

MARTIM PORTUGAL V. FERREIRA
Coordenação

A Geologia de Engenharia e os Recursos Geológicos

VOL. 2 • RECURSOS GEOLÓGICOS E FORMAÇÃO



Coimbra • Imprensa da Universidade

GEOQUÍMICA DOS MINERAIS PORTADORES DE URÂNIO DA MINA DE VALE DE ABRUTIGA, CENTRO DE PORTUGAL

M. M. S. C. PINTO¹, M. M. V. G. SILVA² e A. M. R. NEIVA²

PALAVRAS-CHAVE: mineralização de urânio, fosfatos secundários de urânio, Portugal.

KEY WORDS: uranium mineralization, secondary uranium phosphates, Portugal.

RESUMO

A antiga mina do Vale de Abrutiga está localizada na região central de Portugal. Nesta região, o granito de grão grosseiro a muito grosseiro, porfiróide, biotítico, peraluminoso de 308 ± 11 Ma intruiu o Complexo Xisto-Metagrauváquico Câmbrico. O granito contém 10 ppm de U e uraninite primária, e foi, provavelmente, a fonte de U da mineralização, que ocorre essencialmente em filonetes de quartzo, os quais intersectam o Complexo Xisto-metagrauváquico, mas também a impregnar indistintamente o filito adjacente a estes filões. Os filonetes de quartzo mineralizados estão brechificados e preenchem falhas com orientação N10°W, 80°E, as quais intersectam veios de quartzo mais antigos, de direcção NW-SE. O jazigo é do tipo disseminado, ocorrendo a mineralização na zona superficial, alterada. O minério de urânio foi explorado a céu aberto, com um teor de 1 Kg U₃O₈/ton. A mineralização é formada por fosfatos secundários de urânio: saleíte, meta-saleíte e Fe-saleíte. Os filonetes de quartzo contêm, também, outras fases portadoras de urânio, como por exemplo oxi-hidróxidos de Fe, zircão, xenotima, monazite, anatase, moscovite e clorite. De um modo geral os minerais portadores de urânio apresentam os bordos mais ricos em urânio do que os seus núcleos.

¹ Universidade Jean Piaget de Cabo Verde, Palmarejo Grande, Cidade da Praia – Cabo Verde. E-mail: marinacabral@megamail.pt

¹ Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 3000-272 Coimbra – Portugal.

ABSTRACT: Geochemistry in the Uranium bearing minerals of the Vale da Abrutiga Mine (Central Portugal)

The Vale de Abrutiga uranium mine is located in central Portugal. The coarse- to very coarse-grained porphyritic biotite granite is peraluminous, 308 ± 11 Ma old and intruded the Cambrian schist-metagraywacke complex. The biotite granite has 10 ppm U and contains magmatic uraninite, and was probably the source of uranium mineralization. The mineralization occurs mainly in quartz veins, which intersect the Cambrian schist-metagraywacke complex, but also occurs in the adjacent phyllite to these veins. The quartz veins are brecciated and fill N10°W, 80°E faults, which cut older NW-SE quartz veins. The mineralization occurs disseminated in the altered zone at the surface. The ore deposit is an open pit with a grade of 1 Kg U_3O_8 /ton. The mineralized quartz veins contain mainly saleeite, meta-saleeite and Fe-saleeite and other U-bearing minerals, such as zircon, xenotime, chlorite, anatase, muscovite and also U-bearing Fe oxi-hydroxides. In general, the U-bearing minerals have rims richer in U than their cores.

INTRODUÇÃO

A antiga mina de Vale de Abrutiga situa-se na freguesia de Ázere, concelho de Tábua, na região central de Portugal (fig. 1 a). A exploração desta mina teve início em 1982 e terminou a 31/5/1989. A mineralização estava dispersa à superfície e raramente ultrapassava os 50 m de profundidade. Por isso, o minério foi explorado a céu aberto. As reservas estimadas pela Empresa Nacional de Urânio foram de 129 690 kg U_3O_8 . Foram explorados 93 325 kg U_3O_8 com um teor de 1 kg U_3O_8 /ton (Relatório Interno de Produção, E.N.U., 1997). O jazigo não foi explorado na sua totalidade.

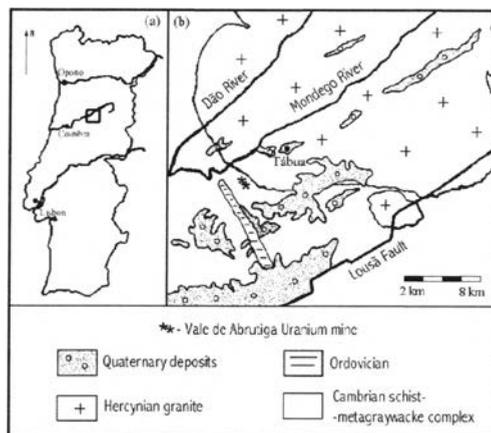


Fig. 1 — (a) Localização geográfica da mina de urânio “Vale de Abrutiga”; (b) carta geológica simplificada da área do Vale de Abrutiga (adaptado de PONTE and PEREIRA, 1991).

Neste trabalho apresenta-se o estudo dos fosfatos secundários de urânio (saleíte, meta-saleíte e Fe-saleíte), óxidos e hidróxidos de Fe, monazite, zircão, xenotima, anatase, ilmenite, clorite e moscovite contendo U do jazigo de Vale de Abrutiga. Além disso, a origem dos fosfatos secundários é explicada, bem como a ocorrência de U nos outros minerais.

