

Levantamentos Gamaespectrométricos em Granitos Diferenciados. I: Revisão da Metodologia e do Comportamento Geoquímico dos Elementos K, Th e U

*Gamma-spectrometric Surveys in Differentiated Granites.
I: a Review of the Method, and of the Geochemical Behavior of K, Th and U*

Horstpeter Herberto Gustavo José Ulbrich¹ (hulbrich@usp.br), Mabel Norma Costas Ulbrich¹ (mulbrich@usp.br), Francisco José Fonseca Ferreira² (francisco.ferreira@ufpr.br), Luizemara Soares Alves³ (luizemara@petrobras.com.br), Gilson Burigo Guimarães⁴ (gburigo@ig.com.br), Allan Fruchting⁵ (allan.fruchting@vmetais.com.br)

¹Departamento de Mineralogia e Geotectônica - Instituto de Geociências - USP
R. do Lago 562, CEP 05508-080, São Paulo, SP, BR

²Departamento de Geologia - Centro Politécnico - UFPR/LPGA, Curitiba, PR, BR

³Petrobras S. A. - Exploração/Geofísica/Métodos Potenciais, Rio de Janeiro, RJ, BR

⁴Departamento de Geociências - UEPG, Ponta Grossa, PR, BR

⁵Votorantim Metais, São Paulo, SP, BR

Recebido em 28 de novembro de 2007; aceito em 05 de agosto de 2008

RESUMO

Este trabalho é parte do projeto de estudo detalhado do Complexo Granítico Cunhaporanga (CGC), neoproterozoico, aflorante na região do Arco de Ponta Grossa (estado do Paraná, SE do Brasil). Inicialmente, foram utilizados os arquivos dos dados gamaespectrométricos do Projeto Aerogeofísico Serra do Mar Sul, da década de 70, em levantamento realizado para a CPRM. A seguir, foi realizado levantamento gamaespetrométrico terrestre, concentrado nas áreas do Granito Joaquim Murtinho (GJM), à NW, e do Granito Serra do Carambei, à SW. Os estudos geofísicos sobre o GJM são apresentados como duas contribuições: nesta primeira, são discutidas a metodologia e a representação dos dados gamaespectrométricos em mapas *color-scale*, indicando que as respostas em granitos dependem fortemente de um fator climático, devido à mobilidade do K durante intemperismo em ambientes de clima subtropical com fortes chuvas, fator que também controla a migração mais acentuada do U. São citados os minerais portadores de U e Th, documentados em granitoides, e inventariados os processos que controlam a mobilidade de K, U e Th em solos. Nestes climas, sinais fortes do K sobre granitoides indicam preservação de rocha fresca e/ou alteração hidrotermal, enquanto que sinais diminuídos ou nulos evidenciam sua lixiviação por intemperismo. U e Th devem ficar retidos no solo residual, em minerais “resistentes”, com possibilidade de enriquecimento seletivo, com possível transporte coluvial para níveis topográficos inferiores. A solubilidade maior de U (como íon uranila) facilita a sua liberação, com migração, limitada pela retenção total ou parcial em fases minerais e orgânicas pedogênicas. O Th deve ficar retido na sua quase totalidade nas fases de “resistatos” e, quando liberado, incorporado nas substâncias pedogênicas orgânicas e inorgânicas.

Palavras-chave: Complexo Granítico Cunhaporanga, granitos evoluídos, levantamentos gamaespectrométricos terrestres, minerais portadores de U-Th em granitos, comportamento do K-Th-U no intemperismo.

