescência verde, mais intensa nas opalas de côr amarelada e verde claro, e mais fraca nas demais variedades.

A opala amarelada é radioativa, apresentando 0,08 contagens/minuto/mg, medidas ao cintilômetro, enquanto a opala verde claro mostra radioatividade duas vêzes maior, de 0,17 contagens/minuto/mg.

Comparando com a autunita, que possui cêrca de 60% de UO_3 e radioatividade de 3 contagens/minuto/mg, podemos extrapolar o teor aproximado de UO_3 nas opalas:

	cont/min/mg	UO_3%
opala amarelada	0,08	$< 1,5$
opala verde claro	0,17	$< 3,0$
autunita	3	~ 60

A radioatividade nas demais variedades (incolor e branca) possui valor inferior. O teor de urânio extrapolado acima é entretanto apenas o máximo que a opala pode apresentar e não o teor verdadeiro. A radioatividade pode ser ocasionada pela presença de outros elementos ativos (Ra, K, etc.).

O índice de refração da opala pode variar de 1,406 a 1,460, conforme o teor de água, diminuindo o índice quando aumenta o grau de hidratação. A opala uranífera de Perus apresenta variações de 1,446 a 1,465:

	n
opala amarelada	$1,465 \pm 0,001$
opala verde claro	$1,461 \pm 0,001$

A opala de Perus apresenta birrefringência anômala, exibindo em geral polarização de agregado, semelhante a grânulos de amido, o que demonstra uma cristalização submicroscópia incipiente, confirmada também por difração de raios-X.

Difração de raios-X

Sendo amorfa, a opala não deveria apresentar diagrama de pó cristalino, quando submetida à difração de raios-X. Entretanto, existe na opala um certo grau de cristalinidade, que se traduz por uma ordem incipiente no arranjo das partículas constituintes e revelado pelo aparecimento de algumas raias difusas. Estas reflexões, características de substâncias intermediárias entre cristais e amorfos, não são nítidas como nas substâncias cristalizadas, mas não tão difusas e imprecisas como nos amorfos.

As substâncias intermediáárias, segundo Guinier (1952), seriam formadas por diminutos cristalitos cujas reflexões de índices millerianos altos são pràticamente extintas, enquanto as demais reflexões de índices baixos ocorrem apenas difusamente.

A opala seria, nesse sentido, semelhante em comportamento, ao carbono amorfo, onde as duas raias difusas do diagrama de pó correspondem às reflexões intensas da grafita. Na opala aparece pelo menos uma raia difusa correspondente a $\sim 4,0$ A, que corresponde à reflexão mais intensa da fase de cristobalita alfa.

A fim de se obter diagramas de pó na opala, é imprescindível adotar técnica diversa daquela utilizada para substâncias cristalinas. Não se pode usar como suporte da amostra, o colatudo Duco ou capilar de vidro, pois estas substâncias amorfas também produzem raias difusas que interferem e mascaram o aparecimento das reflexões da opala.

Para o estudo dêste mineral foi empregado suporte cristalino representado por cristais aciculares da turmalina ou estibinita. Na realidade qualquer cristal fino em forma de agulha (rutílio, ptilolita, natrolita, etc.) se presta para êste fim. Entretanto, os primeiros minerais, cujos parâmetros c_0 (< 5 A), produzem nos filmes de pó apenas reflexões no equador (nível 0), são mais adequados, pois pouco interferem com as raias da substância investigada. A turmalina é ainda mais apropriada do que a estibinita, pois os cristais são menos absorventes e em geral não apresentam defeitos de crescimento, como curvaturas, etc., mais comuns na estibinita.

Nas nossas experiências utilizamos cristais de turmalina verde de Figueira do Rio Doce, MG. Outros autores têm usado cristais sintéticos de quartzo, que são porém de difícil obtenção (Hagihara et al., 1959).

A opala é pulverizada sôbre o cristal suporte, ao qual o mineral se prende por simples aderência superficial. O filme de raios-X registra tanto as reflexões do

suporte, como as raias da opala, sem que umas interfiram com as outras. As reflexões do suporte são puntiformes e as raias da opala, difusas e em forma de anéis. As reflexões do suporte ainda se prestam como padrão para correção dos espaçamentos "d" da substância investigada.

Em alguns casos, para mais perfeita aderência do material, torna-se necessário untar a superfície do suporte com vaselina sólida, cuja quantidade utilizada entretanto, extremamente exígua, não interfere com o diagrama da opala. Para efeito de contrôle porém, foram obtidos filmes dos suportes untados sòmente com vaselina, não se verificando aparecimento de raias.

Pelo emprêgo da técnica acima descrita, foi possível verificar no diagrama de pó da opala uma raia muito tênue e fina, cujo d = 4,08 A (2θ = 21,75° para Cu K α) corresponde à reflexão d (111) = 4,04 A da cristobalita alfa ou à reflexão d (111) = 4,15 A da cristobalita beta. Entretanto, considerando as condições de formação da opala, é mais provável a presença da fase de baixa temperatura.

Convém salientar que se fôsse empregado colatudo Duco ou vidro como suporte, a reflexão de 4,08 A ficaria completamente oculta no meio das raias difusas daquelas substâncias. O colatudo apresenta uma raia difusa entre 4,3 e 6,4 A (Ver Método do pó). de contornos muito imprecisos, cujos limites dificilmente podem ser determinados. A raia 4,04 A poderia ser perfeitamente confundida com a continuação da reflexão do colatudo. O vidro, por sua vez, apresenta uma raia larga entre 3,6 e 4,7 A, onde a reflexão característica ficaria completamente oculta.

Existe ainda na opala uma segunda raia difusa, cuja medida é de difícil obtenção, e que talvez corresponda à segunda ordem de 4,08 A.

Em outros diagramas da opala pode aparecer outra raia muito tênue, mas bem definida, com d = 3,34 A, que corresponde ao quartzo. Isto se deve provàvelmente a uma transformação incipiente para a fase mais estável em forma de inclusões submicroscópicas. Aliás é freqüente a ocorrência de pequenos cristais de quartzo bem formados nas fendas e cavidades das rochas encaixantes, associados à opala. Seria quartzo de origem secundária, que se formou por cristalização da opala, ou mesmo cristalização direta de soluções descendentes carregadas de sílica.

Os espectros infravermelhos da opala, adiante descritos, parecem confirmar uma estrutura semelhante à cristobalita. A opala seria nessas condições uma cristobalita ligeiramente desordenada, conservando inalterada a estrutura dos tetraedros de SiO_4, tal como acontece na estrutura do vidro.

Espectro infravermelho

A opala uranífera de Perus exibe espectro infravermelho cujas freqüências e absorções podem ser apreciados na fig. 66. Por conveniência representamos em tabela as diversas freqüências e agrupamentos característicos.

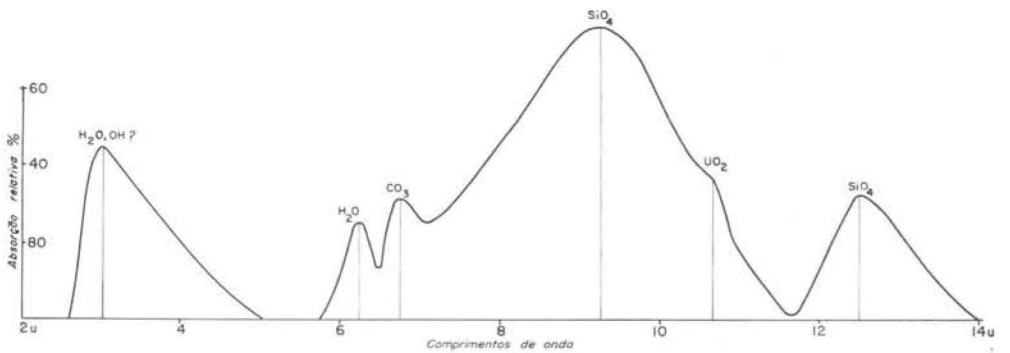


Figura 66 — Espectro infravermelho normalizado da opala uranífera de Perus.

Freqüências (cm^{-1})	Comp. de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3300	3,00	44	H_2O, OH^{-1}?
1600	6,24	25	H_2O
1480	6,76	31	CO_3^{-2}
1080	9,24	75	SiO_4^{-4}
940	10,64	32	UO_2^{+2}
800	12,45	32	SiO_4^{-4}

A banda de freqüência 3700-3400 cm^{-1} mostra que existe água de absorção e possìvelmente o agrupamento OH^{-1}, devido ao caráter assimétrico do pico correspondente, mais abrupto na região de maior freqüência. Tal pico talvez represente a soma dos picos da água e de OH, êste em geral muito abrupto e nítido na parte de maior freqüência. A banda de 1620 cm^{-1}, também característica da água, livre das vibrações de OH, se mostra mais simétrica.

Os ions CO_3^{-2} podem estar presentes em forma de carbonato de uranilo coloidal, em estado de adsorção, fato já aventado por Heinrich (1958). O pico de 930 cm^{-1}, correspondente ao agrupamento UO_2^{+2}, possui absorção negligível, em conseqüência da pequena porcentagem gravimétrica do urânio na opala. Esta corresponde a uma porcentagem volumétrica ainda menor, como conseqüência da elevada massa atômica do urânio.

O agrupamento tetraédrico SiO_4^{-4} se manifesta no espectro estudado por apenas duas de suas quatro vibrações características: 1050, 800, 625 e 500 cm^{-1}. As duas últimas não são registradas no espectrofotômetro utilizado.

O espectro infravermelho da opala, muito semelhante aos espectros da cristobalita (alfa ou beta) e ao do quartzo, de certa maneira falam a favor de estrutura similar, pelo menos em relação aos tetraedros de SiO_4. Segundo Milkey (1960), haveria porções com certo arranjo periódico dentro da estrutura da opala.

Comportamento térmico

A opala uranífera de Perus, em qualquer de suas quatro variedades, aquecida até 300° C, durante períodos variáveis de 1 a 5 h, não perde fluorescência sob ação de UV. Porém, quando ainda quente, a fluorescência possui côr verde pálido, que vai se reabilitando à medida que o mineral se resfria, mostrando que a reação fluorescente diminui sob efeito da temperatcra.

Os diagramas de raios-X e os espectros infravermelhos da opala aquecida não mostram sinais notáveis de alteração. No espectro infravermelho contudo nota-se uma diminuição de água, pela menor intensidade dos picos correspondentes em relação ao agrupamento SiO_4 (fig. 67).

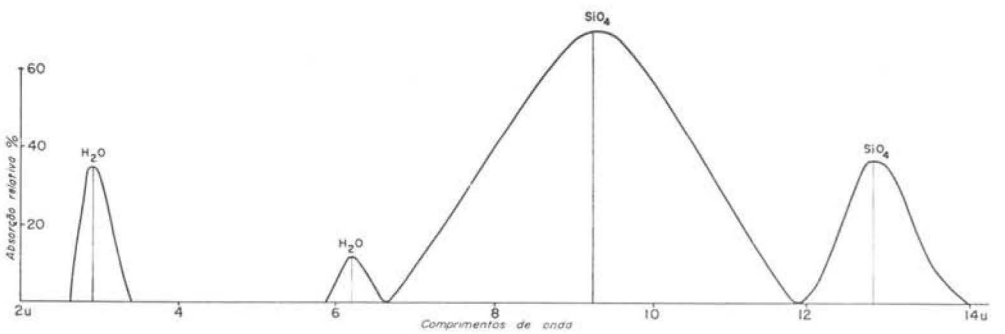


Figura 67 — Espectro infravermelho normalizado da opala uranífera aquecida a 300° C.

Em seguida, representamos em tabela o espectro infravermelho da opala aquecida a 300° C:

Freqüências (cm^{-1})	Comp. de onda (μ)	Absorção relativa (%)	Agrupamentos característicos
3448	2,90	35	H_2O, OH^{-1} ?
1612	6,20	12	H_2O
1085	9,20	70	SiO_4^{-4}
781	12,80	37	SiO_4^{-4}

A relação de intensidades é aqui $SiO_4/H_2O = 70/35 = 2$, contra $75/44 = 1,7$ na opala normal.

Ocorrência

Depois da autunita, a opala constitui o mineral uranífero mais abundante em Perus, onde é encontrada em fendas e cavidades dos pegmatitos, granitos turmaliníferos e mesmo dos xistos metamórficos encaixantes. Entretanto, aparentemente não está associada à autunita. E' provável que a opala tenha se originado de soluções diferentes daquelas que deram origem à autunita, talvez mais ácidas e que embora carregassem fosfatos em solução, foram incapazes de precipitá-los em virtude do pH ácido.

ORIGEM DOS MINERAIS URANÍFEROS

Pelas relações geológicas de campo, ou seja, ocorrência de minerais uraníferos em fendas, cavidades e diáclases dos pegmatitos e granitos turmaliníferos, parece muito provável que os minerais de urânio tenham se originado por um processo de alteração dos constituintes primários de tais rochas. A fim de se estabelecer uma correlação geoquímica, é necessário antes conhecer pormenorizadamente os constituintes primários dos pegmatitos e granitos turmaliníferos.

Por conseguinte, antes de entrarmos na discussão da gênese pròpriamente dita dos minerais uraníferos, serão descritos os seguintes minerais: albita, microclínio, turmalinas, lepidolita, quartzo e apatita, além de alguns outros minerais primários e secundários de importância subordinada.