GEOLOGIA

O jazigo de Vale de Abrutiga é constituído por fosfatos secundários de urânio, que estão associados a filões de quartzo brechificados e falhas que cortam o Complexo Xisto-Metagrauváquico Câmbrico a menos de 2 km do granito de grão grosseiro a muito grosseiro, porfiróide, biotítico, de idade de 308 ± 11 Ma determinada por isócrona de Rb-Sr de rocha total (SILVA e NEIVA, 1999/2000), o qual intruiu o Complexo (fig. 1b); aqueles fosfatos também impregnam o filito. Estes filões de quartzo preenchem falhas de direcção N10°W, 80°E, e entre eles há uma rede de filonetes anastomosados de quartzo com moscovite, clorite, zircão, polimorfos de TiO_2 , ferberite, hubnerite, monazite, xenotima, pirite, fosfatos de urânio e óxidos e hidróxidos de ferro. Os filões intersectam um sistema de falhas mais antigas de orientação NW-SE. É na intersecção dos dois sistemas de falhas que mais se concentram os fosfatos de urânio.

O jazigo é do tipo disseminado e a mineralização uranífera domina na zona alterada superficial. A direcção do jazigo é N45°W, sub-paralela à direcção da xistosidade numa zona de intersecção deste alinhamento estrutural com a fracturação N10-25°W.

GEOQUÍMICA DOS FOSFATOS SECUNDÁRIOS DE URÂNIO E SUA ORIGEM

Excepto pelo teor em água, a composição química da saleíte $Mg(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$ e da meta-saleíte $Mg(UO_2)(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ é semelhante. A saleíte apresenta um comportamento térmico muito complexo e pequenas variações de temperatura ou do grau higrométrico podem desencadear a sua desidratação, provocando a formação de várias outras fases desidratadas (WEIGEL e HOFFMANN, 1976; PIRET e DELIENS, 1980). A facilidade de desidratação faz com que numa mesma amostra possam ocorrer não apenas saleíte ou saleíte desidratada (meta-saleíte), mas uma mistura das duas (PIRET e DELIENS, 1980).

Análises químicas e fórmulas estruturais representativas dos fosfatos secundários dos filonetes de quartzo e filitos no contacto directo com estes filonetes da mina de Vale de Abrutiga são apresentados na Tabela I. Além da saleíte e meta-saleíte, encontraram-se também outras fases de desidratação.

Tabela 1 – Análises químicas (peso %) e fórmulas estruturais representativas dos fosfatos de U dos filonetes de quartzo e filito no contacto directo com estes filonetes, do Vale de Abrutiga

Análises	Filonetes de quartzo Amostra AF2 2409					Filito Amostra AF2 2415				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
FeO	0.18	0.87	0.11	2.11	1.51	0.28	1.15	0.14	1.53	2.15
MnO	-	0.03	-	0.09	0.01	0.03	-	0.02	0.03	-
MgO	4.20	3.61	4.00	3.11	3.84	3.67	3.26	4.86	3.59	4.35
TiO ₂	0.03	0.05	-	0.04	n.d.	n.d.	0.05	0.04	-	n.d.
CaO	-	0.12	0.08	0.14	0.06	0.18	0.14	0.18	0.08	0.05
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CuO	0.04	-	0.48	0.12	n.d.	n.d.	-	0.02	0.17	n.d.
Y ₂ O ₃	-	0.05	-	-	n.d.	0.13	-	0.14	-	n.d.
PbO	-	-	0.17	0.01	-	0.01	-	0.11	0.04	0.11
ThO ₂	-	-	-	-	-	-	0.07	0.12	0.05	-
UO ₂	60.30	60.67	62.64	61.77	68.10	60.15	59.65	61.39	62.63	68.20
La ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	-
Ce ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	-
Na ₂ O	-	0.01	0.03	0.04	0.03	0.06	0.08	-	0.03	0.01
K ₂ O	-	-	-	-	n.d.	0.17	-	-	-	n.d.
SiO ₂	0.05	0.07	0.02	0.11	-	-	0.92	0.01	0.03	-
Al ₂ O ₃	0.10	0.02	-	0.19	-	-	0.11	0.03	0.04	-
P ₂ O ₅	15.87	15.30	16.61	15.51	18.23	15.96	14.44	16.52	16.01	17.27
Total	80.77	80.80	84.14	83.24	91.78	80.64	79.87	83.58	84.23	92.14
Fe	0.022	0.112	0.013	0.267	0.164	0.035	0.146	0.017	0.188	0.246
Mn	-	0.004	-	0.012	0.001	0.004	-	0.002	0.004	-
Mg	0.929	0.827	0.847	0.700	0.742	0.810	0.739	1.035	0.788	0.887
Ti	0.003	0.006	-	0.005	n.d.	n.d.	0.006	0.004	-	n.d.
Ca	-	0.020	0.012	0.023	0.008	0.029	0.023	0.028	0.013	0.007
Zn	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0.005	-	0.053	0.014	n.d.	n.d.	-	0.002	0.020	n.d.
Y	-	0.004	-	-	n.d.	0.010	-	0.011	-	n.d.
Pb	-	-	0.006	0.000	-	-	-	0.004	0.002	0.004
Th	-	-	-	-	-	-	0.002	0.004	0.002	-
U	1.990	2.073	1.980	2.076	1.964	1.981	2.019	1.952	2.052	2.076
La	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	-
Ce	n.d.	-	-	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	-
Na	-	0.003	0.008	0.012	0.008	0.017	0.024	-	0.009	0.003
K	-	-	-	-	n.d.	0.032	-	-	-	n.d.
Si	0.007	0.011	0.003	0.017	-	-	0.140	0.001	0.004	-
Al	0.017	0.004	-	0.034	-	-	0.020	0.005	0.007	-
P	1.993	1.989	1.997	1.983	2.000	2.000	1.860	1.999	1.996	2.000
H ₂ O	10	10	8	8	4	10	10	8	8	4
P+Si	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Fe+Mn+Mg+Ca+Y+Na+K	0.95	0.97	0.88	1.01	0.92	0.94	0.93	1.09	0.99	1.14
U	1.99	2.07	1.98	2.08	1.96	1.98	2.02	1.95	2.05	2.08

1: saleite, 2: saleite rica em Fe, 3: meta-saleite, 4: meta-saleite rica em Fe, 5: Fe-saleite. n.d.: não determinado, -: não detectado. Número de catiões calculado na base de 2 átomos de P(+Si). Analista: Marina M. S. Cabral Pinto.