ABSTRACT

This contribution is part of a research project on the Neoproterozoic Cunhaporanga Granitic Complex (CGC), cropping out in the Ponta Grossa Arch (Paraná state, SE Brazil). An initial study used the gamma-spectrometric data of the Serra do Mar Sul Aerogeophysical Project, performed during the 70's for CPRM. Later, terrestrial gamma-spectrometric surveys focused on the study of the differentiated Joaquim Murtinho Granite (JMG) in the NW corner of CGC, and the Serra do Carambei Granite, to the SW. In this paper, the results obtained for JMG are presented in two parts. The first deals with methodology and the presentation of several gamma-spectrometric “color-scale” maps, indicating that results obtained in

granites depend strongly on a climatic factor, given the mobility of K during weathering in subtropical climates with strong rainfalls, also favoring a greater mobility of U. Minerals that are U and Th hosts, documented in granites, are reviewed, together with the weathering processes that control the mobility of K, U and Th in soils. Strong K signals in granitic areas submitted to these climates document the presence of fresh rock and/or effects of hydrothermal alteration, while weak or nil signals are evidence of strong leaching of K during weathering. U and Th will be retained in the residual soils, in part leading to their selective enrichment, also coupled with soil migration to lower topographic levels by colluvial transport. The larger solubility of U (as uranyl ion) allows its liberation under oxidizing conditions, and its migration, limited by the possibility of absorption in newly formed mineral and organic soil phases. Th should be retained almost totally in resistant phases and, when liberated in solution, will mostly be fixed in organic and inorganic soil substances.

Keywords: Cunhaporanga Granitic Complex, evolved granites, gamma-spectrometric terrestrial survey, U-Th minerals in granites, behaviour of K-Th-U during weathering.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho faz parte do projeto intitulado “Os Granitoides do Complexo Granitoide Cunhaporanga, PR: estudos geofísicos, geoquímicos e mineralógicos”, financiado pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). O Complexo Granítico Cunhaporanga (CGC), ocupando perto de 3.000 km² de área aflorante, é um dos mais importantes constituintes do embasamento na região do Arco de Ponta Grossa (APG; localização na Figura 1). Uma fase anterior do presente estudo foi iniciada em 1990 com trabalhos geológicos de detalhe na parte NW do CGC, na região de afloramentos do Granito Joaquim Murtinho (GJM), na localidade do mesmo nome, constituído principalmente por leucogranitos diferenciados, ricos em feldspato potássico (“alaskitos”), portanto com potencialidade para mostrar-se enriquecido em U e Th, além do K (Guimarães, 1995; Guimarães e Ulbrich, 1996; ver também Ferreira et al., 2009, nesta publicação).

Numa segunda etapa do projeto, realizada entre 1995 e 2000, os estudos abarcaram a totalidade do CGC (Guimarães, 2000; Guimarães et al., 2006). Parte significativa desta segunda parte foi dedicada ao estudo de parâmetros geofísicos, começando com uma nova avaliação dos resultados obtidos na década de 70 pelos levantamentos aerogeofísicos (aerogamaespectrometria e aeromagnetometria) do Projeto Serra do Mar Sul, realizados para a CPRM, a Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (GEOFO-TO, 1978a, 1978b; CPRM, 1978; Guimarães, 2000; Guimarães et al., 2001), aproveitando as revisões posteriores, com correção de trajetória e nivelamento dos voos e a conversão de cps (contagens por segundo) em dados quantitativos (%K e os “equivalentes” eTh e eU, expressos em ppm; BARMP, 1997; Misener et al., 1997; ver também Ferreira et al., 2006a).

Estes estudos foram completados com levantamentos terrestres em regiões do CGC (gamaespectrometria, magnetometria e medição de susceptibilidade magnética, e estudos gravimétricos em escala crustal), com resultados parciais

