

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA

==

INFORME N.º 21

Pechblendas con Alto Contenido de Circonio
de Guandacol, La Rioja (Argentina)

por

C. E. GORDILLO, E. LINARES y R. J. POLJAK

==

BUENOS AIRES

1959

SUMMARY

In this short note, two high zirconium pitchblendes from La Rioja (Argentina) are studied. The pitchblende occurs in small very pure lenses and thin layers in sedimentary Carboniferous strata and it is characterized by an anomalous high content of Zr up to 5% ZrO_2 .

The zirconium is in acid-soluble state and was probable coprecipitated with the uranium as a hydrolysed compound. The associated sandstone contain only trace amounts of Zr. It is assumed that this uraniferous area is well characterized by this element.

The paper includes the microscopical study, complete chemical analysis and the X-ray diffraction investigation of the best preserved sample. The density and structure of this pitchblende, on a "defect lattice hypothesis" of uranium cations is finally discussed.

PECHBLENDAS CON ALTO CONTENIDO DE CIRCONIO DE GUANDACOL, LA RIOJA (ARGENTINA)

C. E. GORDILLO, E. LINARES y R. J. POLJAK

INTRODUCCION

La presencia de circonio en uraninitas y pechblendas en cantidades mayores del 1 % es casi desconocida. El único antecedente bibliográfico que hemos encontrado al revisar más de 60 análisis es el de la pechblenda de Black Hawk, Colorado, U.S.A., obtenida de una veta hidrotermal y analizada por F. W. Hillebrand (1). El alto contenido de circonio de esta pechblenda (7,59 % de ZrO_2) ha llamado siempre la atención de los mineralogistas, y es así como en la séptima edición del *Dana's System of Mineralogy*, V. I, pág. 612, se hace la siguiente observación: "the presence of important amounts of Zr in this analysis needs verification".

La solución sólida de circonio en estos minerales está, en efecto, muy limitada por la gran diferencia entre el tamaño del ion Zr ($0,07 \text{ \AA}$) y el ion U ($1,05 \text{ \AA}$), lo cual hace que aun en uraninitas formadas a altas temperaturas la sustitución de uno por otro sea inferior al 0,5 % de ZrO_2 .

Recientemente, el profesor Frondel nos ha informado que en varios yacimientos de rocas sedimentarias portadoras de uraninita de Wyoming, U.S.A., se dice haber encontrado zircón (de la variedad alterada conteniendo OH^-) formando un fino cemento blanco en la arenisca. Desafortunadamente, hasta el presente no hay datos publicados de este hallazgo ni se ha determinado el contenido de circonio de la arenisca ni de la uraninita asociada. Tampoco sabemos si esta variedad de zircón se disuelve en ácido, aunque es posible que sólo lo sea parcialmente.

Como durante las investigaciones efectuadas sobre el mineral primario de las minas nucleares "Sonia", "La Marthita" y "El Pedregal", se halló que las mismas contenían un alto contenido de circonio —lo que no había sido registrado en los análisis realizados anteriormente sobre uraninitas y pechblendas (2)—, creemos de interés dar a conocer los datos obtenidos sobre las citadas muestras.

UBICACION Y DESCRIPCION DE LOS YACIMIENTOS

Las muestras motivo de este estudio provienen de los depósitos uraníferos "La Marthita", "Sonia" y "El Pedregal", ubicados en el área del cerro El Toro, a unos 25 km al oeste de Guandacol, departamento de General Lavalle, provincia de La Rioja.

La geología de la zona está constituida por lutitas, areniscas y calizas del Ordovícico superior, sobre las que se disponen lutitas, limolitas, areniscas y grauvacas correspondientes al Devónico. Siguen por encima sedimentos del Carbónico, entre los que se destacan arcosas, arcillitas, areniscas y lutitas de la Formación Panacán, los que se hallan cubiertos por un conglomerado y areniscas de posible edad Pérmica. Diques porfíricos y filones capas andesíticos, de supuesta edad Triásica, atraviesan el conjunto.

La mineralización se localiza dentro de la Formación Panacán, en un banco de areniscas claras, donde forman a veces delgadas guías de un centímetro de ancho y en otros casos formaciones nodulares, constituidas principalmente por pechblenda. Tanto las guías como los nódulos mineralizados no presentan una distribución definida.