Em amostras individuais de filonetes de quartzo e filito adjacente foram encontradas várias composições de fosfatos de U e Mg hidratados (Tabela 1). A saleite e a meta-saleite (análises 1 e 3) ocorrem em poucas amostras e análises. Foram também encontradas saleite rica em Fe (análise 2) e Fe-saleite (análise 5). A Fe-saleite, de fórmula geral $(Mg,Fe^{2+})(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, foi encontrada pela primeira vez por VOHTEN e VAN SPRINGEL (1996) num contexto geológico semelhante ao aqui estudado e considerada como um membro da série isomórfica saleite-bassetite e aceite como ocorrência de desidratação natural relativamente aos

membros-terminais desta série. A Fe-saleíte só possui 4 H₂O, enquanto a saleíte tem 10 H₂O. A bassetite, Fe²⁺(UO₂)₂(PO₄)₂•8H₂O não foi encontrada em Vale de Abrutiga, mas ocorre a meta-saleíte rica em Fe (análise 4). Não foi reconhecida uma distinção nítida na composição do mesmo fosfato dos filonetes de quartzo e do filito no seu contacto (Tabela I).

Composições de Fe-saleíte hidratada com distintos valores de H₂O, oscilando entre 5 e 7, e Fe-meta-saleíte hidratada, com 9 H₂O, foram encontradas em Vale de Abrutiga, tanto nos filonetes de quartzo como no filito no seu contacto.

O granito porfiróide biotítico da área estudada tem 10 ppm de U, possui uraninite magmática (U_{0.93}Pb_{0.05}Th_{0.04}Fe_{0.03})Σ1.05O₂ e minerais portadores de urânio, tais como monazite e zircão (PINTO, 2001). A uraninite é o principal mineral de urânio em granitos peraluminosos e fonte de mineralizações de urânio (BASHAM *et al.*, 1982). Os minerais secundários de U de Vale de Abrutiga resultam da alteração da uraninite do granito, havendo oxidação de U⁴⁺ a U⁶⁺ e a formação do ião uranilo (PINTO, 2001). A formação de jazigos de fosfatos de uranilo resultantes da alteração da uraninite tem sido assinalada por vários autores (por exemplo, MURAKAMI *et al.*, 1997). As características do radical uranilo, como as suas estabilidade e mobilidade (LENCASTRE, 1964-5), explicam as grandes distâncias, muitas vezes verificadas, entre as fontes primárias de urânio e as mineralizações secundárias delas resultantes (FRONDEL, 1956; MURAKAMI *et al.*, 1997), e tal poderá indiciar que a mineralização do Vale de Abrutiga tenha origem no granito biotítico. Estruturas fracturadas e fálhadas promovem ambientes oxidantes e permitem a livre circulação das soluções uraníferas, as quais, nas condições físico-químicas convenientes, e no encontro de outros compostos, podem originar a formação dos minerais secundários. Os materiais lixiviados pelos solutos uraníferos fornecerão os radicais aniônicos e os iões reagentes que se agruparão na estrutura dos minerais (LENCASTRE, 1964-5). Admite-se, por exemplo, que para a formação dos fosfatos os radicais fosfóricos provieram principalmente da apatite (LENCASTRE, 1964-5; MURAKAMI *et al.*, 1997) e talvez, também, da monazite e da xenotima. Os fosfatos de uranilo são tipicamente mais estáveis a pH <5, onde a solubilidade da apatite tende a aumentar (STUMM e MORGAN 1981). Também a redução dos óxidos de Fe, com P adsorvido, para pirite libertam o P adsorvido (STERN e RAINBIRD, 2001).

Os jazigos de saleíte, propriamente ditos, encontram-se mais frequentemente nas zonas de alteração meteórica e oxidação, nas proximidades da superfície (MURAKAMI *et al.*, 1997). Nas mesmas condições se encontra o jazigo de saleíte do Vale de Abrutiga, cuja mineralização ocorre essencialmente associada a estruturas brechóides, fracturadas, ferruginosas, ou a impregnar fálhas sub-horizontais, cujo enchimento argiloso teria impedido a penetração das águas meteóricas com urânio em solução.