MINERAIS NÃO URANÍFEROS DOS PEGMATITOS E GRANITOS TURMALINÍFEROS

ALBITA

Ocorrência

A albita ocorre em cristais de vários centímetros no pegmatito, e com granulação inferior, de alguns milímetros, no granito turmalinífero. A albita é macroscòpicamente branca leitosa ou azulada, sendo esta última variedade fàcilmente distinta do microclínio à vista desarmada pela côr, pois o microclínio é invariàvelmente branco. A tonalidade azul é fornecida por inclusões microscópicas de cristais aciculares de apatita, fato êsse já comprovado por Franco (1958).

Existem provàvelmente duas gerações de albita em Perus. Uma primeira geração existente no granito Pirituba e granitos turmaliníferos, é a albita branca, que ao microscópio se mostra intensamente sericitizada. Êste processo de sericitização indica influência de soluções pos-graníticas. A segunda geração é representada pela albita azulada, que se mostra fresca sem sinais de alteração.

A albita azulada está em geral associada ao quartzo, às turmalinas, à lepidolita e à autunita. Com o quartzo, a albita forma concrescimentos mirmequíticos. Nas turmalinas, a albita substitui êstes minerais nos bordos e fraturas transversais (fig. 68). A lepidolita se apresenta em geral como inclusões diminutas nos cristais de albita, transformando êste mineral em variedade arroxeada. A autunita se localiza em geral como inclusões orientadas nas fraturas e clivagens da albita.

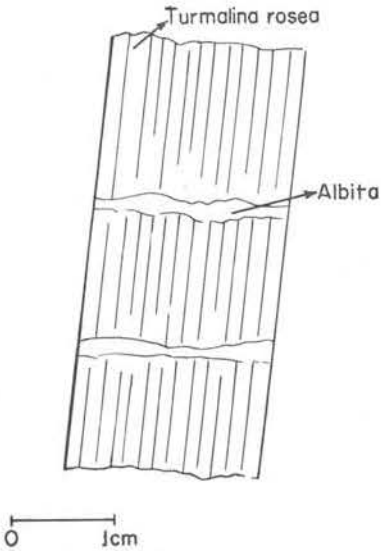


Figura 68 — Turmalina rósea do pegmatito, fraturada e preenchida por agregados de albita, de geração posterior.

Os agregados de albita exibem em geral textura ofitóide(fig. 69), semelhante à textura ofítica que se observa em diabásios, apresentado "mutual boundaries"entre os diversos cristais e denotando formação simultânea dos cristais.

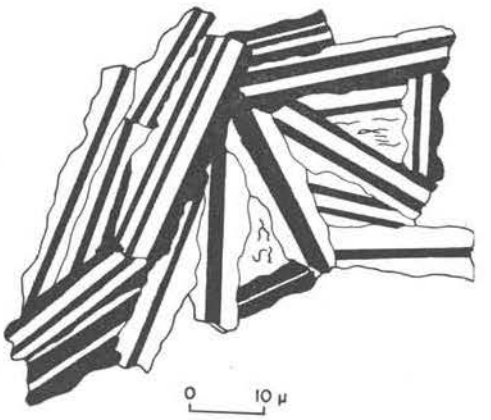


Figura 69 — Agregado de cristais de albita azulada, com textura ofitóide, visto ao microscópio polarizado entre N+.

Propriedades físicas e ópticas

A albita azulada é ligeiramente radioativa, o que foi comprovado por medições cintilométricas e autoradiografia gama. Os filmes revelaram intensidade muito débil, após 22 dias de exposição. A intensidade obtida pode ser considerada igual a 1, quando comparada ao filme de autunita de intensidade 100, em dois dias de exposição. Nessas condições, a albita poderia ser considerada 1000 vêzes menos radioativa do que a autunita.

Esta radioatividade pode ser atribuída às inclusões microscópicas de apatita. A albita triturada abaixo de 200 "mesh" e lavada com HCl diluído 1:5 durante 24 h, não indica sinais de radioatividade, seja ao cintilômetro, seja por autorradiografia, uma vez que o ácido clorídrico fàcilmente dissolve a apatita.

A albita azulada exibe fraca fluorescência rosada ao UV, ondas curtas. Esta reação fluorescente é muito débil e pode passar despercebida à primeira observação. Para se distinguir com maior facilidade o efeito fluorescente é necessário que a amostra seja bem triturada (200 mesh) e colocada sôbre papel branco. Nessas condições a fluorescência se contrasta nìtidamente da luz violeta que se reflete sôbre papel. A reação fluorescente se torna mais evidente depois de uma exposição de alguns minutos (2 a 5) sob UV, tempo talvez necessário para completa excitação do mineral.

A fluorescência é causada pelas inclusões de apatita, uma vez que o fenômeno não é constatado na variedade branca da albita.

As determinações ópticas da albita azulada revelaram as seguintes constantes:

$$X = \alpha = 1{,}536$$
$$Y = \beta = 1{,}540$$
$$Z = \gamma = 1{,}544$$
$$2V = \sim 90^{0}$$
Biaxial (+)

Estas constantes correspondem à composição An 15, que coloca o mineral na classificação albita-oligoclásio,

Diagramas de pó

A albita foi ainda determinada por difração de raios X, pelo método do pó, estando os espaçamentos correspondentes relacionados na tabela 18.

TABELA 18

ALBITA

Diagramas de Pó

	Perus Câmara 114,59mm Cu K_α = 1,5418A		Virginia, USA ASTM	
hkl	d(A)	I	d(A)	I
001	6,39	2	6,39	20
$11\bar{1}$	5,97	0,5	5,94	1
$\bar{1}11$	5,64	0,5	5,59	1
$20\bar{1}$	4,03	4	4,030	15
$\bar{1}\bar{1}1$	3,864	1	3,857	7
111	3,782	3	3,780	25
130	3,675	3	3,684	20
$1\bar{3}0$	—	—	3,663	15
112	3,510	1	3,501	10
221	—	—	3,484	1
$11\bar{2}$	3,345	2	3,375	7
002	3,195	10	3,196	100
$2\bar{2}0$	3,073	0,5	3,151	9
$1\bar{3}1$	2,966	2	2,964	9
$02\bar{2}$	2,920	2	2,933	15
131	2,866	1	2,866	7
$13\bar{2}$	—	—	2,843	1
022	2,769	0,5	2,787	1
$\bar{1}32$	2,635	1	2,639	5
$24\bar{1}$	2,575	1	2,563	7
$31\bar{2}$	—	—	2,538	1
$\bar{1}\bar{1}2$	—	—	2,511	1
$\bar{2}\bar{2}1$	—	—	2,496	5
221	2,45	0,5	2,46	3
$\bar{2}41$	—	—	2,443	3
$15\bar{1}$	—	—	2,431	1
310	2,396	0,5	2,405	1
$33\bar{1}$	2,323	1	2,320	3
$\bar{1}13$	2,287	0,5	2,278	1
042	2,187	1	2,189	3
060	2,127	1	2,125	7
151	—	—	2,119	5
$2\bar{4}1$	2,083	0,5	2,076	1
241	2,029	0,5	2,035	1
061	1,979	0,5	1,980	3
$42\bar{1}$	1,935	0,5	1,927	1
222	1,890	1	1,889	7

A triclinicidade da albita de Perus é igual a 0,100, correspondente à variedade de baixa temperatura, perfeitamente ordenada.

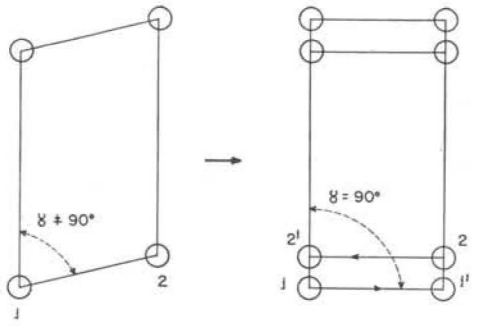


Figura 70 — Triclinicidade nos feldspatos. A figura à esquerda indica ordem (sistema triclínico) e a direita desordem (sistema monoclínico).

Triclinicidade da albita azulada

$$\Delta\ d = d\ (131) - d\ (1\bar{3}1) = 2{,}966 - 2{,}866 = 0{,}100 \text{ (Perus)}$$

$$\Delta\ d = d\ (131) - d\ (1\bar{3}1) = 2{,}964 - 2{,}866 = 0{,}098 \text{ (Amélia, ASTM)}$$

A triclinicidade elevada (Goldschmidt e Laves, 1954) (Deer et al., 1962) indica ordem cristalina perfeita, enquanto triclinicidade baixa revela estado de desordem, ou em outras palavras maior aproximação à simetria monoclínica (fig. 70). No estado desordenado, os átomos 1 e 2, por exemplo, em vibração de grande amplitude, ocupam simultâneamente as posições 1' e 2', transformando a cruz triclínica, com $\gamma \neq 90^c$, em cruz monoclínica com $\gamma = 90^o$. No estado desordenado a triclinicidade se torna igual a 0.

O conceito de triclinicidade ou também obliquidade, segundo outros autores (Deer et al., 1962) indica desvio dos eixos cristalográficos em relação à cruz monoclínica. Nessas condições, qualquer diferença de espaçamento que seja função de γ^* seria suficiente para expressar a triclinicidade. Por conseguinte, poderíamos expressar a triclinicidade pela expressão seguinte:

$$\Delta\ Q = Q_{hkl} - Q_{\bar{h}kl}$$

que por substituição de Q_{hkl} e $Q_{\bar{h}kl}$ (Azaroff e Buerger, 1958), se transforma:

$$\Delta\ Q = 4\,kb^*\ (ha^* \cos \gamma^* + 1c^* \cos \alpha^*)$$

por onde se vê que para Δ Q ser mínimo e conseqüentemente △ d máximo, é necessário que os valores *h, k, l,* sejam os menores possíveis, *h* e *k* diferentes de zero. As reflexões de ideais seriam por conseguinte (110) e (110). Contudo as raias (131) e (131), pelo menos para os feldspatos, são mais definidas para expressar o valor da triclinicidade, como demonstravam Goldschmidt e Laves (1954). Todavia, Mackenzie (1952, 1954) adotou, com igual êxito, as raias (130) e (130).

A rigor, as diferenças △ Q, △ θ ou △ 2 θ poderiam definir igualmente a triclinicidade. Entretanto, como os autores têm adotado △ d, é sempre conveniente manter a convenção.

Composição química

As análises espectrográficas ópticas da albita de Perus (isenta de apatita), indicaram a presença de Si, Al, e Na, como elementos maiores e Ca, Mg, Ti e V, como menores.

O cálcio comprovado também pelas determinações ópticas, está provàvelmente substituindo o sódio, na estrutura. O mesmo pode ocorrer com Mg e Ti, apesar de maiores diferenças nos raios iônicos. Entretanto, pequenas quantidades de tais elementos talvez possam ser toleradas por uma estrutura cristalina mais complexa como a albita. O vanádio provàvelmente substitui o silício.

A análise por ativação revelou a presença de 4 a 5,6 ppm em urânio metálico.

MICROCLÍNIO

Ocorrência

O microclínio de Perus está presente nos pegmatitos, nos granitos turmalinífero e no granito Pirituba. Não apresenta, via de regra, ao microscópio, geminação polissintética, que caracteriza a albita, mas pode exibir outras geminações caracterís icas (lei do periclínio, etc.). O microclínio se associa em geral ao quartzo, formando concrescimentos pegmatíticos.

Macroscòpicamente o microclínio é branco leitoso e está isento de inclusões de apatita. Encontra-se com freqüência alterado em sericita, principalmente na porção central dos cristais idiomorfos. O microclínio, como feldspato potássico, constitui a fonte primária para a formação dos depósitos de caulim, que se encontram na região.

A porcentagem de microclínio em Perus (pegmatitos e granitos turmalinífero) é de aproximadamente 28%, porcentagem mais ou menos equivalente a da albita, de acôrdo com as determinações de Hasui (1963).

O microclínio constitui uma das fases do feldspato potássico que indica baixa temperatura de formação. As demais fases, sanidino e ortoclásio, indicam respectivamente temperaturas altas e intermediárias.

Propriedades físicas e ópticas

O microclínio de Perus apresenta fluorescência negativa ao UV e aos RX.

As determinações autoradiográficas, em exposição de 30 dias, indicaram para o microclínio fraca intensidade radioativa devido à presença de raios gama. Esta radioatividade deve ser atribuída ao isótopo radioativo do potássio, uma vez que a porcentagem de urânio no mineral é muito pequena (Ver Composição química). Fenômeno idêntico é observado na lepidolita, também mineral potássico.

As medições cintilométricas foram entretanto negativas, o que se deve ao caráter extremamente débil das radiações.

O microclínio, ao microscópio, é incolor, e quando observado em grânulos pelo método de imersão, apresenta inúmeras inclusões aparentemente de côr preta, mas que são provàvelmente de sericita, como observado em secções delgadas. Em seguida, estão resumidas as constantes ópticas do microclínio de Perus:

X = α	= 1,520
Y = β	= 1,524
Z = γ	= 1,527
Birr.	0,007
Biaxial	(—)
2 V calc.	= 82°
X/001	= 12°

As clivagens (001) e (010) são perfeitas.

Diagrama de pó

O diagrama de pó do microclínio de Perus se encontra na tabela 19, em comparação com outros dados fornecidos pelo fichário ASTM.

A triclinicidade △ d foi calculada pela fórmula de Goldschmidt e Laves (1954):

$$\triangle d = 12{,}5\ [d\ (131) - d\ (1\bar{3}1)\ ] = 0{,}98$$

que indica valor elevado, correspondente a estado quase ordenado. A triclinicidade máxima, igual a 1, foi verificada por Goldschmidt e Laves (1954) no microclínio de Orijarvi, Finlândia. A desordem completa se verifica quando △ d = 0, e neste caso o mineral passa a monoclínico.