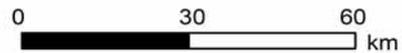
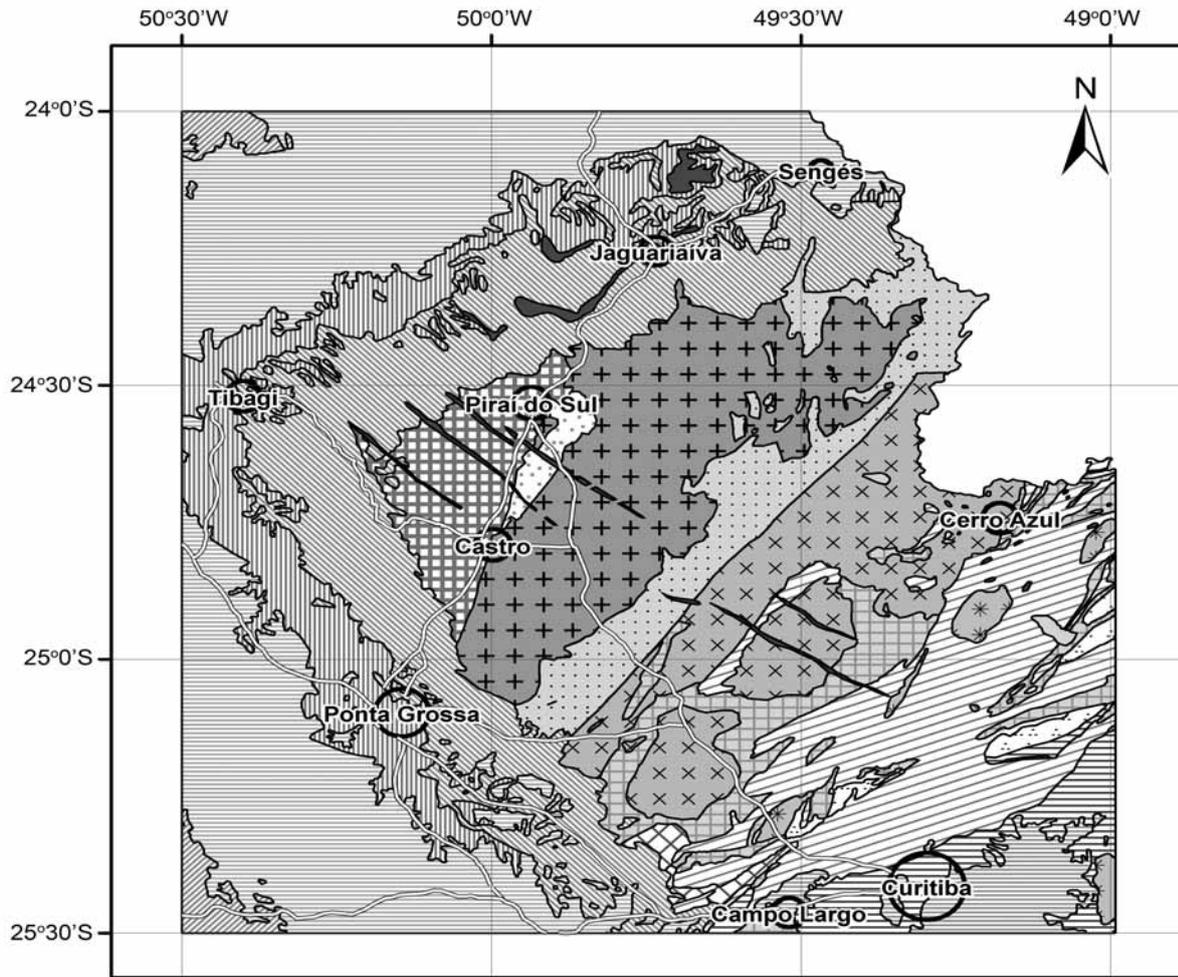
apresentados recentemente (Shukowsky et al., 2006; Ferreira et al., 2001, 2006b; Alves, 2006; Alves et al., 2006).

OBJETIVOS

As regiões com afloramentos de rochas granitoides deveriam mostrar respostas gamaespectrométricas marcantes em mapas de contagem total, K, Th e U, por esperar-se nessas rochas teores relevantes desses elementos e, em consequência, destaques positivos, frente às rochas vizinhas não-graníticas. Em geral, a granitogênese deve conduzir a marcado enriquecimento em K, Th e U, os três elementos objeto de nosso interesse. A tendência está caracterizada pela sua concentração na crosta continental superior, o local de colocação preferencial dos corpos graníticos em escala crustal. Nela, os teores médios propostos são de 2,32% de K, 10,5 ppm de Th e 2,7 ppm de U (Rudnick e Gao, 2004), muito superiores aos que caracterizariam a geoquímica do manto (em média, 250, 0,085 e 0,021 ppm, respectivamente; Sun e McDonough, 1989), portanto com fator de enriquecimento em torno de 100, 125 e 130 vezes para K, Th e U, respectivamente.