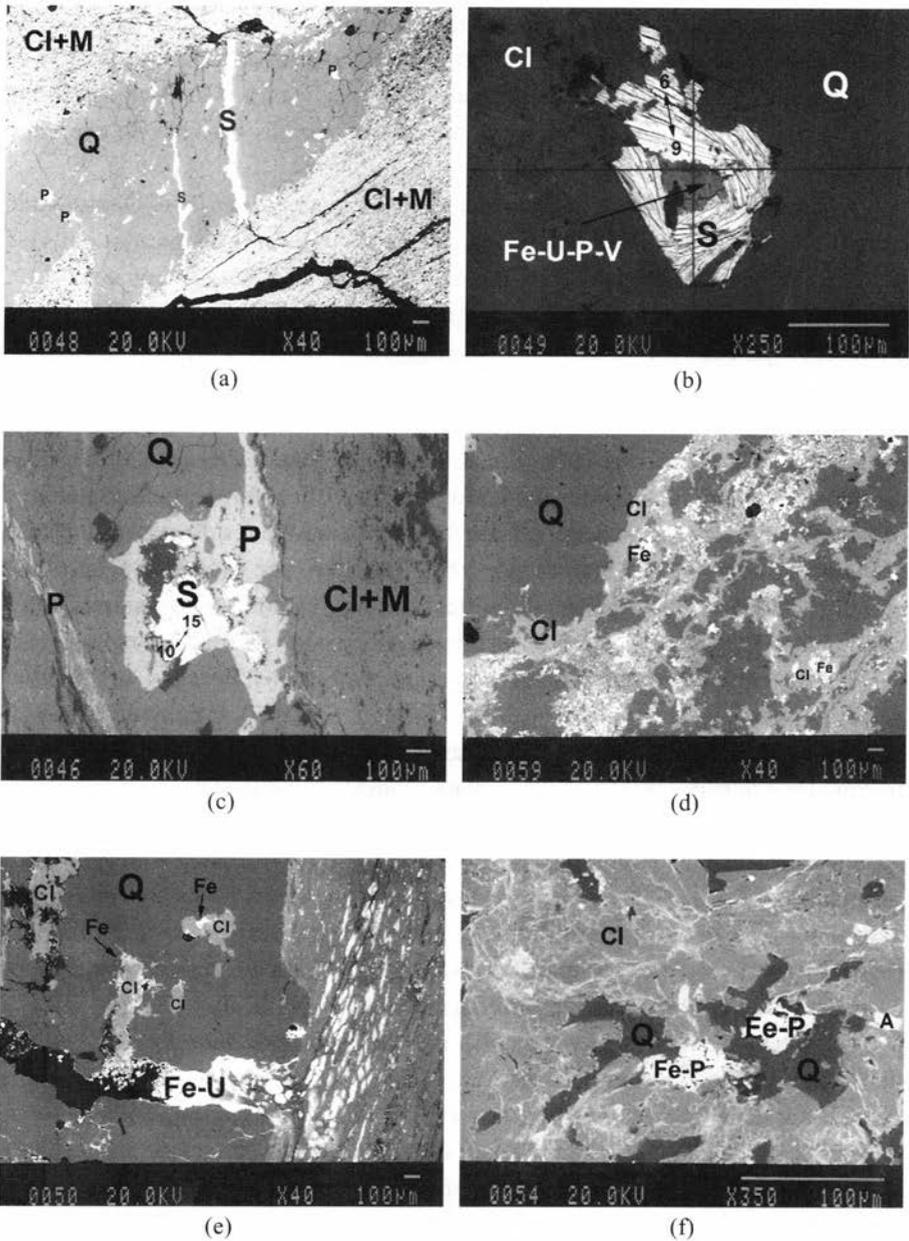
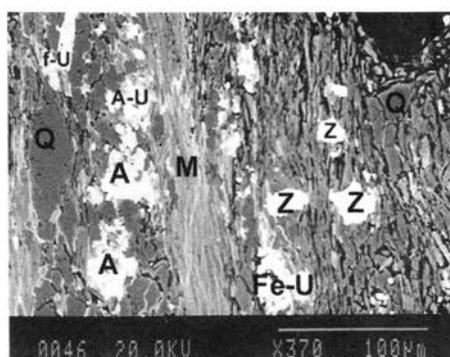
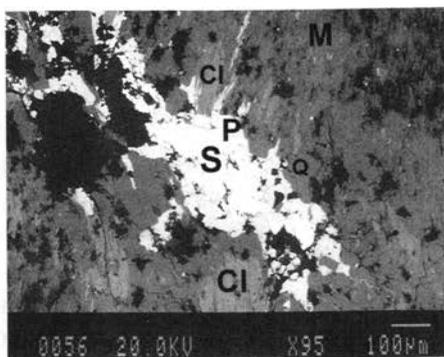


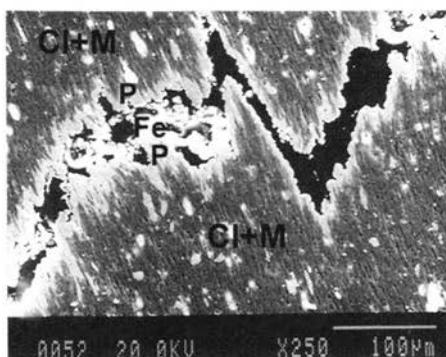
Fig. 2 – Micro-fotografias de minerais existentes nos filonetes de quartzo mineralizados e filito adjacente, obtidas por microsonda electrónica. Símbolos: A: Anatase, Cl: clorite, Fe: óxidos e hidróxidos de Fe, Fe-U: óxidos e hidróxidos de Fe portadores de U, Fe-P: óxidos e hidróxidos de Fe portadores de P, Fe-U-P-V: óxidos e hidróxidos de Fe portadores de U, P e V, M: moscovite, P: pirite, Q: quartzo, S: saleite, meta-saleite e Fe-saleite. 6↔9 e 10↔15 representam perfis de análises químicas nas microfotografias (b) e (c) respectivamente.