TABELA 19

MICROCLÍNIO

	Diagramas de Pó Perus		ASTM	
hkl	d (A) obs.	I/I_0	d (A) obs.	I/I_0
$20\bar{1}$	4,23	3	4,25	40
111	4,00	0,5	4,05	13
130, 200	3,84	1	3,84	13
$1\bar{3}0$	3,69	1	3,69	13
$11\bar{2}$, $\bar{2}\bar{2}1$	3,49	2	3,50	13
220	3,37	2	3,38	13
$2\bar{2}0$, 002	3,25	10	3,26	100
131	3,0354	1	3,04	5
$1\bar{3}1$	2,9568	1	2,96	13
022	2,90	1	2,89	5
$13\bar{2}$	2,77	0,5	2,77	8
$31\bar{2}$	2,63	1	2,61	13
310	2,53	0,5	2,53	10
$\bar{2}40$	2,44	0,5	2,43	10
$\bar{3}31$	2,33	0,5	2,32	5
241, 060	2,16	4	2,16	25
—	2,12	0,5	2,11	8
—	—	—	2,04	2
—	1,99	0,5	1,99	13
—	1,93	0,5	1,92	10
—	1,86	0,5	1,86	10
—	1,80	3	1,80	25
—	1,74	0,5	1,74	5
—	1,65	0,5	1,65	2
—	1,51	0,5	1,51	10
—	1,46	0,5	1,46	10
—	1,43	0,5	1,43	10
—	1,29	0,5	1,29	2
—	1,26	0,5	1,26	10
—	—	—	1,20	2
—	—	—	1,14	5
—	—	—	1,08	2

Composição química

A análise espectrográfica óptica do microclínio de Perus indicou a presença dos seguintes elementos: Si, Al, como elementos maiores, Ca e Na, como menores, e V, Ti, e Mg, como traços.

O potássio, embora presente, não foi constatado pela análise espectrográfica, pois sòmente pode ser detectado pelo espectrômetro de chama ou outro método equivalente.

Ca e Na podem estar substituindo o potássio na rêde cristalina, muito embora haja certa diferença nos raios iônicos. A substituição é sempre possível em casos de estrutura complexa, e quando as porcentagens de substituição são pequenas. Segundo Winchell e Winchell (1951), o microclínio pode conter até 20% de $NaAlSi_3O_8$, sob forma de solução sólida, bem como certa quantidade de $CaAl_2Si_2O_8$ (molécula da anortita).

A análise por ativação revelou a presença de 4,5 a 5,0 pmm de urânio metalico, quantidade aproximadamente igual àquela encontrada na albita.

TURMALINAS

Ocorrência

Em Perus ocorrem três variedades principais de turmalina, classificadas pela côr: preta, rósea e verde. A turmalina rósea pode adquirir tonalidade ligeiramente pardacenta.

A turmalina preta constitui a variedade mais freqüente, sendo encontrada principalmente nos granitos turmaliníferos. As demais variedades aparecem de preferência nos diques pegmatiticos.

A classificação entre essas diversas variedades é todavia puramente formal uma vez que um mesmo cristal pode apresentar colorações diversas ao longo do eixo E_3 ou em zonas concêntricas

(fig. 71). Observa-se, com relativa freqüência, 3 côres no mesmo cristal no sentido do comprimento (turmalina multicolor), como também 2 ou 3 zonas concêntricas de côres diferentes.

As dimensões dos cristais de turmalina são variáveis, desde alguns milimetros até dezenas de centímetros. Observamos exemplares de turmalina preta com 1 m de comprimento x 10 cm de largura, incluídos nos corpos pegmatíticos. Os cristais das outras variedades são contudo menores, assim como a turmalina dos granitos turmalinífe ros.

Vários cristais de turmalina são curvados e contorcidos, indicando processo de movimentação após a deposição. Os mesmos cristais podem ainda estar fraturados no sentido transversal, onde estão preenchidos por quartzo de geração posterior (fig. 72).

As diversas variedades de turmalina em conjunto ocorrem nos granitos turmalinífe ros de Perus, na proporção de aproximada dt 4%.

Segundo Hasui (1963), existem em Perus duas gerações de turmalina. 1 uma primária, representada por cristais idiomorfos menores do que 0,2mm, sem fraturas e sem zoneamento; 2. outra secundária, representada por cristais não necessàriamente idiomorfos e de dimensões maiores do que 5 mm, com muitas fraturas e preenchimentos. De acôrdo com o mesmo autor, a turmalina secundária teria se formado à custa da transformação de outros minerais, geralmente feldspatos, pela ação de soluções boríferas provenientes de profundidade.

Entretanto, pelas observações feitas em Perus, somos levados a crer que, se de fato houve duas gerações de turmalinas, a geração anterior deve ter sido aquela representada por cristais fraturados e a geração mais jovem por cristais perfeitos. O fraturamento sempre indica processo de movimentação e ajustamento das rochas, não sofrido por minerais que se depositam em último lugar.

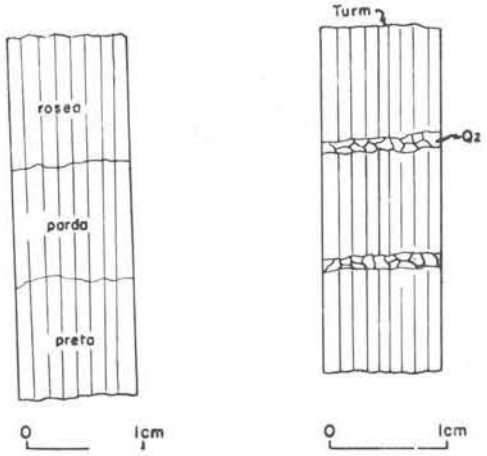


Figura 71 — Cristal de turmalina multicolor de Perus, mostrando a passagem gradual de rósea a preta de um extremo a outro do mesmo cristal.

Figura 72 — Quartzo ,de geração posterior, preenchendo fraturas transversais da turmalina preta.

Propriedades físicas e ópticas

As turmalinas não são radioativas, não revelando reações ao cintilômetro ou cintilômetro ou impressionando chapas de autoradiografia gama. As reações fluorescentes são igualmente negativas, ao UV ou RX.

As constantes ópticas das turmalinas de Perus variam de acôrdo com a coloração, conforme tabela seguinte:

Constantes Ópticas
Turmalinas de Perus

	X = ε	Z = ω	Birr
Turmalina preta			
Hasui (1963)	1,619	1,642	0,023
Presente estudo	1,637	1,659	0,022
Turmalina rósea			
Hasui (1963)	1,617	1,639	0,022
Presente estudo	1,618	1,635	0,017
Turmalina verde			
Hasui (1963)	1,632	1,657	0,025
Presente estudo	1,630	1,650	0,020

Pelos índices acima e seguindo os gráficos de Winchell e Winchell (1951), a turmalina preta corresponde à schorlita (schorlita 60% — elbaita 40%), a turmalina rósea a uma elbaita quase pura, e a turmalina verde a uma mistura na proporção de elbaita 60% / schorlita 40%.

Os índices de refração indicam que as diversas variedades de turmalina em

Perus parecem constituir têrmos de uma série contínua, que vai desde elbaita (turmalina rósea) até schorlita (turmalina preta). A turmalina verde representa têrmo intermediário entre as duas primeiras variedades. Esta continuidade de composição química explica a formação de cristais zonados e as turmalinas multicolores.

Diagramas de pó

Epprecht (1953) determinou com precisão os parâmetros unitários dos diversos tipos de turmalina, (elbaita, schorlita e dravita), tendo demonstrado a existência de 2 séries: Elb-Sch e Sch-Dra. Os parâmetros das turmalinas são:

	a_0 (A)	c_0 (A)
Elb	15,842	7,009
Sch	16,032	7,149
Dra	15,942	7,224

Entretanto, o cálculo dos parâmetros é sempre laborioso,mesmo com auxílio de computadores eletrônicos, pois de qualquer maneira, embora o trabalho de cálculo seja muito reduzido, existe sempre a necessidade de se coligir maior número de dados, para aumentar a precisão.

Por esta razão, adotamos no presente trabalho, critério semelhante àquela que vem sendo adotado para os feldspatos, onde são utilizadas as diferenças $\Delta\ 2\theta$, em relação as raias de um padrão interno de quartzo.

Para as turmalinas escolhemos as reflexões 220, 012, 122 e 051, mais intensas e mais próximas à reflexão Qz ($10\bar{1}1$), a qual serviria de referência para a determinação das diferenças $\triangle\ 2\theta$ (hkl).

Com os dados de Epprecht (1953) foi preparado a seguinte tabela para as 3 turmalinas típicas, chamando:

$\triangle\ 2\theta$ (hkl) = 2θ Qz ($10\bar{1}1$) — 2θ Turm (hkl)

TABELA 21

$\triangle\ 2\theta$ (hkl) (em graus)

hkl	Elb	Sch	Dra
220	+ 4,22	+ 4,46	+ 4,36
012	+ 0,44	+ 0,94	+ 1,20
122	— 4,10	— 3,56	— 3,41
051	— 8,42	— 7,96	— 8,09

TABELA 20

TURMALINAS DE PERUS

Diagramas de Pó

	Turmalina preta		Turmalina rósea		Turmalina verde	
hkl	d(A) obs.	I/I_0	d(A) obs.	I/I_0	d(A) obs.	I/I_0
101	6,37	9	6,30	5	6,34	6
021	4,97	3	—	—	4,95	4
211	4,22	9	5,18	9	4,20	9
220	3,99	9	3,93	10	3,97	9
012	3,47	9	3,44	10	3,45	10
131	3,35	8	3,36	6	3,34	8
?	3,02	0,5	3,09	2	3,02	1
122	2,96	10	2,93	10	2,94	10
321	2,90	0,5	2,88	0,5	—	—
051	2,58	10	2,56	10	2,57	10
003	2,38	4	2,36	7	2,38	5
511	2,35	4	2,32	5	2,34	5
502	2,19	3	2,18	2	2,19	2
431	2,17	2	2,15	2	2,17	2
303	2,12	3	2,10	?	2,12	2
152	2,04	9	2,04	8	2,04	8
342	1,922	5	1,903	7	1,914	5
413	1,875	2	—	—	1,875	2
621	1,855	2	1,855	1	1,852	2
333	1,781	1	1,764	3	1,770	2
024	1,738	0,5	—	—	1,726	0,5
262	1,693	0,5	1,719	0,5	—	—
603	1,661	5	—	—	1,657	5
271	1,643	1	1,647	1	1,641	1
550	1,597	3	1,583	3	1,595	3
900	1,548	0,5	1,544	0,5	1,542	0,5
054	1,500	4	1,520	2	1,500	4
244	1,475	0,5	1,465	0,5	1,471	0,5
514	1,453	5	1,442	5	1,451	5
015	1,436	0,5	1,425	0,5	—	—
205	1,407	2	1,412	3	—	—
—	1,358	0,5	—	—	1,358	0,5
—	1,345	0,5	1,347	1	1,341	0,5
—	1,318	0,5	1,316	1	—	—
—	1,272	3	1,262	3	—	—
—	1,154	0,5	1,146	0,5	1,156	1
—	1,025	0,5	1,021	0,5	1,023	0,5

A turmalina preta de Perus, cujos "d"s constam da tabela 20, apresenta os seguintes valores para $\triangle\ 2\theta$ (hkl):

hkl	$\triangle\ 2\theta$ (hkl)
220	+ 4,45
012	+ 1,00
122	— 3,60
051	— 8,10

Os dados acima comparados com a tabela 21 classificam a turmalina preta de Perus como schorlita quase pura, com pequena porcentagem de elbaita, o que foi confirmado pelas determinações ópticas e análises espectrográficas.

A turmalina rósea já apresenta valores mais próximos de elbaita:

hkl	△ 2θ (hkl)
220	+ 4,20
012	+ 0,85
122	— 3,85
051	— 8,35

dados êsses que confirmam também as determinações ópticas anteriores.

A turmalina verde apresenta os seguintes valores:

hkl	△ 2θ (hkl)
220	+ 4,31
012	+ 0,86
122	— 3,69
051	— 8,19

indicando têrmo intermediário entre elbaita e schorlita, também de acôrdo com as constantes ópticas.

Composição química

As análises espectrográficas ópticas das turmalinas indicaram a presença dos seguintes elementos:

	Elementos maiores	Elementos menores	Traços
Turmalina preta	Si, Al, Ca, Na, Mg, Fe, Ti,	B, Mn, V	Ni
Turmalina rósea	Si, Al, B	Na	Ca, Fe, Mg, Ti, Ga
Turmalina verde	Si, Al, B	Na, Mg, Mn	Ca, Fe, Ti, Ga

Com base nos dados acima, podemos estabelecer as seguintes fórmulas químicas para as turmalinas de Perus:

Turmalina preta

$$(Ca, Na)\ (Fe, Mg, Mn)_3\ (Al, Ti)_6\ (BO_3)_3\ (OH)_4\ (Si, V)_6\ O_{18}$$

Turmalina rósea

$$(Na, Ca)\ (Mg, Mn, Fe)_3\ (Al, Ti, Ga)_6\ (BO_3)_3\ (OH)_4\ Si_6O_{18}$$

Turmalina verde

$$(Na, Ca)\ (Fe, Mg)_3\ (Al, Ti, Ga)_6\ (BO_3)_3\ (OH)_4\ Si_6\ O_{18}$$

A côr rósea pode ser atribuída à presença do Mn, a côr verde a Fe e Mg, e a côr preta a um excesso dos mesmos Fe e Mg.