La pechblenda es el mineral de uranio primario, y en algunos casos se presenta masiva, pura y algo fracturada, con un peso específico elevado, mientras que en otros se halla mezclada íntimamente con los minerales de la roca portadora, como ser, cuarzo y feldspatos. Por lo general se encuentra alterada, rodeada entonces por minerales secundarios, los que también rellenan las pequeñas fisuras y fracturas que la atraviesan. Hasta el presente se ha verificado que los minerales de alteración más comunes corresponden principalmente al grupo de los óxidos hidratados de uranio, habiéndose identificado entre ellos: masuyita ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), becquerelita ($7\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), curita ($3\text{PbO} \cdot 8\text{UO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y fourmarierita ($\text{PbO} \cdot 4\text{UO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Asimismo, se constató la existencia del vanadato carnotita, del sulfato zippeita y del mineral fluorescente schroekingierita, aun cuando este último se halla en muy reducida cantidad.

Entre los minerales asociados a ella, además de los carbonatos de cobre malaquita y azurita, se identificó calcita, baritina y óxidos de hierro hidratados.

Al microscopio de luz refleja presenta las características comunes de pechblenda, como ser, bajo poder reflectivo, color de reflexión gris castaño claro e isótropa. Algunas de las muestras presentan una superficie fresca y límpida, mientras que en otras, en especial las muy fracturadas, se observa la textura moteada, típica de este mineral cuando se halla en procesos de alteración.

ANALISIS QUIMICOS

El análisis cuantitativo se realizó sobre muestras puras, cuidadosamente seleccionadas, y el valor de los componentes principales se verificó con resultados satisfactorios.

Tratando la pechblenda con HNO_3 1 : 4 (2 ml de ácido por cada 0,1 g de muestra) en baño maría durante 3 horas, se disuelve el 75 % del circonio, y el 25 % restante sólo se puede disolver calentando con H_2SO_4 concentrado hasta humos blancos.

ANÁLISIS QUÍMICOS DE LAS PECHBLENDAS

	"La Marthita"	"Sonia"	"El Pedregal"
PbO	1,61	1,15	
(Pb)	(1,49)	(1,07)	
UO ₂	39,20	30,39	
UO ₃	45,50	49,81	
(U total)	(72,42)	(68,24)	
(U ₃ O ₈)	(85,40)	(80,47)	(70,48)
ThO ₂	tr.	tr.	
Tierras raras	0,14	0,22	
ZrO ₂	4,67	4,99	3,25
CaO	2,45	2,59	
BaO	0,35	tr.	
MgO	0,03	0,03	
SiO ₂	0,58	0,98	
TiO ₂	0,08	0,25	
Fe ₂ O ₃	1,59	2,54	
Al ₂ O ₃	0,05	0,85	
MnO	0,16	0,13	
P ₂ O ₅	0,25	n. d.	
V ₂ O ₅	tr.	0,06	
SO ₃	0,48	0,28	
CuO	0,64	0,32	
Na ₂ O	0,19	n. d.	
K ₂ O	0,09	n. d.	
H ₂ O	1,86	3,63	
<i>Total</i>	99,92	98,22	
Peso específico (4° C) ...	7,886	6,741	

ROENTGENOGRAFIA

El examen de una astilla del material de "La Marthita", según la técnica propuesta por Cohen (1953), indica un agregado policristalino de grano muy fino, propio de una pechblenda, sin indicios de orientación preferencial (ver fig. 1).

Los diagramas de polvo tomados en una cámara de 100 mm de diámetro, con montaje asimétrico, no dan otras líneas que las propias de la fase cúbica del UO₂. Este dato es interesante en relación a la posible presencia de un mineral portador de Zr. Las líneas de ángulos superiores son difusas y ensanchadas y no permiten un cálculo fidedigno de la constante reticular. Calentando el polvo del mineral a 430° C al vacío durante 48 horas, la nitidez de las líneas del diagrama de polvo mejora muy poco. No obstante, es posible obtener una extrapolación bastante lineal (fig. 2), ya sea con la función de Nelson y Riley o simplemente con la de $\cos^2 \theta$. El valor de la constante reticular resulta ser $a_0 = 5.386 \text{ kX}$ ($\lambda = 1,93339 \text{ kX}$).

Valores de este orden de magnitud son frecuentes en pechblendas halladas en depósitos en rocas sedimentarias, como se puede observar cotejando los valores dados por Berman (1957).