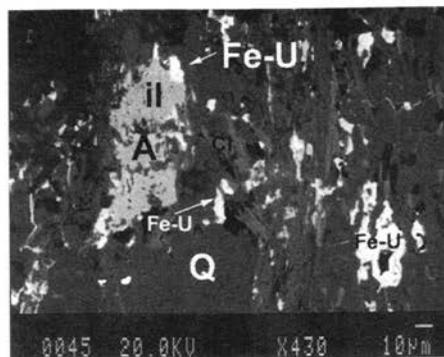
(g)



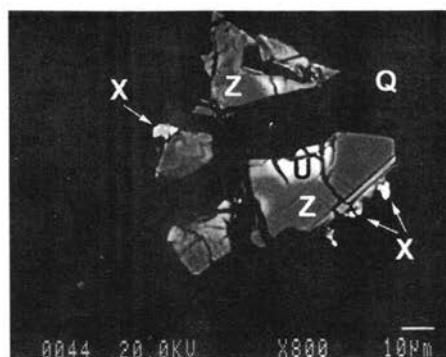
(h)



(i)



(j)



(l)

Fig. 2 (Continuação) – Micro-fotografias de minerais existentes nos filonetes de quartzo mineralizados e filito adjacente, obtidas por microsonda electrónica. Símbolos: A: Anatase, A-U: Anatase portadora de U, Cl: clorite, Fe: óxidos e hidróxidos de Fe, Fe-U: óxidos e hidróxidos de Fe portadores de U, f-U: fase portadora de U, il: composição próxima de ilmenite com U, M: moscovite, P: pirite, Q: quartzo, S: saleeite e meta-saleeite, X: xenotima, Z: zircão.

A redistribuição do U é fortemente condicionada pela alteração da clorite, que tem como consequência a formação de minerais argilosos e óxidos e hidróxidos de Fe (ferrihidrite, goethite e hematite) (fig. 2 d). Os óxidos e hidróxidos de Fe apresentam uma elevada capacidade sorvente relativamente ao urânio (fig. 2e). As análises químicas efectuadas nos óxidos e hidróxidos de Fe mostraram, de facto, teores de UO_2 que ultrapassam os 9 % (Tabela II) e, além disso, contêm P, Mg, Zn (Tabela II), o que foi também referido por MURAKAMI *et al.* (1997). Estes autores examinaram, por microsonda electrónica, micro-veios de goetite e hematite com alguns mm de largura e encontraram microcristais de saleíte com cerca de 10-50 nm. Explicaram do seguinte modo a cristalização dos microcristais: primeiramente ter-se-ia formado ferrihidrite, a qual teria incorporado por adsorção, co-precipitação, ou ambas o P dissolvido. O P seria, então, libertado durante a transformação de ferrihidrite para goetite e hematite. Esta fonte localizada de P e a existência de U disponível no local permitiria a precipitação dos microcristais de saleíte directamente nas superfícies da goetite e hematite. Dadas as reduzidas dimensões destes eventuais microcristais de saleíte (e meta-saleíte), não foi possível, neste estudo, verificar se o U encontrado nos veios de Fe traduziriam ou não a existência de tais microcristais, ou a adsorção dos iões urânios, ou ambos os fenómenos.

Deve, no entanto, salientar-se que para o caso da mina do Vale de Abrutiga encontrou-se, do mesmo modo, uma fase correspondente a óxido-hidróxido de Fe, sem U, mas com P (Tabela III), que poderia traduzir a adsorção do P por parte da ferrihidrite (fig. 2f).

Tabela II – Análises químicas representativas dos óxidos e hidróxidos de ferro portadores de U e P dos filonetes de quartzo e filito no contacto directo com estes filonetes do Vale de Abrutiga

Análise n.º	Filonetes de quartzo				Filito							
	AF2.2411				AF2.2415				AF5 2585			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
FeO	63.34	66.44	66.73	66.45	53.17	65.27	56.77	52.26	58.32	61.96		
MgO	-	0.03	0.02	0.05	0.10	-	0.13	0.05	0.16	0.01		
TiO ₂	-	0.06	-	0.24	-	-	-	-	0.07	0.05		
CaO	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.07	0.06	0.07	0.04	0.19	0.07		
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	0.45	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.46	0.66		
CuO	0.16	n.d.	n.d.	n.d.	0.05	0.03	0.03	-	n.d.	n.d.		
PbO	0.10	0.78	0.78	0.58	0.04	-	-	-	0.24	0.04		
SO	n.d.	0.03	0.01	0.06	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
V ₂ O ₅	n.d.	0.65	0.65	0.68	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		
ThO ₂	0.02	-	0.02	-	0.04	0.03	0.13	0.03	0.06	-		
UO ₂	5.63	9.13	8.14	8.11	3.04	3.46	4.50	3.49	1.66	1.57		
Na ₂ O	0.12	n.d.	n.d.	n.d.	0.11	0.13	0.08	0.06	0.09	0.27		
K ₂ O	0.01	n.d.	n.d.	n.d.	0.32	0.01	0.01	0.03	0.02	0.07		
SiO ₂	4.03	1.08	1.47	3.06	9.04	3.34	1.58	7.46	4.46	0.87		
Al ₂ O ₃	2.97	4.96	4.65	5.84	8.77	2.69	3.44	8.62	10.00	8.58		
P ₂ O ₅	-	n.d.	n.d.	n.d.	2.00	1.28	3.89	3.10	3.28	3.68		
T _{total}	76.39	83.16	82.47	85.52	76.73	76.30	70.63	75.14	79.01	77.83		

n.d.: não determinado, -: não detectado. Em algumas destas análises os altos teores de SiO₂ e Al₂O₃ encontrados serão devidos à existência provável de minerais argilosos, que assim como os óxidos e hidróxidos de Fe, serão resultantes da alteração da clorite. Analista: Marina M. S. Cabral Pinto.

Tabela III – Análises químicas representativas dos óxidos e hidróxidos de ferro portadores de P, mas sem U significativo dos filonetes de quartzo e do filito no contacto directo com estes filonetes do Vale de Abrutiga

Análise n.º	Filonetes de quartzo (AZ16)		Filito AF1287	
	1	2	3	4
FeO	61.88	63.87	68.00	65.59
MnO	5.71	2.03	2.61	0.30
MgO	0.16	0.10	0.13	0.31
CaO	0.71	0.53	0.20	0.06
PbO	0.14	0.02	0.01	0.03
ThO ₂	0.02	0.01	-	-
UO ₂	0.09	0.03	0.04	-
Na ₂ O	0.91	0.75	0.66	1.00
SiO ₂	1.24	0.78	0.29	1.10
Al ₂ O ₃	4.37	3.20	2.00	3.00
P ₂ O ₅	6.03	7.07	6.30	7.12
Total	81.25	78.39	80.24	78.51

n.d.: não determinado; -: não detectado; Analista: Marina M. S. Cabral Pinto.