Na literatura atual, as interpretações correntes de dados gamaespectrométricos baseiam-se fortemente em trabalhos prévios realizados em países como Canadá e Austrália, pioneiros na aplicação da metodologia terrestre e aérea para fins de mapeamento geológico e da definição de áreas promissoras para estudos prospectivos de detalhe (jazidas potenciais de U e Th, áreas com alteração hidrotermal etc.; Ward, 1981; Wilford et al., 1997; Minty, 1997; Pickup e Marks, 2000; Pires, 1995).

Em comparação com estas áreas, a maior parte do território brasileiro caracteriza-se por estar sujeita a *forte intemperismo*, com regimes de chuvas sazonais intensas e temperaturas médias elevadas, o que provoca a lixiviação do potássio, fator que também pode deixar suas marcas na mobilidade supérgena do U e Th, um fenômeno, portanto, que diferencia estas regiões das exposições em Austrália e Canadá, com climas diferentes.



Unidades Geológicas

	Formação Guabirota		Complexo Cunhaporanga
	Intrusivas alcalinas		Complexo Três Córregos
	Intrusivas básicas		Granitoides
	Grupos Passa Dois e Guatá		"Quartzito Serra das Pedras"
	Grupo Itararé		Grupo Itaiacoca
	Formação Ponta Grossa		Grupo Açungui
	Formação Furnas		Formação Água Clara e correlatas
	Grupo Castro		Grupo Apiai-Mirim
	Grupo Camarinha		Complexo Costeiro
			Rodovias
			Cidades

Brasil - Estado do Paraná
Localização da área



Figura 1. Mapa geológico simplificado da região do Arco de Ponta Grossa, Paraná, identificando as mais importantes unidades estratigráficas (fonte: G. B. Guimarães, comunicação pessoal).

Por este motivo, faz-se necessário, nesta primeira parte, uma revisão da metodologia de aquisição de dados e de sua representação em mapas gamaespectrométricos e, em especial, sobre o comportamento geoquímico dos elementos K, Th e U, bases importantes para avaliações corretas das respostas gamaespectrométricas.

Numa segunda parte, são apresentados os resultados colhidos nos levantamentos terrestres na região do Granito Joaquim Murtinho (GJM) (Guimarães, 1995, 2000; Ferreira et al., 2009, nesta publicação).

GEOLOGIA REGIONAL

O CGC é constituído por variados tipos de granitoides, predominando os de natureza cálcio-alcálica. Leucosienogranitoides e álcali-feldspato leucogranitoides (“alaskitos”) aparecem constituindo apenas dois corpos tardios, o já citado GJM e, a SW, o Granito Serra do Carambeí (Guimarães, 1995, 2000; Prazeres Filho, 2000, 2005; Figura 1). Aparecem ainda megaenclaves mapeáveis (e.g., o “Quartzito Serra das Pedras”, considerado correlato a rochas do Grupo Itaiacoca).

O CGC é intrusivo, à E, no Grupo Itaiacoca, de idade neoproterozoica, formado predominantemente por rochas metassedimentares clásticas associadas a rochas carbonáticas, além de rochas metavulcânicas subordinadas (e.g., Szabó et al., 2006). A W, ele está em contato com o Grupo Castro, do Neoproterozoico ao Eocambriano, com sedimentos clásticos imaturos de granulação variada e rochas vulcânicas e hipoabissais intermediárias a ácidas, contidos numa estrutura de graben (e.g., Trein e Fuck, 1967; Moro, 1993). Separado do Grupo Itaiacoca pela zona de cisalhamento Itapirapuã (ZCI), ocorre o Complexo Granítico Três Córregos (CGTC), aflorante também no estado de São Paulo. Todas estas rochas são cortadas por diques de diabásio (e.g., Marques e Ernesto, 2004), correlacionáveis às rochas basálticas da Formação Serra Geral, do Neocomiano.