Fórmula estructural y densidad

Si sólo tomamos en cuenta el $\text{UO}_2 + \text{UO}_3$ del análisis, la fórmula estructural puede escribirse $4\text{UO}_{2.33}$. En ella suponemos una solución sólida intersticial de oxígeno y la persistencia de la fase cúbica, estructura tipo fluorita. Sin embargo, esta fórmula estructural no permite calcular una densidad acorde con la experimental. Si, en cambio, admitimos un defecto en el retículo de cationes uranio, esa posibilidad existe. Para aclarar el concepto digamos que, desde el punto de vista de una estructura iónica, un defecto de cationes implica un desequilibrio electrostático. Este puede compensarse de dos maneras: a) excitación de uranio tetravalente a hexavalente; b) intervención de otros cationes en reemplazo del uranio, por ejemplo: Ca, Pb, Ce, Th, etc., y aun H.

La inclusión de este último es por el momento sólo una aproximación grosera, pues o bien este catión participa en la estructura, o bien se halla presente en forma de agua u otra forma en estructuras distintas de la del UO_2 ; de cualquier manera, su efecto es el mismo, o sea, el de provocar una marcada disminución en la densidad de la sustancia. Con estos principios podemos calcular la densidad de la pechblenda de "La Marthita" tomando en primera aproximación los óxidos de Pb, U, Zr, Fe, Cu, Ca, más el agua, dados por el análisis químico. Obtenemos así los siguientes números relativos de cationes (para oxígeno = 2) y demás datos:

Elemento	Número relativo de átomos	Peso en unidad atómica	Número de cargas
O	2	32,00	4.000 (-)
U	0,5870	139,90	
Pb	0,0139	2,89	
Zr	0,0732	6,77	
Fe	0,0384	2,15	4.002 (+)
Cu	0,0155	0,99	
Ca	0,0827	3,31	
H	0,4055	0,41	
Total		188,42	

El número de cationes excede a la unidad, pero este dato no es tan significativo, en este caso, como el del equilibrio electrostático, que se cumple bien. El peso molecular resulta ser, así, P.M. = 753,68, y la densidad calculada, tomando como volumen de la celda unitaria

$$V = 157,30 \text{ \AA}^3 \text{ (} a_0 = 5,397 \text{ \AA} = 5,386 \text{ kX) , es}$$

$$\delta_{\text{calc}} = 7,958.$$

Y al ser la densidad observada (pág. 7) $\delta_{\text{obs}} = 7,886 \text{ g/cm}^3$, el error porcentual es $\epsilon \sim 1 \%$.

CONCLUSIONES

La posibilidad de sustitución del ion Zr por el ion U es muy limitada debido a la diferencia de sus radios iónicos, aun en las uraninitas formadas a altas temperaturas. Esa posibilidad es mucho menor en el caso de las pechblendas de Guandacol, ya que las mismas provienen de depósitos en rocas sedimentarias que se suponen formados a bajas temperaturas.

Ello nos hace descartar provisoriamente la posibilidad de un reemplazo del uranio por el circonio, y nos inclinamos a creer que este elemento está íntimamente mezclado con la pechblenda como un compuesto de circonio ácido soluble aun no determinado.

Todo esto parece confirmarse por las observaciones microscópicas y roentgenográficas, en las que no se ha observado ninguna otra especie ni variación en las características de la pechblenda.

Finalmente, debe destacarse que la existencia de circonio como un compuesto hidrolizado y aun soluble no es imposible en el ciclo sedimentario, y ya V. M. Goldschmidt (3) (pág. 426) lo admite cuando dice: "The greater part of the zirconium (and the hafnium), however, is probably concentrated in hydrolysate sediments such as clays and bauxites, either as very finely divided zircon or as some secondary zirconium oxide, or possibly, phosphate", y más adelante añade: "Various observations give the impression that the circulation of dissolved zirconium and hafnium compounds is of greater importance than has hitherto often been assumed".

El análisis de la arenisca asociada con nuestras pechblendas sólo acusó trazas de circonio del orden de 0,05-0,1 % de ZrO_2 . No se ha realizado aún una exploración prolija del circonio en los sedimentos de la zona ni se han podido determinar los factores geoquímicos que han hecho posible la asociación uranio-zircón.