A Tabela IV, Perfil A, mostra algumas análises químicas realizadas num agregado de fases portadoras de U do filito no contacto directo com os filonetes de quartzo (fig. 2g), que poderá corresponder a um dos estágios intermédios da formação dos fosfatos de urânio. Em algumas destas análises, os teores de SiO₂ e Al₂O₃ são muito elevados e poderão ser devidos à existência de minerais de argila nestes agregados, que, assim como os óxidos de ferro, resultaram da alteração da clorite. Foram, também, encontrados fosfatos de U a substituir os óxidos e hidróxidos de Fe com U e P (fig. 2b), indicando que, provavelmente, os fosfatos de urânio precipitam directamente à sua superfície, por saturação local com U, P, (Fe) e o Mg resultaria da lixiviação da clorite.

O Perfil B da Tabela IV mostra as análises químicas efectuadas ao agregado de cristais da figura 2 (b), correspondendo a análise 6 aos cristais mais próximos dos óxidos e hidróxidos de Fe e a análise 9 aos mais distantes. As análises efectuadas nos cristais que contactam com os óxidos e hidróxidos de Fe apresentam bastante mais Fe e menos U do que a composição estequiométrica de Fe-saleíte, dando a sensação de se tratar de uma fase anterior à sua completa formação, uma vez que contém teores próximos dos típicos dos seus elementos constituintes (U, P, Mg).

As figuras 2 (c) e (h) mostram cristais dos fosfatos de urânio em estudo rodeados por pirite. As análises químicas efectuadas num destes agregados de cristais (Fig. 2c), num filonete de quartzo, mostraram que os cristais mais próximos da pirite continham teores anormalmente elevados de Fe (Tabela IV, perfil C). A pirite resultará possivelmente da redução dos óxidos de ferro, originários dos fosfatos de U, na zona de decomposição anaeróbica, onde o material orgânico foi decomposto pelas bactérias redutoras dos sulfatos (STERN e RAINBIRD, 2001). A figura 2 (i) mostra pirite a rodear óxidos e hidróxidos de ferro.

Tabela 4 - Análises químicas (peso %) representativas de algumas fases portadoras de U dos filonetes de quartzo e filito no contacto directo com estes filonetes do Vale de Abrutiga

An. n.º	Filito (Amostra AF2.2422) Perfil A					Filonetes de quartzo (Amostra AF2409) Perfil B				Filonetes de quartzo (Amostra AF2.2420) Perfil C					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
FeO	46.8	40.14	21.24	15.49	15.84	7.03	3.15	1.51	0.70	18.22	11.73	10.86	4.78	2.11	1.86
MnO	-	-	-	0.05	-	0.05	-	0.01	-	-	-	0.01	0.03	0.09	-
MgO	0.12	0.08	1.84	2.26	2.12	4.21	4.35	3.84	3.83	3.37	3.72	3.36	4.23	3.11	3.65
TiO ₂	0.05	-	0.04	0.02	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.09	0.02	0.04	0.07	0.04	0.05
CaO	0.07	0.1	0.21	0.31	0.17	0.06	0.05	0.05	0.08	0.1	0.11	0.09	-	0.14	0.16
ZnO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
CuO	0.08	-	-	0.16	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	0.12	0.22
Y ₂ O ₃	-	-	0.01	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-
PbO	-	-	0.05	0.03	0.13	0.48	0.11	-	0.82	-	0.1	0.02	-	0.01	-
ThO ₂	0.13	-	0.07	-	0.11	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.09
UO ₂	2.28	1.93	28.73	38.6	31.81	62.76	68.2	68.1	67.62	44.78	52.36	46.9	59.07	61.77	58.21
La ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce ₂ O ₃	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Na ₂ O	0.11	0.11	0.15	0.29	0.19	0.09	0.01	0.03	-	0.05	0.03	0.01	-	0.04	-
K ₂ O	0.03	0.04	0.08	-	0.02	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	-
SiO ₂	11.12	17.73	11.15	6.28	12.4	0.02	-	-	-	0.1	0.1	1.09	0.02	0.11	0.07
Al ₂ O ₃	11.51	17.1	11.18	6.03	11.92	-	-	-	-	1.72	0.98	0.77	0.23	0.19	0.05
P ₂ O ₅	2.82	2.1	9.28	11.33	9.27	15.79	17.27	18.23	16.07	13.26	14.79	12.84	15.81	15.51	16.74
Total	75.12	79.33	84.03	80.85	83.98	90.49	93.14	91.78	89.14	81.69	83.94	75.99	84.34	83.24	81.10

An.: análises; n.d.: não determinado, -: não detectado. Analista: Marina M. S. Cabral Pinto.

Na mina do Vale Abrutiga, encontraram-se também cristais macroscópicos de saleíte em veios de largura milimétrica, tal como encontrado por MURAKAMI *et al.*, 1997, sem óxidos-hidróxidos de Fe-U-P, sugerindo que estes foram já totalmente substituídos (fig. 2a).