As análises de ativação, executadas para detecção do urânio, revelaram as seguintes porcentagens dêsse metal:

	U ppm
Turmalina preta	0,66 — 0,85
Turmalina rósea	1,10 — 1,40
Turmalina verde	3,08 — 3,26

quantidades essas ainda menores do que aquelas observadas nos feldspatos.

LEPIDOLITA

Ocorrência

A lepidolita de Perus se apresenta em placas de contôrno irregular, deformadase concrescidas, em agregados tridimensionais aparentemente radiados.

As dimensões oscilam desde microscópicas até alguns centímetros de diâmetro. As côres são variáveis: roxo-claro quase incolor, branco-amarelado, verde e azul celeste escuro. A côr mais freqüente é porém o roxo.

O mineral ocorre principalmente nos pegmatitos em associação com albita, turmalina rósea e quartzo. A lepidolita parece se derivar por alteração, provàvelmente hidrotermal, da turmalina rósea. São freqüentes as placas de lepidolita em tôrno dos cristais de turmalina, cujos núcleos inalterados se encontram rodeados por agregados de lepidolita. A turmalina porém conserva, por pseudomorfose, a sua forma primitiva.

Propriedades físicas e ópticas

A lepidolita de Perus apresenta fluorescência alaranjada a rósea sob ação de UV,ondas curtas, semelhante à fluorescência observada na apatita. Aos RX (radiação de cobre), a fluorescência é bem mais pronunciada, adquirindo tonalidade de vinho. E' provável que esta fluorescência seja causada pela presença de terras raras, como na apatita.

Entretanto, são as lepidolitas em vias de alteração aquelas que exibem fluorescência mais acentuada. O mineral violáceo, fresco, sem sinais evidentes de alteração, é via de regra, de fluorescência muito débil.

Tipo	Sistema	Estrutura
1 M	monoclínico	1 camada
2 M_1	monoclínico	2 camadas
2 M_2	monoclínico	2 camadas
2 O	rômbico	2 camadas
3 T	trigonal	3 camadas
6 H	hexagonal	6 camadas

Os quatro polimorfos 1M, $2M_1$, $2M_2$ e 3T são bem conhecidos desde o trabalho clássico de Hendricks e Jefferson (1939). Mais recentemente Christie (1961) descreveu a variedade 2O na lepidolita. A fase 6H entretanto continua sendo conhecida sòmente no domínio teórico, como uma possibilidade estrutural nas micas.

A diferença principal entre $2M_1$, e $2M_2$ reside principalmente na orientação e no valor de beta. A variedade 3M, normalmente citada na literatura mais antiga, é segundo Smith e Yoder (1956) idêntica a 3T e segundo investigações mais recentes de Christie (1961), constitui aparentemente uma mistura de 1M e 2O.

A lepidolita é ligeiramente radioativa, como foi comprovado por autoradiografia gama. Em exposição prolongadas de 30 dias, o enegrecimento do filme corresponde a uma exposição padrão de autunita de 15', sendo sua radioatividade aproximadamene equivalente à do microclínio.

Esta radioatividade aparentemente é provocada, como no microclínio, por isótopos radioativos do potássio, pois a mesma radioatividade foi também observada em exemplares de lepidolita de outras procedências.

Os índices de refração da lepidolita de Perus são muitos baixos, inferiores mesmo aos citados na literatura (Winchell e Winchell, 1951, Deer et al, 1962):

$$X = a = 1{,}515 - 1{,}520$$
$$Y = \beta = 1{,}545$$
$$Y = \gamma = 1{,}549$$
$$2V \text{ med} = 40 - 45^{o}$$

Diagramas de pó

As micas podem ocorrer em 6 variedades polimórficas, as quais são diferentes sob o ponto de vista estrutural (Axelrod e Grimaldi, 1949):

a_0(A)	b_0(A)	c_0(A)	Beta	G. esp.
5,3	9,2	10	100°	C2/m
5,3	9,2	20	95°	C2/c
5,3	9,2	20	98°	C2/c
5,3	9,2	20	90°	Ccm2
5,3		30		$P3_112$
5,3		60		$P6_122$

A lepidolita pode ocorrer nas variedades 1M, $2M_2$ e 3T e mais raramente como 2O. A fase 2O se encontra normalmente associada a 1M, possìvelmente no mesmo cristal.

As diversas fases são diagnosticadas por difração de raios-X, mesmo pelo método do pó, muito embora as fases isoladas sejam extremamente raras, pois estão freqüente e mùtuamente associadas. Òpticamente, apenas são identificadas as fases 3T e 6H por serem uniaxiais.

A lepidolita de Perus apresenta as fases 1M, $2M_2$, 3T e 3M. Esta última fase pode representar uma mistura de 1M e 2O.

A tabela 22 fornece as raias do diagrama de pó da lepidolita de Perus, comparadas com os padrões dos diversos polimorfos citados.

TABELA 22

LEPIDOLITA

Diagramas de Pó

		1M		$2M_2$		3T		3M	
Perus		ASTM		ASTM		ASTM		ASTM	
d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I	d(A)	I
9,98	7	10,00	7	10,00	6	10,00	5	9,93	10
4,99	5	4,99	7,5	5,00	5	4,98	5	4,89	6
4,48	7	4,53	3,5	4,50	5	4,47	5	4,55	6
4,32	1	4,35	2	—	—	—	—	—	—
4,12	2	4,13	2	—	—	—	—	—	—
3,87	3	3,87	2	3,85	2	3,85	5	3,88	4
3,71	3	—	—	—	—	—	—	—	—
3,64	3	3,62	7,5	3,62	5	3,59	5	3,57	6
3,48	4	—	—	3,48	5	—	—	—	—
3,33	10	3,34	10	3,32	5	3,32	10	3,33	10
3,19	4	—	—	3,20	5	—	—	3,19	4
3,07	3	3,08	7,5	3,08	5	3,10	5	—	—
2,98	4	—	—	—	—	—	—	2,98	2
2,90	3	2,90	3,5	2,89	5	2,87	5	2,88	2
2,79	2	—	—	2,78	5	—	—	—	—
2,68	1	2,68	5	—	—	2,66	3	—	—
2,60	4	—	—	—	—	—	—	2,61	8
2,56	8	2,58	7,5	2,58	10	2,58	7,5	2,55	0,5
2,46	2	2,47	3,5	—	—	2,46	4	2,44	4
2,39	4	2,39	5	2,42	5	2,38	4	—	—
2,25	2	2,26	2	2,25	0,5	2,25	2	2,26	2
2,20	1	—	—	2,19	0,5	2,19	2	—	—
2,14	5	2,14	—	—	—	2,13	4	—	—
2,06	0,5	—	—	2,04	2	2,06	2	—	—
2,00	9	1,99	6	1,99	8	1,99	5	1,99	6
1,97	0,5	1,96	0,5	—	—	1,96	0,5	—	—
1,88	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
1,82	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—
1,74	1	1,75	3,5	—	—	1,73	3	—	—
1,70	0,5	—	—	—	—	—	—	1,71	2
1,67	3	—	—	1,68	0,5	—	—	1,67	4
1,65	3	1,65	5	—	—	1,65	4	—	—
1,63	0,5	—	—	1,64	0,5	1,64	4	1,63	2
1,60	1	—	—	—	—	1,61	3	1,60	2
1,56	1	—	—	1,57	0,5	1,55	3	1,55	0,5
1,54	0,5	1,54	0,5	—	—	—	—	—	—
1,52	7	1,51	5	1,51	5	1,51	4	1,51	4
1,46	0,5	—	—	—	—	1,46	0,5	—	—
1,43	1	1,42	0,5	—	—	1,41	0,5	1,42	0,5
1,40	0,5	—	—	1,39	0,5	—	—	—	—

Composição química

A lepidolita é uma mica potássica com fórmula química K_2 (Li, Al)$_{5-6}$ (Si_{6-7} Al_{2-1}) O_{20} (OH, F)$_4$, que contém lítio em proporção variável, desde 3 a 6% de Li_2O (Levison, 1953, citado por Deer et al., 1962). Em Perus, entretanto, segundo A. Furia (Knecht, 1937), a lepidolita contém aproximadamente 11,6% de Li_2O, e segundo Cordani (comunicação verbal) contém, 8,5% de K (elemento).

As análises espectrográficas ópticas revelaram a presença de Si, Al e Li, como elementos maiores, Ca, Fe, Mg, Ti e V, como menores e Na e Mn. como traços.

Fe, Mg, e Mn devem estar substituindo isomòrficamente o agrupamento (Li, Al), Na e Ca substituem provàvelmente K, e V deve estar no lugar de Si, como ocorre em outros silicicatos. Segundo Deer et al., (1962) a côr violácea da lepidolita é causada não pelo teor de lítio, mas pela relação Mn^{+2}/ Fe^{+3}.

As análises de ativação indicaram a presença de urânio na proporção de 2,20 a 4,70 ppm.

QUARTZO

Ocorrência

Existe em Perus, quartzo de três origens diferentes: quartzo metamórfico, que se encontra como constituinte normal nos xistos metomórficos encaixantes, quartzo primário de origem magmática, que ocorre nos pegmatitos, granitos turmaliníferos e granito Pirituba, e finalmente, quartzo secundário que se encontra em fraturas, ao lado da opala uranífera.

O quartzo primário de origem magmática é variedade que mais interessa para a interpretação da gênese dos minerais uraníferos. Êste quartzo pode se apresentar em diversas colorações: incolor, enfumaçado e róseo, sendo bem mais raro, ocorrendo particularmente ao lado dos minerais uraníferos secundários, como halos mais escuros em tôr-

no dêstes minerais, tendo se alterado provàvelmente por bombardeamento radioativo. Os halos são de espessura fina, indicando pequena penetrabilidade das radiações emanadas dos minerais uraníferos, talvez partículas alfa. O quartzo róseo é muito raro, sendo sua côr provàvelmente causada pela presença de Ti ou Mn.

A porcentagem de quartzo primário é predominante sôbre os demais minerais dos pegmatitos e granitos turmalinífros, atingindo aproximadamente 40%. Os cristais são quase sempre informes, formando blocos e agregados dentro do corpo da rocha, ou se associam ao feldspato em concrescimento gráfico. Em geral, o quartzo forma vênulas, que atravessam o feldspato e as turmalinas pelas fraturas e clivagens.

O quartzo secundário ocorre em pequena proporção, em cristais incolores biterminados, muito bem formados, e deve ter se originado por precipitação de soluções carregadas de sílica, que percolaram as rochas ao longo das fraturas, ou ainda por cristalização da própria opala coloidal.

Propriedades físicas e ópticas

A fluorescência do quartzo é negativa ao UV oc aos RX, bem como a radioatividade, determinada por autoradiografia e cintilômetro.

Ao microscópio, o quartzo primário de origem magmática exibe extinção ondulante e pode se apresentar em grânulos arredondados, que indicam processo de substituição e seqüência final no processo de formação dos pegmatitos. Existe, contudo, embora mais raramente quartzo com contôrno serrilhado e contôrno poliédrico. Os grânulos de quartzo aparecem com inclusões puntiformes, não identificadas, provàvelmente. gazosas ou líqüidas.

Diagramas de pó

O quartzo é mineral de composição química constante, a qual se reflete da mesma maneira em suas propriedades físicas e estruturais. Nessas condições, o quartzo de Perus apresenta diagrama de pó muito semelhante aos padrões conhecidos da literatura (Frondel, (1962), representado na tabela 23. Entretanto, aparecem algumas reflexões débeis, causadas provàvelmente por pequena quantidade de cristobalita alfa de baixa temperatura: 4,05 A, 3,20 A, e 2,74 A.

TABELA 23

QUARTZO

Diagramas de Pó

$a_0 = 4{,}913$ A câmara 114,59mm
$c_0 = 5{,}405$ A $CuK_\alpha = 1{,}5418$ A

hkl	d(A) calc.	d(A) obs.	I/I_0
100	4,25	4,25	4
—	—	4,05	0,5 crist.?
101	3,34	3,35	10
—	—	3,20	0,5 crist.?
—	—	2,74	0,5 crist.?
110	2,46	2,46	1
102	2,28	2,28	1
111	2,24	2,24	1
200	2,13	2,14	1
201	1,980	1,982	1
112	1,818	1,819	2
003	1,802	—	—
202	1,672	1,670	0,5
103	1,659	—	—
210	1,608	—	—
211	1,541	1,542	2
113	1,453	1,454	0,5
300	1,418	1,418	0,5
212	1,382	—	—
203	1,375	1,377	1
301	1,372	—	—
104	1,288	1,288	0,5
302	1,256	1,257	0,5
220	1,228	1,229	0,5
213	1,200	1,200	0,5
114	1,184	1,182	0,5
310	1,180	—	—
311	1,153	1,153	0,5
204	1,141	—	—
222	1,118	—	—
303	1,114	—	—
312	1,081	1,082	0,5
400	1,064	1,064	0,5
105	1,048	1,046	0,5
401	1,044	—	—
214	1,035	1,034	0,5
223	1,015	1,016	0,5
402	0,990	0,989	0,5
115	0,989	0,989	0,5

313	0,987	0,989	0,5
304	0,978	0,975	0,5

Composição química

A análise espectográfica óptica indicou a presença de Si, como elemento maior, B, como elemento menor e Fe, Mg e Ti como traços.

A análise por ativação indicou a presença de urânio na proporção de 0,24 -0,97 ppm, a menor proporção de urânio registrada entre os minerais não uraníferos de Perus.