Agradecemos al ingeniero V. ANGELELLI y al doctor P. N. STIPANICIC por su interés en el trabajo y sus sugerencias. Al profesor FRONDEL, de la Universidad de Harvard, por sus valiosas informaciones sobre el tema.

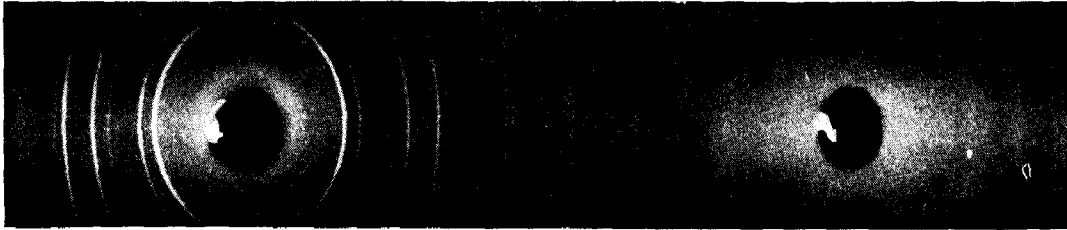


FIG. 1. — Diagrama de rayos X de pechblenda de "La Marthita". Radiación Cu, filtro Ni. Cámara de 57,3 cm de diámetro.

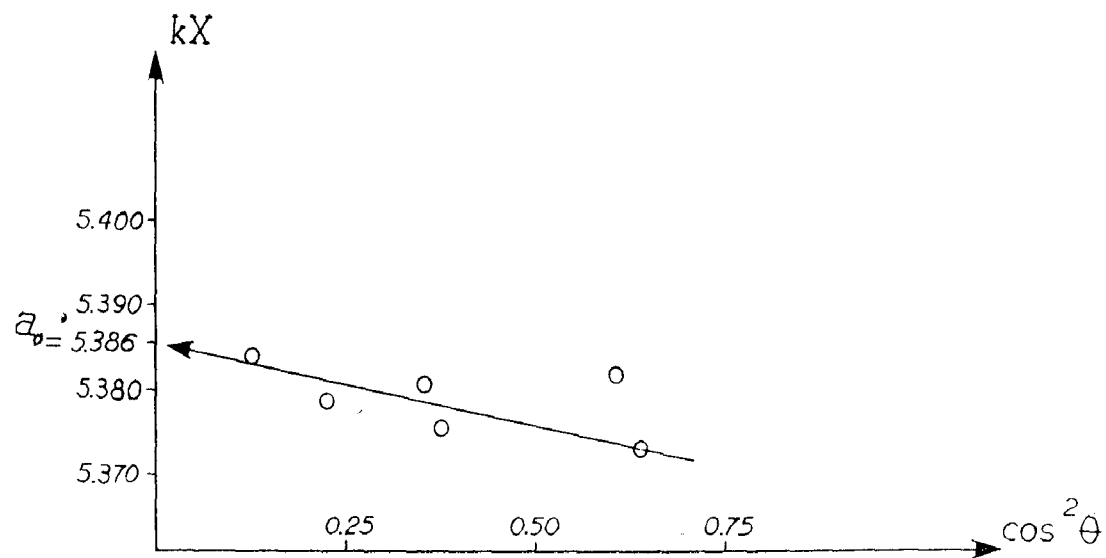


FIG. 2. — Extrapolación del valor de la constante reticular de la pechblenda de "La Marthita" ($\text{FeK}\alpha$, $\lambda = 1,93339 \text{ kX}$).

BIBLIOGRAFIA

1. Hillebrand, W. F.: *On the occurrence of nitrogen in uraninite and on the composition of uraninite in general*. U. S. Geol. Survey Bull., 78, 1891.
2. Gordillo, C. E.; Linares, E., y Poljak, R. J.: *Contribución al conocimiento de algunas uraninitas y pechblendas de la República Argentina*. C.N.E.A., Geol., I, 1, 1957.
3. Goldschmidt, V. M.: *Geochemistry*. Oxford University Press, 1954.
4. Cohen, W. J.: *A note on Pitchblende and Uraninite*. U.S.A.E.C., Ann. Rep., RME. 3045, 1953.
5. Berman, R. M.: *The role of lead and excess oxygen in uraninite*. Amer. Miner., 42, 11-12, 1957.

Editado por el Departamento de Información de la
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Av. del Libertador General San Martín 8250
Buenos Aires - República Argentina
Noviembre 1959