GEOQUÍMICA DE OUTROS MINERAIS PORTADORES DE URÂNIO EXISTENTES NA ÁREA MINERALIZADA

Os cristais de anatase estão zonados e os bordos intercrescidos com óxidos-hidróxidos de Fe (fig. 2j). Os núcleos apresentam composições estequiométricas, com baixos teores de U (Tabela V, análise 1), mas os bordos, no contacto com os oxi-hidróxidos de Fe são ricos em urânio e têm uma composição intermédia entre a anatase e a ilmenite, com menos Ti e mais Fe do que a composição estequiométrica da anatase (Tabela V, análise 2). O urânio encontrado nos bordos resulta, provavelmente da sua adsorção a partir dos óxidos-hidróxidos de Fe portadores de U intercrescidos (Tabela V, análise 3).

O zircão ocorre como cristais subédricos (Tabela V, cristal A), mas, na maioria, estão fracturados e alterados, apresentando zonamentos e dissolução dos cristais (fig. 2l). Os seus núcleos mostram composições estequiométricas ($Zr_{3.88}Hf_{0.05}Fe_{0.02}Si_{3.95}[Si_{4.04}O_{16}]$) (Tabela V), mas os bordos apresentam altos teores de urânio e água (18 % peso de UO_2 , 16 % peso de H_2O , por ex.) e baixos teores de SiO_2 and ZrO_2 (15.28 % peso e 44.75 % peso, respectivamente) (Tabela V, cristal B), sendo o balanço das suas fórmulas estruturais impossível, ($Zr_{3.91}Hf_{0.06}Fe_{0.14}Mg_{0.12}$

Th_{0.04})Σ_{4.26}[(Si_{2.74}Al^{iv}_{0.48}U_{0.70})Σ_{3.89}O₁₆], como referido por DEER *et al.* (1997). Os elevados teores de água e urânio dever-se-ão à alteração do zircão e à absorção do U a partir do fluido. Este estado de alteração dos bordos parece reflectir fenómenos de meteorização e lixiviação por águas meteóricas enriquecidas em U. Sabe-se, no entanto, que a fracturação dos cristais e a presença de elevados conteúdos de água e urânio são características dos estados metamíticos, ou amorfos, dos minerais (DEER *et al.*, 1997).

A rodar estes zircões enriquecidos em U ocorre frequentemente xenotima (Y_{3.21}REE_{0.96})Σ_{4.17}P_{3.86}O₁₆ (fig. 21). Esta é isoestrutural com o zircão e é usual a existência de soluções sólidas (por exemplo, WANG *et al.*, 2000). Contudo, a ocorrência de xenotima como inclusões discretas no zircão também não deve ser posta de lado (DEER *et al.*, 1997).

A clorite dos filonetes de quartzo mineralizados surge como agregados dispersos de ripidolite no meio do quartzo, como brunsvigite portadora de urânio associada a saleíte e/ou a meta-saleíte e como chamosite portadora de U, quando associada a óxidos e hidróxidos de ferro (fig. 2e, j, h, respectivamente e Tabela V). O urânio é adsorvido pela clorite, pois não foi encontrada correlação entre o U e qualquer outro elemento químico analisado na clorite. Nos cristais de clorite, os bordos apresentam maior teor de U do que os núcleos (Tabela V). O U está adsorvido nos bordos da clorite (tal como acontece na anatase, na moscovite, nos

Tabela 5 – Análises representativas da anatase, zircão, clorite e moscovite portadores de U, da mina do Vale de Abrutiga, Portugal Central

Ann. ⁿ	Anatase			Zircão			Ann. ⁿ	Clorite			Moscovite				
	1	2	3	Cristal				4	5	6	Cristal A		Cristal B		
				A	Núcleo	Bordo					Núcleo	Bordo	Núcleo	Bordo	
SiO ₂	0.75	2.75	3.06	32.08	31.68	15.28	SiO ₂	25.1	26.95	26.41	57.72	46.81	46.96	45.94	
TiO ₂	98.82	26.83	0.24	ZrO ₂	62.98	66.89	44.75	TiO ₂	0.07	0.05	–	0.19	0.25	0.19	0.13
Al ₂ O ₃	0.26	4.45	5.84	HfO ₂	1.26	0.99	1.1	Al ₂ O ₃	21.81	19.70	23.53	28.53	34.82	31.79	31.87
FeO	0.41	52.25	66.45	TiO ₂	0.03	–	0.43	Cr ₂ O ₃	0.02	0.01	0.1	nd	nd	nd	nd
MnO	0.01	0.03	–	Al ₂ O ₃	–	–	2.07	FeO	23.57	13.91	26.01	0.82	1.25	3.00	3.74
MgO	–	0.14	0.05	Fe ₂ O ₃	0.26	0.12	1.02	MnO	0.27	0.06	0.04	–	0.05	–	0.03
PbO	0.05	0.51	0.58	MgO	0.01	0.01	0.46	MgO	14.99	22.29	1.21	0.68	0.99	1.43	2.06
UO ₂	0.21	3.00	8.11	MnO	0.01	–	0.05	CaO	0.04	0.13	0.15	0.04	0.01	0.08	0.14
ThO ₂	–	0.07	–	WO ₃	0.03	–	0.10	BaO	0.03	nd	0.03	0.04	0.14	0.16	0.05
ZnO	0.02	0.37	0.45	PbO	0.17	0.23	0.19	Na ₂ O	0.02	0.24	0.08	0.24	0.34	0.39	0.3
Total	100.53	90.40	84.78	UO ₂	0.12	0.1	17.61	K ₂ O	0.01	0.01	0.35	7.85	9.16	7.86	7.08
				ThO ₂	0.11	–	0.91	PbO	0.05	0.02	0.10	–	–	–	–
				Total	97.06	100.02	83.97	UO ₂	0.04	0.12	2.50	1.01	1.51	1.13	1.64
								ThO ₂	0.01	0.01	0.08	–	–	–	–
								P ₂ O ₅	0.05	nd	2.33	nd	nd	nd	nd
								F	0.08	0.12	–	–	0.15	0.17	0.21
								Total	86.08	83.59	82.92	97.12	95.48	93.16	93.19
								O..F	0.03	0.05	–	–	0.06	0.07	0.09
								Total	86.05	83.54	82.92	97.12	95.42	93.09	93.1