APATITA

Ocorrência

A apatita constitui objeto de estudo especial entre os minerais não uraníferos de Perus, pelo fato dêsse mineral se apresentar como uma das mais prováveis fontes de urânio, para a formação dos minerais uraníferos secundários.

Um dos fatos a favor desta hipótese é a presença de urânio em traços ou pequenas porcentagens em apatita de outras ocorrências, substituindo os ions de Ca^{+2} na estrutura cristalina (Altschuler et al., 1954, Tchensov, 1956, Clark et al., 1958 e Heinrich, 1958). Outro fato é a predominância da autunita entre os minerais uraníferos de Perus, para cuja formação se torna necessária a existência de um fosfato primário.

A apatita constitui mineral acessório, ocorrendo em Perus, nos pegmatitos, granitos turmaliníferos e granito Pirituba. A apatita se apresenta fresca sem sinais de alteração, não porque seja mineral muito resistente aos agentes meteóricos ou hidrotermais, mas muito ao contrário, dissolve-se fàcilmente em soluções ligeiramente ácidas, desaparecendo completamente em solução. Entretanto, como a apatita se encontra sob forma de inclusões, estas muitas vêzes se mantém naturalmente protegidas no seio dos minerais hospedeiros. Nessas condições, quando observada, a apatita não apresenta sinais de alteração.

Kazakov (1950) e Stelly et al., (1942), ambos citados por Leo (1960), verificaram experimentalmente que a apatita se dissolve fàcilmente em soluções ácidas meteóricas. No presente estudo verificamos que a apatita se dissolve fàcilmente em HCl diluído 1:5, a quente em poucos minutos e a frio, em 12 horas.

A apatita de Perus aparece sob forma de inclusões na albita (fig. 73), na turmalina rósea (fig. 74), na turmalina preta e no quartzo.

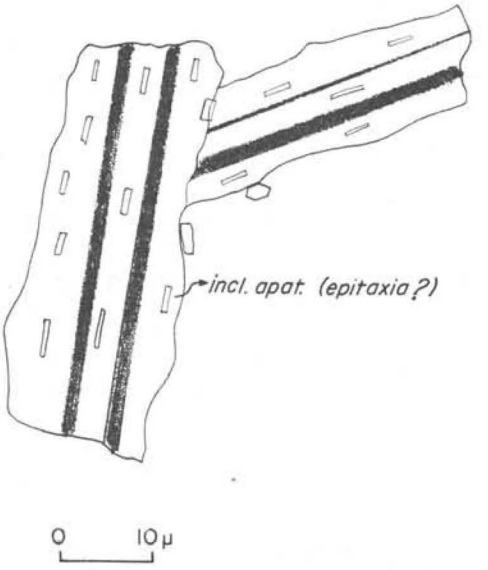


Figura 73 — Inclusões orientadas de apatita na albita. Há também cristais de apatita nos espaços intergranulares da albita.

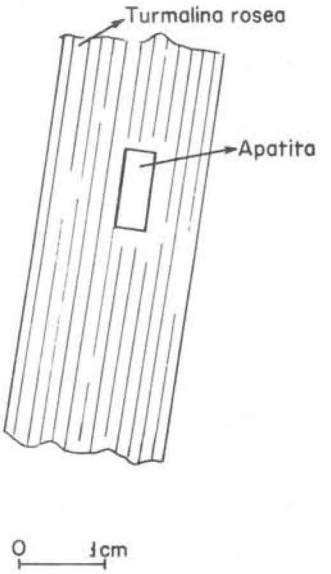


Figura 74 — Cristal de apatita incluída em turmalina rósea.

Na albita, a apatita é encontrada nos interstícios intergranulares e em inclusões orientadas, talvez topotáxicas, ao longo dos planos de geminação ou de contactos do plagioclásio.

A porcentagem de apatita em Perus é pequena. Segundo Hasui (1963) é da ordem de 0,1-0,2% nos granitos turmaliníferos, através de dados obtidos por análises modais.

A seqüência de deposição foi estabelecida graças à determinação das seqüências parciais entre apatita os quatro minerais aos quais a apatita mais freqüentemente se associa: albita, turmalina rósea, turmalina preta e quartzo. Estas seqüências parciais foram obtidas pelo estudo dos contactos diretos entre os diversos minerais.

A fig. 75 representa a seqüência apatita-turmalina preta, vendo-se a apatita em cristal idiomorfo sendo substituída por turmalina preta de geração posterior.

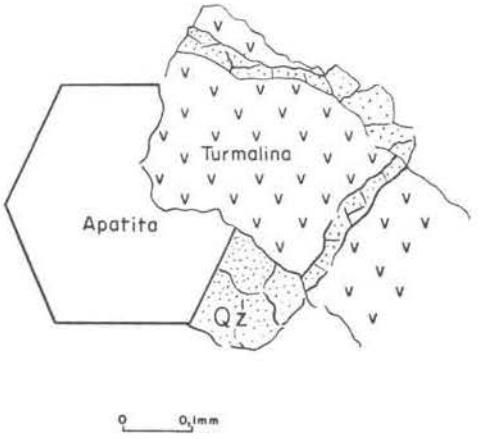


Figura 75 — Turmalina preta, de geração posterior, corroendo cristal de apatita.

A fig. 73 mostra a seqüência albita-apatita, muito embora êste último mineral esteja incluído no plagioclásio. Êste caso talvez possa ser considerado topotáxico.

Os cristais de apatita estão sendo preenchidos nas fraturas e clivagens pelo quartzo, mostrando que a seqüência é apatita-quartzo (fig. 33),

A seqüência apatita-turmalina rósea pode ser ilustrada pela fig. 74, onde o primeiro mineral, idiomorfo, ocorre como inclusão no segundo.

Resumindo, estas seqüências parciais conduzem ao seguinte esquema de seqüência geral:

albita

apatita

turmalina preta - turmalina rósea

quartzo

Propriedades físicas e ópticas

As dimensões dos cristais de apatita podem ser desde microscópicas, com alguns microns, até centímetros. O maior cristal observado apresentava as dimensões de 3 cm x 0,5 cm.

A apatita de Perus possui côr azul claro a verde azulado, chegando por vêzes a exibir verde carregado, quase esmeralda. As inclusões de apatita em albita fornecem a êste mineral côr azulada. E' possível que a côr da apatita seja devida à presença de traços de Mn, como revelado pela análise espectrográfica, e já mencionado na literatura por Palache et al., (1951).

Sob ação de UV, ondas curtas, a apatita exibe fluorescência rosada, que se acentua após uma exposição de aproximadamente 5 minutos. A reação imediata é débil, podendo passar despercebida, pelo que, é sempre aconselhável fazer uma observação mais demorada.

A fluorescência se deve provàvelmente à presença de Ce, revelada por análise espectrográfica, ou ainda possìvelmente por traços de Ra ou Th. Existe uma diferença apreciável entre a radioatividade medida e aquela esperada em conseqüência do teor de U. O excesso de radioatividade poderia ser causado por traços de Ra ou Th. Segundo Heinrich (1958), a apatita ígnea, que se forma nos últimos estágios do processo magmático, pode conter até 0,5% de Th, como revelado no material de Mineville, N.Y., USA.

Anomalias observadas nas análises por ativação do urânio, mostraram igualmente a provável presença de terras raras na apatita.

A fluorescência aos raios-X (radiação de cobre) revelou reação verde claro.

A radioatividade da apatita foi determinada por autoradiografia gama, em filmes de raios-X, durante exposições de 30 dias. O enegrecimento do filme de 30 dias corresponde a uma exposição de autunita de 1 hora, nas mesmas condições e com quantidades eqüivalentes de material. Isto eqüivale a dizer que a apatita é cêrca de 600 vêzes menos radioativa do que a autunita.

Os dados quantitativos da autoradiografia foram plenamente confirmados pelas medições centilométricas:

	radioatividade
apatita	0,0053 ± 0,0016 cont/min/mg
autunita	3 ± 0,30 cont/min/mg

A apatita de Perus apresenta, ao microscópio, ligeira biaxialidade anômalas, com $2V \sim 10^o$. As constantes ópticas, resumidas na tabela abaixo, classificam o mineral como fluo-apatita.

	Perus	Winchell e Winchell (1951)
Índices	$X = \varepsilon = 1{,}628$	1,629
	$Z = \omega = 1{,}632$	1,634
Birrefringência	0,004	0,005
Pleocroísmo	X = azul claro	—
	Z = incolor	—
Axialidade	Biaxial(—)	Uniaxial (—)
2V med	10°	—

Diagramas de pó

As raias do diagrama de pó da apatita de Perus estão relacionadas na tabela 24. Com base nos dados dêsse diagrama foram calculados os parâmetros unitários:

	a_0(A)	c_0(A)
Apatita Perus	9,35	6,88
Apatita sintética (ASTM)	9,424	6,888

Os valores dos parâmetros da apatita de Perus, confirmam a determinação óptica, classificando-a como fluo-apatita.

TABELA 24

APATITA

Diagramas de Pó

	Perus		ASTM sintética	
hkl	d(A)	I/I_0	d(A)	I/I_0 (I max = 100)
100	8,12	3	8,21	16
101	5,26	3	—	—
200	4,06	1	4,09	10
111	3,85	1	3,90	8
201	—	—	3,52	4
002	3,44	5	3,45	4
210	3,06	4	3,09	18
211	2,79	10	2,82	100
112	2,77	7	2,79	30
300	2,71	8	2,72	100
202	2,63	6	2,63	10
301	2,52	2	2,53	4
122	2,29	1	2,30	2
310	2,25	5	2,26	35
311	2,14	3	2,15	10
222	1,935	6	1,943	16
312	1,884	3	1,890	8
213	1,836	3	1,840	10
321	1,797	3	1,805	12
410	1,772	4	1,779	25
402	1,745	3	1,754	8
004	1,727	1	1,721	4
322	1,636	1	1,643	4

Composição química

A apatita de Perus é uma fluo-apatita, de acôrdo com as constantes ópticas e dimensões da cela elementar, muito embora o flúor não tenha sido revelado na análise espectrográfica.

Esta análise indicou a presença de Ca, Mn, P, como elementos maiores, e Ce, Ti, V, Si, B, Al e Fe, como traços. O urânio não foi constantado por êste tipo de análise, tendo sido verificado entretanto pelo método de Menlo.

Êste método utiliza análise pirognóstica muito sensível (até 1 ppm de U), sendo recomendada pela U. S. Atomic Energy Commission. As pérolas de LiF e NaF feitas com apatita apresentaram ligeira fluorescência de côr verde claro, sob ação de UV, ondas curtas e longas.

A presença do urânio foi ainda confirmada por análise de ativação, tendo sido verificado um teor de 56 ppm de U metálico, valor êsse, no mínimo, 10 vêzes superior ao teor dos demais minerais não uraníferos de Perus. Essa porcentagem foi também encontrada por Altschuler et al., (1958) em apatitas ígneas de outras procedências (de 10 a 100 ppm U).

As apatitas de origem sedimentar possuem, em geral, teores mais elevados em urânio:

	U %	U ppm
Apatita ígnea Perus	0,0056	56
Apatita ígnea (Leo, 1960)	0,0100	100
Apatita ígnea (Altschuler, 1958)	0,0010-0,0100	10-100
Apatita sedimentar (fosforito) (Tchensov, 1956)	1,3 -3,5	13,000-35,000
Apatita sedimentar (Altschuler, 1958)	0,005 -0,030	50-300

Embora o urânio possa aparecer na apatita sob forma de UO_2^{+2} não acreditamos que êsse seja o caso em Perus, onde a apatita não exibe a fluorescência característica do ion uranilo. Neste caso, o ion uranilo deveria deslocar 2 ions de Ca (Neumann, 1949).

O urânio deve star presente sob forma de U^{+4}, substituindo no retículo cristalino o ion Ca^{+2}, considerado a semelhança entre os raios iônicos (U^{+4} = 0,97 A, Ca^{+2} = 0,99 A), muito embora as valências sejam diferentes. Nessas condições a fórmula química da apatita seria representada por:

$$(Ca, U)_5 F (PO_4, SiO_4)_3.$$

Para que o equilíbrio electrostático das valências seja mantido, é necessário que, em contrapartida, exista uma substituição equivalente dos ions PO_4^{-3} por SiO_4^{-4}, como indicado na fórmula acima. A presença do silício foi também confirmada na apatita de Perus por análise espectrográfica.

Os esquemas abaixo demonstram o equilíbrio das valências em dois exemplos hipotéticos de apatitas com teores diversos de U, a primeira com relação U: Ca =1:9 e a segunda 2:8, mostrando que quanto maior a porcentagem de urânio, maior deve ser o teor de Si, sob forma de SiO_4^{-4}.

$$Ca_9 U F_2 (PO_4)_4 (SiO_4)_2 = (Ca, U)_{10} F_2 (PO_4, SiO_4)_6$$

valências + 18 + 4 — 2 — 12 — 8 = 0

$$Ca_8 U F_2 (PO_4)_2 (SiO_4)_4 = (Ca, U)_{10} F_2 (PO_4, SiO_4)_6$$

valências + 16 + 8 — 2 — 6 — 16 = 0

O exemplo acima é exagerado e serve apenas para explicar o fenômeno. Na realidade, o teor de urânio é bem inferior, 56 ppm ou seja centenas de vêzes menor, o que porém deve ser acompanhado por uma correspondente substituição em Si.

O que acontece com o urânio deve suceder com outros elementos não divalentes, presentes na apatita, como cério (Ce^{+4} = 1,04 A) e outros cujos raios iônicos são semelhantes ao do cálcio.