A estrutura dominante na região é o Arco de Ponta Grossa, um arqueamento regional que afeta todo o embasamento no Paraná, e que se manifesta como “alto estrutural” com direção NW-SE, identificada por provocar uma marcada concavidade, para SE, nos afloramentos das formações sedimentares que constituem, mais para W, a Bacia do Paraná (Figura 1).

METODOLOGIA

Raios Gama

O decaimento radioativo é em geral acompanhado por geração de raios α , β e gama. A emissão de raios gama é gerada dos isótopos “filhos”, imediatamente após a ocor-

rência do decaimento, mas por vezes com intervalos de algumas horas (Adams e Gasparini, 1970; Minty, 1997; Boyle, 1982; Faure, 1986; Greenwood e Earnshaw, 1984). A sua baixa energia penetrativa permite que sejam atravessados apenas 30 a 40 cm de rocha e solos e várias dezenas de metros de ar (Minty, 1997). Caracterizam-se por frequências entre 10^{19} e 10^{21} Hz, equivalentes a comprimentos de onda de 10^{-9} a 10^{-11} cm, com energias entre 40 KeV e 4 MeV, vizinhos portanto aos raios X (comprimentos de onda de 10^{-9} a 10^{-7} cm).

A gamaespectrometria, ajustada para finalidades geológicas, mede a abundância relativa ou a concentração de K, U e Th em rochas, sedimentos e solos, através da detecção da radiação gama emitida durante o decaimento radioativo natural destes elementos (Adams e Gasparini, 1970; Minty, 1997; Wilford et al., 1997), em particular os gerados no decaimento dos seguintes radionucleídeos (e.g., Faure, 1986): ^{40}K , que representa 0,01167% do K total (^{39}K e ^{41}K , não radioativos, representam respectivamente 93,2581% e 6,7302% do K total), ^{238}U (99,2743 % do U total), ^{235}U (0,7200% do U total), ^{234}U (0,0057% do U total), e ^{232}Th (praticamente 100% do Th total).

As energias dos raios gama de interesse geológico variam entre 0,2 e 3 MeV, equivalentes a comprimentos de onda de aproximadamente 3×10^{-10} cm e frequência de cerca de 3×10^{19} Hz (Adams e Gasparini, 1970; Minty, 1997).

Fatores que afetam as medidas gamaespectrométricas

A gamaespectrometria é uma técnica geofísica que depende de muitas variáveis, entre elas os contrastes das propriedades físicas e geométricas das fontes radioativas, o tamanho e a resolução dos detectores, os efeitos do meio-ambiente e, no caso de levantamentos aéreos, o movimento das fontes aéreas de radiação na atmosfera baixa. A sua utilização foi enormemente expandida nas últimas décadas, por avanços tanto na instrumentação como na análise dos dados (e.g., Adams e Gasparini, 1970; Grasty, 1976; Minty, 1997; Ward, 1981; Grasty et al., 1997).

A geração de dados finais de um levantamento gamaespectrométrico requer a aplicação de várias correções (e.g., a redução da radiação de fundo atmosférico, correções do efeito Compton e do tempo morto, e a conversão dos dados corrigidos (cps) em concentrações, % e ppm e a correção altimétrica, no caso dos levantamentos aéreos). A sua interpretação requer uma compreensão de princípios físicos e básicos do comportamento geoquímico do K, Th e U, bem como dos efeitos ambientais (vegetação, período seco ou chuvoso; ver discussão em Ferreira, 1991; Barreto et al., 1986; Becegato e Ferreira, 2005; Minty et al., 1997; Grasty et al., 1997; ver mais adiante).