Óxidos em % peso. “–” – não detectado, “n.d.” – não determinado. Anatase: “1” – centro do cristal, “2” – composição intermédia entre anatase e ilmenite, “3” – oxi-hidróxidos de Fe portadores de U intercrecidos. Clorite: 4 – ripidolite, 5 – brunsvigite, 6 – chamosite. Analista: M. M. S. C. Pinto.

oxi-hidróxidos de Fe) e resulta da sua mobilização, por processos de alteração, dos principais minerais portadores de U, como a uraninite, monazite e zircão (MURAKAMI *et al.*, 1997; HECHT e CUNEY, 2000). A chamosite, no contacto com os óxidos-hidróxidos de Fe portadores de urânio, apresenta mais elevados teores de U do que a brunsvigite no contacto com os fosfatos de urânio (Tabela V), sugerindo que o U foi libertado da clorite e foi formar os fosfatos de urânio.

A moscovite no contacto com os minerais portadores de urânio, como monazite, saleíte, meta-saleíte e Fe-saleíte (fig. 2a), tem um significativo conteúdo de U, e os bordos dos cristais apresentam teores mais elevados de U do que os respectivos núcleos (Tabela V), tal como verificado na clorite. Também não se verificaram correlações entre o U e qualquer outro elemento químico da moscovite, indicando que, provavelmente, o U foi adsorvido dos minerais portadores de urânio, como verificado por HECHT e CUNEY (2000) em Saskatchewan, Canada.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Presidente da Empresa Nacional de Urânio, ao Prof. B. J. Wood pela utilização da microsonda electrónica no Department of Earth Sciences, University Bristol, U.K através do EUGF – Bristol Facility contract ERBFMGECT 980128, ao Prof. M. R. Machado Leite e Doutor J. M. Farinha Ramos pela utilização da microsonda electrónica no Instituto Geológico e Mineiro no Porto; M. M. S. C. Pinto beneficiou de uma bolsa PRAXIS XXI. Este trabalho foi elaborado no âmbito do Centro de Geociências.

BIBLIOGRAFIA

- BASHAM I.R., BALL T.K., BEDDOE-STEPHENS B., MICHIE U.McL., 1982 – Uranium-bearing accessory minerals and granite fertility: II. Studies of granites from British Isles. Organ. Econ. Coop. And Develop., Paris. 398-413.
- DEER W., HOWIE R. e ZUSSMAN J., 1997 – Rock-forming minerals – Orthosilicates (volume 1A) (2ª edição). London: The Geological Society, 919 pp.
- FRONDEL C., 1958 – Systematic Mineralogy of Uranium and Thorium. US Geol Survey Bull. 1064, 400 pp.
- HECHT L., CUNEY M., 2000 – Hidrotermal alteration of monazite in the Precambrian crystalline basement of the Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada): implications for the formation of unconformity-related uranium deposits. Mineralium Deposita 35, 791-795.
- LENCASTRE J., 1964-5 – Contribuição para o estudo dos minerais secundários de urânio portugueses. Comunicações dos Serviços Geológicos de Portugal, Lisboa 49, 6-73.
- MURAKAMI T., OHNUKI T., ISOBE H., 1997 – Mobility of uranium during weathering. Am. Miner. 82, 888-899.

- PINTO M. M. S. C., 2001 – Mineralizações uraníferas no Vale de Abrutiga e estudo do impacto ambiental da sua exploração. Tese para a obtenção do grau de mestre, D. C. T. da F. C. T. da Universidade de Coimbra, 312 pp.
- PIRET e DELIENS, 1980 – Nouvelles données sur la saléeite holotype de Shinkolobwe. *Bull. Minéral*, 103, 630-632.
- PONTE M.J.B., PEREIRA L.C.G., 1991 – Aspectos da estrutura do Ordovícico da região de S. Paio – Ázere (Tábua – Central Portugal). *Memórias e Notícias, Publ. Mus. Lab. Mineral. Geol. Univ. Coimbra* 12, 109-120.
- SILVA M.M.V.G. e NEIVA A.M.R., 1999/2000 – Geochemistry of Hercynian Peraluminous Granites and their Minerals from Carregal do Sal-Nelas-Lagares da Beira Area, Central Portugal. *Chem. Erde*. 59, 329-349.
- STERN R. A. e RAINBIRD R. H., 2001 – Advancements in xenotime U-Pb geochronology by ion microprobe. 11th Annual V. M. Goldschmidt Conference, U. S. A., p. 3872, LPI Contribution N.º 1088. The Lunar and Planetary Institute, Houston.
- STUMM W. e MORGAN J. J., 1981 – *Aquatic Chemistry*, 2nd Edition. Wiley-Interscience, New Yourk, 780 pp.
- VOHTEN R. e VAN SPRINGEL, K. 1996 – A natural ferrous substituted saléeite from Arcu su Linnarbu, Capoterra, Clagliari, Sardina. *Mineralogical Magazine* 60, 647-651.
- WANG R. C., ZHAO G. T., LU J. J., CHEN X. M., XU S. J. e WANG D. Z., 2000 – Chemistry of Hf-rich zircons from the Loashan I- and A-type granites, Eastern China. *Mineralogical Magazine* 64 (5), 867-877.
- WEIGEL F. e HOFFMANN G., 1976 – The phosphates and arsenates of hexavalentactinides. Part I. Uranium. *Journal Less-Common Metals* 44, 99-123.