O manganês, sob forma de Mn^{+2} (0,91 A) pode estar substituindo normalmente o cálcio na rêde cristalina, bem como V^{+5} substituindo P^{+5} no agrupamento PO_4.

Entretanto, a presença de B, Al e Fe deve ser ocasionada por impurezas de turmalina preta. Êste mineral no bromofórmio não se separa da apatita. Por outro lado, no separador Franz, sempre uma pequena fração de turmalina pode se localizar no concentrado de apatita sob forma de agregado.

A apatita de Perus pode ainda conter OH^{-1}, substituindo F, como foi verificado no espectro infravermelho. Nessas condições, a fórmula completa da apatita seria:

$$(Ca, U)_5 (F, OH) (PO_4, SiO_4)_3$$

É possível ainda que a água constatada no espectro infravermelho forme as inclusões pretas não identificadas da apatita.

OUTROS MINERAIS

Outros minerais foram encontrados nos pegmatitos, nos granitos turmaliníferos e no granito Pirituba de Perus, porém em quantidades tão subordinadas, que apresentam relação genética muito improvável com os minerais uraníferos da região. Por esta razão, deixam de ser estudados pormenorizadamente neste trabalho, embora se faça menção no presente capítulo.

Êsses minerais são: biotita, titanita, zircão, alanita, magnetita, sericita e clorita, no granito Pirituba; biotita, muscovita e granada nos granitos-turmaliníferos; muscovita, granadas e morganita nos pegmatitos.

Além dos minerais acima citados, os quais constituem na maioria, minerais de origem primária, pode ocorrer nas fendas e fraturas dos pegmatitos principalmente, um mineral de côr rósea, microcristalino, de dureza baixa e aspecto talcoso e que se associa com freqüência ao beta- uranofânio.

Êsse mineral foi identificado por difração de raios-X e microscopia óptica. O diagrama de pó revelou um composto cristalino, com certo grau de desordem (raias difusas). Em conjunto com o índice de refração, igual a 1,510, o diagrama de pó classifica o mineral como saponita.

A saponita á um silicato hidratado de Mg, Fe e Al. Entretanto, a côr rósea observada deve ser causada por impurezas de Mn, o qual deve estar substituindo os cations mencionados. Observa-se, com relativa freqüência, outro mineral róseo associado à saponita, porém, mais bem cristalizado e de dureza mais elevada, cujas características ópticas o classificam como rodocrosita. Contudo, são necessários maiores estudos, para uma identificação segura.

E' possível que a saponita tenha se formado por alteração de turmalina, principalmente da variedade rósea, e da lepidolita, minerais dos pegmatitos, que poderiam constituir a fonte de Mg, Fe e Mn.

O diagrama de pó da saponita é muito impreciso, sendo suas raias muito difusas, em decorrência de fenômenos de desordem cristalina. Isto explica a certa discrepância observada entre os espaçamentos da saponita de Perus e o material de Milford, Utah (ASTM).

A saponita é mineral de hábito micáceo na estrutura, e com freqüência se observam casos de "random-layer structures", que ocorrem naturalmente, sem serem ocasionados por trituração.

Pelo diagrama de pó, foram calculados os seguintes parâmetros unitários aproximados da saponita de Perus:

$a_0 \cong 5{,}17$ A $\quad b_0 \cong 8{,}97$ A $\quad c_0 \cong 15{,}92$ A

TABELA 25

SAPONITA

Diagrama de Pó

	Perus		Milford, Utah (ASTM)	
hkl	d(A) obs.	I/I_0	d(A) obs.	I/I_0
001	16,05	8	16,6	10
033	—	—	4,94	2
020	4,50	10	4,51	8
004	—	—	3,70	4
005	3,15	3	3,21	1
006	2,73	1	2,89	4
200	2,59	4	2,58	5
040	—	—	2,26	1
008	1,94	0,5	2,06	1
310	1,67	0,5	1,72	3
060	1,49	4	1,52	9
400	1,29	1	1,31	5
350	1,26	1	1,26	1

DISCUSSÃO DA GÊNESE

FONTE DO URÂNIO

O urânio ocorre na crosta terrestre na proporção média de 1 a 2 ppm, sendo essa proporção mais elevada nas rochas sedimentares do que nas rochas magmáticas e metamórficas, devido a um processo de concentração natural.

A tabela abaixo mostra a variação de teor de urânio nos diversos tipos de rochas da crosta terrestre (Hawkes e Webb, 1962):

	U ppm
Rochas sedimentares	
Calcários	2,5
Arenitos	0,45
Folhelhos	4,1
Folhelhos betuminosos	2-300
Rochas magmáticas	
Ácidas	3,5
Básicas	0,8
Ultra-básicas	0,03
Solos	1

Nas rochas ígneas, o urânio se concentra, de preferência, nos têrmos álcali-silicatados, e dentro dêste grupo, nos pegmatitos, produtos finais de diferenciação magmática.

Nos granitos e pegmatitos, o urânio, no estado tetravalente, aparece como constituinte menor de minerais acessórios, em associação com cálcio, terras raras e tório, de raios iônicos semelhantes. A distribuição do urânio nos minerais primários dessas rochas, é governada principalmente pelo seu raio iônico de 0,97 A, o que permite sua captura pelos minerais que normalmente contêm cálcio, terras raras ou tório em sua estrutura cristalina, sob forma de substituição isomórfica.

Em Perus, o urânio primário se encontra nos minerais pegmatíticos, principalmente apatita, a qual apresenta um teor de urânio de 56 ppm, bastante elevado em relação à média das rochas magmáticas ácidas e em relação ao teor dos demais minerais primários associados.

O teor de urânio nos diversos minerais foram determinados pela análise de ativação, processo ultra-sensível para a indicação da presença de elementos-traços. Os resultados das análises estão compilados na tabela 26, a qual não só fornece as proporções de U nos diversos minerais, como indica os processos utilizados.

Pela tabela 26, verificamos que a apatita constitui o mineral mais rico em urânio, e considerando a sua fácil solubilidade nas águas percolantes ligeiramente ácidas, é muito provável que a apatita constitua a fonte de urânio, necessária à formação dos minerais uraníferos secundários que se encontram em Perus. Os demais minerais primários apresentam em média 3 ppm de U, proporção essa semelhante ao teor médio encontrado nas rochas magmáticas ácidas, o que não constitui, por conseguinte, uma anomalia geoquímica.

E' provável que na albita, microclínio e lepidolita, com proporções maiores de U depois da apatita, a captura do urânio tenha sido facilitada pela pequena quantidade de cálcio presente nesses minerais como elemento menor, de acôrdo com os resultados das análises espectrográficas. Corroborando êste ponto de vista, o quartzo, que não contêm cálcio, apresenta o menor teor de urânio registrado pela análise de ativação.

Embora o teor de urânio na albita e no microclínio seja muito reduzido, da ordem de 5 ppm, a proporção dêsses minerais é muito elevada nos pegmatitos e granitos turmaliníferos, da ordem de 28% para cada uma das espécies. Isto significa uma grande massa de urânio, talvez maior do que aquela fornecida pela própria apatita. E' bem provável por conseguinte que a albita e o microclínio tenham constituído também fonte de urânio, considerando a facilidade com que êsses minerais sofrem processos de alteração.

O problema das turmalinas parece ser mais complexo. Pelas análises espectrográficas, a maior proporção de urânio deveria se verificar na turmalina preta, que contêm mais cálcio. Entretano, como as turmalinas possuem, não só uma composição química como também uma estrutura cristalina bastante complexa, é necessário um estudo químico mais pormenorizado e cuidadoso para se chegar a uma interpretação mais correta.

TABELA 26

TEOR DE U NOS MINERAIS PEGMATÍTICOS

(Análise por Ativação)

Mineral	Albita	Microclínio	Turmalina Preta	Turmalina Rósea	Turmalina Verde	Lepidolita	Quartzo	Apatita
Dissolução	HF conc. em cadinho de Pt	Fusão Alcalina	Fusão Alcalina	Fusão Alcalina	Fusão Alcalina	Fusão Alcalina	HF conc. em cadinho de Pt	HCl 1:1 HNO_3 1:1 (2)
Quantidade de material (mg)	120	110	100	100	100	100	118	120
Tempo de irradiação (em minutos)	20	20	20	30	30	30	30	20
U_3O_8 irradiado como padrão (em g)	100	100	100	100	100	200	100	200
Contagem do mineral (c/min)	625	693	628	622	703	700	495	medidas no espectrômetro
Contagem de fundo (c/min)	440	418	533	567	567	444	464	idem
Contagem do padrão (c/min)	27.600	46.200	107.300	37.800	37.000	128.000	35.700	idem
U_3O_8%	0,00057	0,00056	0,000090	0,00015	0,00037	0,00040	0,000070	0,0066
U ppm	4,80	4,70	0,80	1,30	3,20	3,50	0,60	56

(1) $Na_2CO_3 + K_2CO_3 = 1:1$

(2) $HCl + HNO_3 = 3:1$

As águas subterrâneas na zona de aeração, acima do nível de saturação, são em geral ácidas e oxidantes. São ácidas pela presença do CO_2, que em combinação com H_2O, fornece ácido carbônico, cuja dissociação se verifica conforme:

$$H^+ + HCO_3^- \quad \text{ou} \quad 2H^+ + CO_3^{-2}$$

E' comum a porcentagem de 100 a 300 ppm de CO_2 nas águas de infiltração, embora mais raramente êste teor possa alcançar até 10.000 ppm em condições especiais (Hosteller e Garrels, 1962).

Os ácidos húmicos provenientes do solo podem também contribuir para a acidez das soluções. Tais ácidos geralmente aumentam a solubilidade do urânio na água, talvez pela formação de complexos orgânicos (Manskaya et al., 1956, citado por Hawkes et al., 1962, pg. 125).

A presença de CO_2 nas soluções mineralizadoras de Perus é atestada pela ocorrência do anion CO_3^{-2} na maioria dos minerais uraníferos estudados (meta-autunita II, mineral X, metatorbernita II, beta-uranofânio e opala urandfera), como foi comprovado pelos espectros infra-vermelhos.

As águas subeterrâneas são ainda oxidantes na zona de aeração, devido à dissolução do oxigênio do ar. O poder de oxidação se reduz à medida que a água se avizinha da zona de saturação, onde o ambiente é redutor.

A água carregada de CO_2 e O_2 atacou a apatita localizada nos pegmatitos e rochas correlacionadas, dissolvendo-a integralmente, de acôrdo com a reação seguinte:

$$(Ca, U_5)\ F\ (PO_4, SiO_4)_3 + H_2O + CO_2 + O_2 \rightleftarrows Ca^{+2} + UO_2^{+2} + F^{-1} + PO_4^{-3} + SiO_4^{-4} + H^{+1} + HCO_3^{-1}$$

O ion HCO_3^-, dependendo das condições pode ainda se dissociar em H^+ e CO_3^{-2}. O pH desta solução, que pode atingir até 3,5, é fornecido pela concentração de hidrogênio, produzido pela dissociação do ácido carbônico, quando êste se encontra na água em solução saturada.

O urânio, no estado tetravalente na apatita, em presença de O_2, se oxida imediatamente em U^{+6}, formando UO_2^{+2}, ion de grande estabilidade no meio ácido. O campo de estabilidade do uranilo está limitado, segundo Hosteller e Garrels (1962), por pH variável entre O e 4, e Eh positivo acima de O. No sistema U- -H_2O-CO_2, muito bem estudado por êsses autores, o pH superior a 6, ocasionado por neutralização parcial das soluções, provoca a combinação de UO_2 e HCO^-_3, formando o complexo $[UO_2\ (CO_3)_2 . 2H_2O]^{-2}$, Em ambientes mais alcalinos, acima de pH = 8, forma-se o complexo $[UO_2\ (CO_3)_3]^{-4}$.

Embora o sistema U-H_2O-PO_4 não tenha sido objeto de estudo pormenorizado como o sistema acima, é possível, por extrapolação, pensar-se em um mecanismo semelhante para a formação dos complexos UO_2-PO_4. O uranilo pode formar com PO_4 o ion $(UO_2$-$PO_4)^{-1}$ e com o SiO_4, o ion $(UO_2$-$SiO_4)^{-2}$, dependendo também das condições de pH e Eh.

Parece entretanto, mais provável, no caso da sílica, que esta se encontre em solução sob forma de partículas correspondentes à fórmula H_4SiO_4, ou ainda sob forma de SiO_2 coloidal (Hawkes et al., 1962).

Contudo, a quantidade de sílica na apatita parece ser exígua, pois se encontra neste mineral apenas para contrabalançar a valência do urânio. A maior parte da sílica presente nas soluções provém da hidrólise de silicatos, principalmente dos feldspatos, processo êsse que é muito intensificado pela presença do CO_2. Por hidrólise, forma-se H_4SiO_4 ou soluções coloidais de SiO_2.

As micelas de SiO_2 são grandes moléculas hidratadas que carregam cargas negativas na superfície, as quais evitam a coagulação por mútua repulsão. Neutralizadas as cargas, as partículas se aglutinam, causando a floculação.

Todos os ions produzidos pela decomposição da apatita podem permanecer estáveis na solução resultante a qual possui pH ácido. O uranilo, que é estável sòmente em ambiente muito ácido, se combina imediatamente com CO_2 ou PO_4 ou ainda SiO_4, formando complexos mais estáveis em meios neutros. Por alcalinização e em presença de cations a solução pode se precipitar formando os minerais uraníferos secundários.