Interpretação dos dados

Os resultados das medições, após as devidas correções (e.g., Becegato e Ferreira, 2005; Ferreira et al., 2009, nesta publicação), são lançados em mapas com gradações de cores (*color-scale*) ou com gradações em tons de cinza (*grey-scale*), seja como cps ou, mais adequadamente, representando os teores quantitativos (ou semiquantitativos) dos elementos K (em %), U e Th (em “equivalentes” Th e U, expressos como eTh e eU, em ppm), para o qual o instrumento de medição deve ser calibrado com referência a padrões de caráter universal (Barreto et al., 1986). Idealmente, nesses mapas aparecem também lançados os contornos das unidades geológicas locais e os elementos estruturais mais importantes (em especial, as falhas), como referência para facilitar as interpretações. Com os dados obtidos do levantamento geofísico, já corrigidos, são preparados em primeiro lugar os mapas *diretos*, mostrando a distribuição da CT, contagem total (somatória das contagens de K, Th e U, calibradas arbitrariamente para um desses elementos, em geral para o U), a do K (em %), e a do Th e U (em “equivalentes” ou ppm). São também largamente utilizados mapas *derivados*, uma clara ajuda nas interpretações, que mostram os resultados de operações aritméticas entre esses elementos, permitindo salientar feições específicas, por vezes menos evidentes nos mapas diretos. São esses mapas os de *razões* (em especial U/Th, U/K e Th/K), os do *fator* $F = K \times (U/Th)$, os mapas *normalizados* Ud e Kd, e o mapa *ternário* K-U-Th. Eles são discutidos a seguir, destacando-se nesta parte especialmente a importância do intemperismo, fator relevante na maioria das regiões meridionais do Brasil (para discussões e aplicação, ver Ferreira et al., 2009, nesta publicação).

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DO ELEMENTO POTÁSSIO

A seguir é descrito, sucintamente, o comportamento geoquímico do radioelemento K e, a seguir, o dos radioelementos U e Th na natureza, estabelecendo assim os fundamentos para uma apreciação dos resultados obtidos.

Abundância e propriedades cristalóquímicas

O potássio aparece com abundância média de 1,50% (1,81% K_2O) na crosta continental total, concentrado na crosta continental superior (2,32% K, 2,80% K_2O), mais exaurido na sua parte inferior (0,51% K, 0,61% K_2O ; Rudnick e Gao, 2004). Trata-se de elemento que em estruturas cristalinas aparece com raio iônico grande (1,33 Å), formando juntamente com outros cátions mono e bivalentes (Cs, Rb, Sr, Eu bivalente, Pb e Ba) o grupo dos cátions

LFS (*low field strength*) e LIL (*large ion lithophile*), largamente concentrados na crosta continental, em especial na sua parte superior (Rollinson, 1994).

Ocorrência

A principal ocorrência do K nos continentes é nos feldspatos potássicos. Os polimorfos mais abundantes são o ortoclásio e o microclínio, com conteúdos de K_2O da ordem de 15 a 16% (12,45 a 13,28% K). Aparece também nas micas mais abundantes, como flogopita (9,80% K_2O , 8,13% K), biotita (8,0 a 9,35% K_2O , 6,64 a 7,76% K), e muscovita (10,0 a 11,2% K_2O , 8,30 a 9,30% K), e também em alguns argilominerais formados durante a diagênese ou por alteração hidrotermal (em especial, a illita, com teores de K_2O em torno de 7,5%, ou 6,2% K, e a I/S, *illite/smectite*, illita interestratificada com esmectita). Muito subordinadamente, é integrante menor em plagioclásios, principalmente nos mais sódicos, com teores que raramente ultrapassam 0,5% K_2O (por vezes, até 1%). Não aparece em outros minerais abundantes na crosta continental, como quartzo, olivinas, cloritas e carbonatos, ocorrendo apenas em teores muito baixos nos piroxênios ou anfibólios mais comuns (e.g., Dickson e Scott 1997; Deer et al., 1995).