Os ions Cu^{+2}, necessários à formação das torbernitas, foram provàvelmente fornecidos pelo ataque e solução de calcopirita. Êste mineral ocorre esparsamente nos anfibolitos como mineral acessório. A pequena quantidade de calcopirita explica a raridade da torbernita em Perus, até hoje sòmente constatada em uma pequen aocorrência.

Por decomposição das turmalinas, principalmente da variedade preta, ou talvez pela alteração de minerais ferromagnesianos do próprio anfibolito, produziram-se os ions Mg^{++}, que entram na composição da saponita e possìvelmente do mineral X.

FORMAÇÃO DOS MINERAIS URANÍFEROS

Os minerais uraníferos secundários de Perus devem ter se originado pela precipitação de soluções mineralizadoras de caráter descendente, cuja origem foi discutida no capítulo anterior. O ambiente de formação foi, nessas condições, de baixo p. t., sob pressão atmosférica e a temperaturas em tôrno de 25° C. As precipitações dos minerais não devem ter sido causadas por variações de p. t., mas por modificações no pH ou Eh.

Na discussão da origem dos minerais uraníferos, trataremos da precipitação dos seguines minerais, agrupados segundo à semelhança de composição química: autunitas, torbernitas, fosfuranilita e mineral-X, uranofânio e beta-uranofânio e opala uranífera.

Na formação das autunitas, será considerada apenas a autunita normal, uma vez que as suas meta-fases são derivadas por aquecimento ou desidratação, e a hidrogênio-autunita forma-se a partir da própria autunita por mecanismo de troca iônica entre Ca^{++} e H^{+} na fase sólida.

Quando o meio é ácido, como no caso das soluções mineralizadoras estudadas, os ions se mantêm estáveis em solução. Variando entretanto, o pH no sentido alcalino, os complexos UO_2-PO_4, em presença dos cations Ca^{++} se precipitam sob forma da autunita $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 . nH_2O$, cuja hidratação é favorecida pela natureza aquosa da solução.

Segundo Leo (1960), a precipitação da autunita se verifica entre os pH 5 e 7, em condições moderamente oxidantes (Eh próximo de O).

As condições de alcalinização são alcançadas, quando a solução entra em contacto com as rochas encaixantes calcárias, sem receber suprimento de CO_2 funcionando a solução como sistema fechado, nas fendas de maior profundidade (Hawkes et al., 1962).

A precipitação pode se verificar ainda pela interação de soluções mineralizadoras ácidas com as soluções alcalinas provenientes da percolação de rochas calcárias. Estas soluções, originalmente carregadas de CO_2, em contacto com $CaCO_3$, reagem fornecendo o hidrogênio-carbonato de cálcio, o qual é solúvel na água:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca(HCO_3)_2$$

e se dissocia segundo a expressão:

$$Ca(HCO_3)_2 = Ca^{++} + 2\,HCO_3^{-}$$

O ion HCO_3^{-}, em presença da água, se hidrolisa, formando OH^{-}, responsável pelo caráter alcalino das soluções (pH ~ 8).

Ocorrem em Perus calcários e rochas cálcio-silicatadas que seriam responsáveis pela formação dessas soluções alcalinas. A interação dessas soluções com os fluídos mineralizadores provoca a precipitação da autunita.

A torbernita se forma por mecanismo semelhante ao processo de formação da autunita, sòmente a partir de soluções que contenham o ion Cu^{++}. As meta-fases se produzem por desidratação.

A fosfuranilita é mineral que se origina por alteração da própria autunita, por ação hidrolisante da água, em meio mais alcalino, com pH maior do que 7. Porém é mineral que pode se formar também diretamente de soluções mineralizadoras, por precipitação. Entretanto, neste último caso, os cristais são em geral bem formados, e não em forma de inclusões na autunita, como acontece em Perus. Essas inclusões, como no caso da hidrogênio-autunita, devem se formar por uma variação cíclica do pH. Em condições mais ácidas se precipita a autunita, e em condições mais alcalinas, fosfuranilita. Retornando a acidez se verifica nova precipitação da autunita, que passa portanto a incluir a fosfuranilita já formada.

O mineral X, que não exibe relações topotáxicas ou de intercrescimento com a autunita, parece ter se precipitado diretamente das soluções carregadas de Mg^{++}. As condições de pH devem ser as mesmas que prevaleceram para a fosfuranilita.

O uranofânio e o beta-uranofânio, fases cristalinas de um mesmo composto químico, possuem provàvelmente origens semelhantes, variando sòmente as condições físico-químicas de precipitação (p. t.).

Êsses minerais poderiam ter se formado pela interação de complexos UO_2-SiO_4 com ions C^{++} em ambientes neutros ou ligeiramente alcalinos (Leo, 1960), como os demais minerais uraníferos descritos, ou teriam se originado por outro mecanismo mais provável, explicado a seguir.

Asílica coloidal, proveniente da decomposição de silicatos, é constituída por micelas negativas, as quais, em contacto com as soluções mineralizadoras ácidas, atrairiam os ions positivos, UO_2^{++}, Ca^{++} ou H_3O^-, provocando a floculação. Nessas condições, formar-se-iam o uranofânio e o beta-uranofânio, mesmo em ambiente ácido. O hábito coloforme e fibro-radiado dêstes minerais constituem evidências dêste tipo de formação

Origem semelhante pode ser atribuída à opala uranífera, cuja precipitação pode ter sido ocasionada pela interação de soluções coloidais de sílica com electrólitos, de natureza ácida, alcalina ou neutra.

RESUMO

Êste trabalho tem por finalidade principal o estudo dos minerais uraníferos secundários de Perus, SP, correlacionando-os pela gênese às rochas magmáticas da região.

Os minerais uraníferos se encontram em fendas e fraturas dos pegmatitos e granitos turmaliníferos, formações derivadas do magma parental que deu origem ao granito Pirituba. Encontram-se, contudo, na região outras rochas, porém metamórficas: xistos encaixantes, anfibolitos e rochas cálcio-silicatadas de metamorfismo de contacto.

Para o estudo dos minerais uraníferos foram empregados vários métodos de investigação, pois constitui objetivo do trabalho, não só identificar as diversas espécies de minerais e associações, como fornecer novos dados físicos e químicos sôbre os minerais uraníferos. Foram utilizados os seguintes métodos: microscopia óptica e difração de raios-X, como métodos principais, e fluorescência, determinação de radioatividade, espectrografia de raios infravermelhos, tratamento térmico métodos químicos, como métodos complementares.

Foram descritos no presente trabalho os minerais uraníferos adiante citados: autunita, meta-autunita I, meta-autunita II, hidrogênio-autunita, fosfuranilita, mineral X, torbernita, metatorbernita I, meta-torbernita II, uranofânio, beta-uranofânio e opala uranífera, totalizando 12 espécies diferentes.

Alguns dêsses minerais, a meta-autunita II e a meta-torbernita II, sòmente existem artificialmente, tendo sido produzidos por aquecimento, respectivamente da autunita e torbernita.

Nem todos os minerais tiveram o mesmo tratamento, pela impossibilidade de se aplicarem todos os métodos descritos de investigação, devido à ocorrência em pequena escala, como a fosfuranilita, uranofânio e hidrogênio-autunita.

O mineral X, assim denominado provisòriamente, é provàvelmente uma nova espécie de mineral uranífero. As suas propriedades físicas foram investigadas de maneira mais completa possível. Entretanto, a quantidade exígua de material não permitiu análises químicas dignas de inteira confiança. E' provável contudo que êsse mineral seja o fosfato hidratado de uranilo e magnesio, iso-estrutural da fosfuranilita.

Além da pesquisa dos minerais uraníferos, foram estudados os minerais primários não uraníferos dos pegmatitos e granitos turmaliníefros, pela grande probabilidade da fonte de urânio estar presente nos constituintes destas rochas: albita, microclínio, turmalinas, lepidolita, quartzo e apatita.

Dêsses minerais a apatita parece constituir a fonte de urânio mais provável. Êste tipo de gênese tem sido verificado em outras regiões, onde o urânio substitui átomos de cálcio na estrutura cristalina da apatita.

Dêsses minerais a apatita parece costituir a fonte de urânio mais provável. Êste tipo de gênese tem sdo verificado em outras regiões, onde o urânio substitui átomos de cálcio na estrutura cristalina da apatita.

Em Perus, a análise de ativação, de grande sensibilidade, revelou a porcentagem de 56 ppm U na apatita, teor êsse muito superior àqueles verificados nos demais minerais não uraníferos citados ($\sim$ 3 ppm).

As águas carregadas de CO_2 e O_2 atacaram, oxidaram e dissolveram a apatita, formando soluções mineralizadoras ácidas, contendo os ions UO_2^{++}, Ca^{++}, HCO_3^-, PO_4^{+++}, etc. ou complexos dêstes ions. Por neutralização destas soluções em contacto com calcários ou por interação com soluções alcalinas, precipitaram-se autunita e torbernita.

A fosfuranilita se formou por alteração da autunita e o mineral X por precipitação de soluções carregadas de Mg^{++}. O uranofânio e o beta-uranofânio resultariam da integração de soluções coloidais de sílica com os fluídos mineralizadores ácidos, cujos ions provocaram a floculação do coloide. Nessas condições, se explica o hábito coloforme e fibro-radiado dêsses minerais.

A opala uranífera se formaria por processo semelhante pela floculação de soluções coloidais de silica em presença de eletrólitos.

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas e várias instituições, direta ou indiretamente, prestaram sua colaboração extremamente valiosa, durante a fase de preparação e pesquisa do presente rabalho.

O Professor Viktor Leinz. do Departamento de Geologia e Paleontologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, gentilmente cedeu as instalações de seus laboratórios para separação dos minerais, como também favoreceu a elaboração das análises espectográficas ópticas, executadas pelo Dr. Franco Levy.

O Professor Rômulo Ribeiro Pieroni, diretor, Professor Fausto W. Lima, chefe da Secção de Radioquímica e Dr. Alcídio Abrão, todos do Instituto de Energia Atômica de São Paulo, favoreceram e orientaram a execução das análises de ativação dos minerais não uraníferos. Aqui, contamos com a efeciciência e esfôrço do estagiário da Cadeira de Mineralogia, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, sr. Ricardo Francesconi, que acompanhou tôdas as determinações de urânio nas análises por ativação.

O Dr. Waldemar Setzer, Dr. Carlos Alvarez e Dr. Isu Fang, do Centro de Cálculo Numérico da Escola Politécnica da USP, não só colocaram à disposição o computador eletrônico IBM 1620, como auxiliaram com cursos especiais sôbre o sistema FORTRAN, e colaboraram na resolução de problemas de indicação de diagramas de pó e de mínimos quadrados para o cálculo dos parâmetros unitários.

Os Instrutores, Sr. Cyrano R. Leite, da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araraquara, Srs. Joerg Bruder e Irineu Souza prestaram sua colaboração nas partes de difração de raios-X e óptica cristalina, obtendo filmes de pó e precessão ou determinando índices de refração.

O Professor José M. V. Coutinho e o Sr. Celso B. Gomes, ambos da Cadeira de Petrologia da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, e o Dr. J. E. Souza Campos da Cadeira de Mineralogia, fizeram valiosas críticas durante as diversas fases de pesquisa do presente trabalho.

Do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da USP, o autor recebeu o mais irrestrito apoio e cooperação. O Professor Ernesto Giesbrecht fêz valiosas críticas na parte de mineralogênese, o Dr. Geraldo Vicentini obteve os espectros infravermelhos, e a Dra. Lilia Sant'Agostino auxiliou nas determinações microquímicas de alguns minerais.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo contribuiu com fundos necessários à aquisição de uma câmara de precessão para difração de raios-X, necessária às pesquisas realizadas.

O Conselho Nacional de Pesquisas financiou a aquisição de um tubo de difração de raios-X e contribuiu com parte das despesas de campo.

À tôdas as pessoas e organizações acima mencionadas que colaboraram e a outras não citadas que indiretamente deram o seu apoio ao presente trabalho, o autor deseja consignar aqui os seus melhores agradecimentos.

BIBLIOGRAFIA

ABELLEDO, M. J.; BENYACAR, M. R.; e GALLONI, E. (1960), — Ranquilite, a calcium uranyl silicate: Am. Mineralogist, v. 45, pp. 1078-1086.

ABRÃO, A; e ATALAIA, L. T. (1962) — Determinação de urânio, tório, nióbio e tântalo em alguns minérios uraníferos de Araxá: Publicação IEA n.º53, Instituto de Energia Atômica, São Paulo, SP.

ADLER, H. H.; e KERR, P. (1963) — Infra red spectra, symmetry and structural relations of some carbonate minerals: Am. Mineralogist, v. 48, pp. 839-853.

ALTSCHULER, Z. S.; CLARK, R. S. Jr.; e YOUNG, E. U. (1954), Uranium in apatite: Geol. Soc. Am. Bull. v. 65, pp. 1225-1226.

ASTM (1963) — X-ray powder file: 1916 Race St., Philadelphia, 3, Pa, USA.

AXELROD, J. M.; e GRIMALDI, F. S. (1949) — Muscovite with small axial angle: Am. Mineralogist, pp. 559-572.

AZAROFF, L. V. (1960) — Introduction to solids: McGraw Hill Book Co., New York.

AZAROFF, L. V. e BUERGER, M. J. (1958) — The powder method in X-ray crystallography: McGraw Hill Book Co., New York.

BEINTEMA, J. (1938) — On the composition and the crystallography of autunite and meta-autunites: Rec. travaux chim. Pays Bas et Belgique, v. 57, pp. 155-175.