Em decorrência, K aparece com teores altos em rochas ígneas félsicas mais abundantes (granitoides e sienitoides, e seus equivalentes vulcânicos), e em rochas metamórficas micáceas, feldspáticas e quartzo-feldspáticas (e.g., filitos, xistos e gnaisses), sendo também constituinte importante em rochas sedimentares (e.g., arcósios; *mudstones*, folhelhos e argilitos com argilas I/S e illita). Os teores de K são baixos a moderados na maioria dos demais sedimentos e rochas sedimentares e metamórficas equivalentes, em rochas ígneas intermediárias a basálticas (e equivalentes metamórficos tais como anfibolitos), e muito baixos em rochas ultramáficas e seus equivalentes metamórficos (peridotitos, dunitos, piroxenitos, serpentinitos, talco xistos).

Mobilidade durante o intemperismo e a diagênese

O K é elemento extremamente móvel em ambientes de alteração hidrotermal e durante o intemperismo, em especial o de climas tropicais a subtropicais, com fortes regimes de chuvas (ver também Wilford et al., 1997). O feldspato potássico sob estas condições, em regime de drenagem completa das águas intersticiais, converte-se inteiramente em caulinita, podendo passar, sob regime de drenagem parcial, para esmectitas (em geral, tipos I/S, illitas-esmectitas interestratificadas; ver McCarthy e Reynolds, 2001) e, portanto, com conservação parcial ou total de K na rede

dos argilominerais. O plagioclásio, com pouco K, passa frequentemente também para caulinita sob estas condições (e.g., White, 2002; Dixon e Weed, 1989). Apenas sob condições de climas secos, feldspatos são preservados e podem ser transportados pelos agentes de transporte, com a formação, em consequência, de sedimentos feldspáticos e arcosianos e das rochas equivalentes. Nos climas úmidos, a biotita (ou a flogopita) pode passar prematuramente para vermiculita, antes do início de alteração dos outros minerais, com perda quase total do K; entretanto, a alteração final para caulinita e materiais interstratificados é muito mais frequente (e.g., Allen e Hajek, 1989; White, 2002). Por sua vez, a muscovita presente em granitoides, primária ou secundária, é mais resistente ao intemperismo, fato que explica a sua presença bastante frequente como mineral detrítico em solos e sedimentos gerados sob essas circunstâncias.

A geração de illita ou de argilas I/S, tanto em áreas continentais como marinhas, com a retenção de K, ocorre de várias maneiras, em especial durante a diagênese e transformação de sedimentos clásticos:

a. por geração de K-bentonitas, originadas por alteração de camadas piroclásticas constituídas por vidros vulcânicos, rochas estas muito frequentes em várias regiões da América do Sul e do Norte; por este processo, aparece então a chamada illita *neoformada* (e.g., Grathoff et al., 2001; Sharma et al., 2005);

b. por influência da atuação diagenética de salmouras intersticiais sobre argilominerais acumulados (e.g., Michael et al., 2003; Worden et al., 2006; Lonnee e Machel, 2006; Arostegui et al., 2006), que comprovadamente podem atuar durante dezenas de milhões de anos em bacias antigas (Worden et al., 2006), e que pode afetar até a caolinita (e.g., Arostegui et al., 2006; Martin-Martin et al., 2006), formando-se então o tipo de illita gerado por *transformação*;

c. argilas I/S formadas em solos e transportadas e acumuladas em bacias continentais e marinhas, eventualmente com recristalização durante a etapa de diagênese, aparecendo então a illita ou argila I/S *herdada* ou *detrítica*;

d. em bacias marinhas, por *illitização* de outros argilominerais (e.g., esmectitas), formando o mineral então por vezes mais de 70 - 80% dos sedimentos pelíticos (folhelhos, *mudstones* e limolitos etc.; Grathoff et al., 2001; Elliott e Haynes, 2002; Lindgren et al., 2002; Bottomley e Clark, 2004; Sharma et al., 2005; Martin-Martin et al., 2006).