BIGNAND, C.; GOÑI, J.; e GUILLEMIN, C (1954) — La phosphuranylite, ses relations avec la dewindtite et renardite: Bull. Soc. fr. Min. et Crist., v. 77, pp. 1299-1306.

BOWEN, N. L. (1919) — Abnormal birefringence of torbernite: Am. Journ. Sci., v. 48, pp. 195-198.

BRANCHE, G.; CHERVET, J.; e GUILLEMIN, C. (1951) — Nouvelles espèces uranifères françaises: Bull. Soc. fr. Min. et Crist., v. 74, pp. 457-488.

BUCHHOLZ, Y. (1903) — Der Wassergehalt des Kupferuranits: Zentralb. — Min., pg. 132.

BUERGER, M. J. (1964) — The precession method in X-ray crystallography: McGraw Hill Book Co., New York.

CAMARGO, W. G. R. e COUTINHO, J. M. V. (1960) — Beta-uranofânio de Perus: Bol. Soc. Bras. Geol., S. Paulo, SP., v. 9, pp. 5-12.

CAMARGO, W. G. R. (1963) — A stereographic view of the movement in the Buerger precession camera: VI Congresso Internacional de Cristalografia, Roma, Itália, 1963, Acta Crystallographica, vol. 16 n.º 13, 1963.

CAMARGO, W. G. R. (1963) — A modification of the Buerger powder camera: Exhibit of non-commercial apparatus, VI Congresso Internacional de Cristalografia, Roma, Itália, 1963.

CAMARGO, W. G. R. (1964) — Variante do método de imersão para medida dos índices de refração: XVI Congresso Brasileiro de Geologia, Poços de Caldas, MG, 1964.

CAMARGO, W. G. R. (1964) — Câmara de precessão como câmara de pó: XVI Congresso Brasileiro de Geologia, Poços de Caldas, MG, 1964.

CAMARGO, W. G. R. (1965) — Random-layer structure of autunite by grinding, Conferência Internacional sôbre Difração Eletrônica e Defeitos Cristalinos, Melbourne, Austrália, 1965.

CAMARGO, W. G. R. (1965) — Desordens cristalizadas provocadas por trituração XVII Reunião Científica da Soc. Bras. Prog. Ci., Belo Horizonte ,MG, 1965.

CAMARGO, W. G. R. e SOUZA, I. (1965) — Comportamento térmico do beta-uranofânio: (em preparação).

CHRISTIE; O. H. J. (1961) — On the occurrence of a 2-layer orthorhombic stacking polymorph of lepidolite: Zeit. f. Kryst., v. 115, pp. 464-467.

CHURCH, A. H. (1865) — Revision of the mineral phosphates: uranite: Chem. News, pg. 183.

CLARK, R. S. e ALTSCHULER, Z.S. (1958) — Determination of the oxidation state of uranium in apatite and phosphate deposits: Geochim. et Cosmochim. Acta, v. 13, pp. 127-142.

COUTINHO, J. M. V. (1953) — Petrologia da região de S. Paulo, SP.: Bol. Fac. Fil. Ci. Let. USP., 159, Mineralogia 11, pp. 5-86.

COUTINHO, J. M. V. (1955) — Metaconglomerado e rochas associadas no município de São Paulo: Bol. Fac. Fil. Ci. Let. USP., 186, Mineralogia, 12, pp. 5- 56.

CORDANI, U. G.; GOMES, C. B. e GIRARDI, V. A. V. (1963) — Rochas cálcio-silicatadas da região de Perus, SP.: An. Acad. Bras. Ci., v. 35, pp. 361-362.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. e ZUSSMAN, J. (1962) — Rock forming minerals: Longmans, London.

DONNAY, G. e DONNAY, J. D. H. (1955) — Contribution to the crystallography of uranium minerals: U. S. Geol. Surv. Bull. TEI-507.

EPPRECHT, W. (1953) — Die Gitterkonstanten der Turmalin Schweiz. Min. Petr. Mitt., pg. 481 (citado por Deer et al., 1962).

FRANCO, R. R. (1958) — Contribuição ao conhecimento das rochas termometamórficas de Serie S. Roque: Bol. Fac. Fil. Ci. Let. USP., 189, Mineralogia 14, pp. 1-81.

FRONDEL, C. (1950) — Studies of uranium minerals (V); Phosphuranylite: Am. Mineralogist, v. 35, pp. 756-763.

FRONDEL, C. (1958) — Systematic mineralogy of uranium and thorium: U. S. Geol. Surv. Bul. 1064, pp. 1-396.

FRONDEL, C. (1962) — The System of Mineralogy, vol. III, Silica Minerals: Jihn Wiley and Sons Inc., New York.

FRONDEL, C. e ITO, J. (1956) — Boltwoodite, a new uranium silicate: Science, 124, n.º 3228, pg. 931.

FRONDEL, J. V. e FLEISCHER, M. (1955) — Glossary of uranium and thorium bearing minerals: U. S. Geol. Surv. Bull., 1009-F.

GABELMAN, J. W. (1963) — Reconnaissance for uranium in the Perus area, SP., Brazil: U. S. Atomic Energy Comm. RME-4546, 3 pp.

GEFFROY, J.; SARCIA, J. A. e CHERVET, J. (1960) — Les minerals uranifères français: Inst. Nat. des Sci. et Techn Nucl., Saclay, France.

GEORGE, D. (1949) — Mineralogy of uranium and thorium bearing minerals: U. S. Atomic Energy Comm. RMO-563.

GOLDSCHMIDT, J. R. e LAVES, F. (1954) — The microcline sanidine stability relations: Geochim. et Cosmochim. Acta, vol. 5, pp. 1-18.

GORMAN, D. H. e NUFFIELD, E. W. (1955) — Studies of radioactive compounds VIII — Uranophane and beta-uranophane: Am. Mineralogist, v. 40, pp. 634-645.

GRIM. R. E. (1953) — Clay Mineralogy: Mac Graw Hill Book Co., New York.

GUINIER, A. (1952) — X-Ray Crystallography Technology Hilger and wotts Ltd. London, p. 258.

HAENDLER, H. M. e COONEY, W. A. (1962) — Programas 285, 277, 279: I. U. Cr. World List of Crystallographic Computer Programs, pg. 23.

HAGIHARA, H.; YAMASHITA, S. e TAKEDA, A. (1960) — Use of synthetic quartz as a support for specimens in powder photography: Min. Abs. v. 14, pg. 455.

HALLIMOND, A. F. (1916) — The crystalography and dehydration of torbernite: Min. Mag., pp. 326-339.

HALLIMOND, A. F. (1920) — Meta-torbernite, its physical properties and relation to torbernite: Min. Mag. vol. 19, pg. 43.

HAMILTON, P. K. (1954) — Uranophane and beta-uranophane, Marysvale, Utah: U. S. Atomic Energy Comm. RME 3096 — Part 1, pp. 38-48.

HARRIS, W. W. e SCOTT, R. H. 1949) — Optical properties of three uranium phosphates: U. S. Atomic Energy Comm. AECD-2746 13 pp. (citado por Frondel 1958).

HASUI, Y. (1963) — Sôbre os granitos turmaliníferos de Perus, SP.: Bol. Soc. Bras. Geol. 9, pp. 5-12.

HAWKES, H. E. e WEBB, J. S. (1962) — Geochemistry in Mineral Exploration: Harper and Row, New York.

HEINRICH, W. W. (1958) — Mineralogy and Geology of Radioactive Raw Materials, McGraw Hill Book Co., New York.

HENDRICKS, S. B. e JEFFERSON. M. E. (1939) — Polymorphism of the micas: Am. Mineralogist, v. 24, pp. 729-771.

HENRY, N. F. M.; LIPSON, H. e WOOSTER, W. A. (1961) — The interpretation of the X-ray diffraction photographs: MacMillan Co., London.

HINTZE, C. (1933) — Handbuch der Mineralogie, I Band: Leipzig.

HOGARTH, D. e NUFFIELD, E. W. (1954) — Studies of radioactive compounds, VII, Phosphuranylite and dewindtite: Am. Mineralogist, v. 39, pp. 444-447.

HOSTELLER, P. B. e GARRELS, R. M. (1962) — Transportation and precipitation of uranium and vanadium at low temperatures with special reference to sandstone type uranium deposits: Ec. Geol., vol. 57, pp. 137-167.

IIMORI, S. e IWASI, E. (1938) — The fluorescence spectrum of autunite: Sci. Paper Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo, pp. 372-376.

INTERNATIONAL TABLES (1962) — for X-ray crystallography, vol. II, e vol. III: Kynoch Press, England.

KLUG, H. P. e ALEXANDER, L. E. (1954) — X-Ray Diffraction Procedures: John Wiley & Sons, Inc., New York.

KNECHT, T. (1937) — Sôbre algumas novas ocorrências de minerais no Estado de São Paulo: Secr. Agric. Ind. Com. Est. São Paulo, pp. 1-25.

LEO, G. W. (1960) — Autunite from Mt. Spokane, Washington; Am. Minrealogist v. 45, pp. 99-128.

MACKENZIE, W. S. (1952) — The effect of temperature on the symmetry of high temperature soda-rich feldspars: Am. Journ. Sci. — pg. 319.

MACKENZIE, W. S. (1954) — The orthoclase-microcline inversion: Min. Mag., pg. 354.

MAHLMANN, H. A. e LEDDICOTE, G. H. (1955) — Determination of Microgram and Submicrogram Quantities of Uranium by Neutron Activation Analysis: Anal. Chem. 27 pg. 823.

MAKAROV, E. S. e IGANOV, V. I. (1961) — The crystal structure of meta-autunite: Doklady Acad. Sci. USSR, v. 132, pp. 601-603 (Resumo em Min. Abs. 1963, pg. 27).

MCBURNEY, T. C. e MURDOCH, T. (1959) — Haiweeite, a new uranium mineral from California: Am. Mineralogist v. 44, pp. 839-843.

MILKEY, R. G. (1960) — Infra-red spectra of some tectosilicates: Am. Mineralogist. v. 45, pg. 990.

MORAES REGO, L. F. e SANTOS, T. D. S. (1938) — Contribuição para o estudo dos granitos da Serra da Cantareira: Bol. Inst. Pesq. Tecnol. S. Paulo, nº 18.

NAKAMOTO, K. (1963) — Infra-red spectra of inorganic and coordination compounds: John Wiley & Sons Inc., New York.

NEUMANN, A. F. (1948) — The deposition of uranium in bone: J. Biol. Chem. pp. 705-715.

NUFFIELD, E. W. e MILNE, I. H. (1953) — Studies of radioactive compounds, VI, Meta-uranocircite: Am. Mineralogist, v. 38, pp. 476-488.

OMORI, K. e SEKI, T. (1960) — Infra-red study of some phosphate minerals: Ec. Geol. 44, pp. 7-13.

OMORI, K. (1961) — Infra-red absorptions of feldspars: Min. Journ. Japan, pg. 178.

OMORI, K. (1964) — Infra-red studies of essential minerals from 11 to 25μ. Sc. Reports of Tohoku Univ., Japan, vol. 9, pp. 65-97.

OUTERBRIDGE, W. F.; STAATZ, M. H.; MEYROWITZ, R. e POMMER, A. M. (1960) — Weeksite, a new uranium silicate from Thomas Range, Juan County, Utha: Am. Mineralogist, v. 45, pp. 39-52.

PALACHE, C.; BERMAN, H. e FRONDEL, C. (1951) — The System of Mineralogy, vol. II: John Wiley & Sons Inc. New York.

PATTERSON, A. L. e LOVE, W. E. (1960) — Error analysis for the Buerger precession camera: Am. Mineralogist, v. 45, pp. 325-333.

PIERONI, R. R. (1959) — Metodologia y aplicaciones clinicas de los radioisotopos: Publicação IEA n.º 35, Instituto de Energia Atômica, S. Paulo, SP. Brasil.

RINNE, F. (1901) — Kupferuranit und seine Entwasserungsprodukte (Metakupferuranits): Zentralblatt Mineral pg. 132.

ROSS, V. (1955) — Studies of uranium minerals: synthetic hydrogen-autunite: Am. Mineralogist, v. 40, pp. 917-919.

SHIROZU, H. (1963) — Structural changes of some chlorites by grinding — Min. Journ., Japan, v. 4, pg. 1.

SHORT, M. N. (1948) — Microscopic determination of ore minerals: U. S. Geol. Surv. Bull. 914.

SMITH, J. V. (1958) — The powder patterns and lattice parameters of plagioclase feldspars, I. The soda — rich plagioclases: Min. Mag., pp. 47-68.

SMITH, J. V. e YODER, H. S. (1956) — Experimental and theoretical studies of the mica polymorphs: Min. Mag. v. 31, pp. 209-235.

SMITH, D. K.; GRUNER, J. W. e LIPSCOMB, W. N. (1957) — The crystal structure of uranophane: Am. Mineralogist, v. 42, pp. 594-618.

STAATZ, M. H. e BAUER, H. L. (1951) — Virgin Valley Opal District Nevada: U. S. Geol. Surv. Circ. 142.

STEINOCHER, V. e NOVACEK, R. (1939) — On beta-uranotile: Am. Mineralogist, v. 24, pp. 324-338.

TAKANO, Y. (1961) — X-ray studies of autunite: Am. Mineralogist, v. 46, pg. 812.

TCHENSOV, L. G. (1956) — Sous quelle forme se trouve l'uranium dans les phosphates? Atom. Energyia, 1956, 5, pg. 113 (Resumo no Bull. Soc. fr. Min. et Crist., 1957).

WINCHELL, A. N. e WINCHELL, H. (1951) — Elements of optical mineralogy: John Wiley Sons Inc., New York.