Merriman (2005) discute o ciclo dos argilominerais, caracterizando a série de reações de esmectitas com (Ca,K,Na) primeiramente para argilas I/S, e a seguir para illitas e, em sequência, muscovitas (no metamorfismo subsequente de baixo grau), em contraposição ao ciclo de transformação

das esmectitas com (Ca, Mg), trioctaédricas, que passam para tipos Cl/S (*chlorite/smectite*, cloritas interstratificadas com esmectitas) e finalmente para cloritas.

O ciclo geoquímico supérgeno do K nos continentes, similar ao do Na, é iniciado na etapa do intemperismo, com formação de solos residuais, e sua liberação e transporte como cátion em soluções intersticiais (água de chuva e a subterrânea, águas superficiais de rios e lagos), terminando com a sua acumulação em bacias continentais e, por último, oceânicas. O tempo de residência do K nos continentes é, entretanto, aumentado por sua utilização no ciclo biológico, principalmente por vegetais, com constantes reciclagens via decomposição vegetal nos solos e reaproveitamento posterior por crescimento de novos vegetais. Este complexo ciclo geoquímico provoca uma inversão nas proporções relativas de K e Na, já que a relação K/Na em rochas sedimentares, em média, é da ordem de 3/1, contrariamente as que são registradas nos oceanos, da ordem de 1/(27-28) para os dois cátions (Millot, 1970, e bibliografia ali citada). Nos rios, a abundância média do K é de 2,3 ppm, mais baixa que a do Na (6,3 ppm; Taylor e McLennan, 1985; Faure, 1991). A transferência de K para os oceanos, por meio de águas dos rios, resulta em fator de enriquecimento da ordem de 27 a 28 vezes nas águas oceânicas para o elemento, bastante menor que o do Na, da ordem de 1.714 vezes (média de K nos oceanos de 394 a 398 ppm, e de Na de 10.800 ppm; e.g., Sverdrup et al., 1942; Emiliani, 1995; Taylor e McLennan, 1985).

A baixa proporção do K nos oceanos ressalta a importância auferida ao processo de sua retenção secundária e captura após liberação durante o intemperismo, que parece estar controlado principalmente pelas ações diagenéticas acima discutidas, condizentes à formação de illitas e argilo-minerais I/S portadores do elemento (e.g., Bottomley e Clark, 2004).

Medição

O potássio é detectado em levantamentos de raios gama pela medição na janela em torno da energia 1,46 MeV, emitida pelo isótopo ^{40}K , formado durante a cadeia de decaimento do K. O isótopo constitui 0,01167% do K total, fornecendo portanto uma medida direta do teor de K na rocha ou solo (Minty, 1997; Dickson e Scott, 1997).

COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS URÂNIO E TÓRIO

Abundância

Na crosta continental, o urânio apresenta abundância média de 1,3 ppm, com concentração maior na crosta

ta continental superior (2,7 ppm) e menor na sua parte inferior (0,2 ppm). O tório é encontrado com teor estimado médio de 5,6 ppm na crosta continental, enriquecido até 10,5 ppm na parte superior, e bastante exaurido na inferior (1,2 ppm; Rudnick e Gao, 2004). Estes elementos, juntamente com o K, controlam o fluxo térmico na crosta continental (McLennan e Taylor, 1996).

Propriedades cristalóquímicas

Em estruturas minerais U^{4+} e Th^{4+} constituem cátions de tamanhos médios e bastante eletronegativos (Tabela 1), formando com outros elementos de raios iônicos equivalentes ou superiores (0,68 Å do Ti até 1,22 Å do La) o grupo dos cátions HFS (*high field strength*), incluindo todos os ETR trivalentes, além de Ce^{4+} , Y, Pb^{4+} , Zr, Hf, Cs, Ti, Nb e Ta. Estes elementos podem, com alguma facilidade, substituir-se mutuamente em estruturas cristalinas. Assim, U^{4+} e Th^{4+} podem aparecer em minerais portadores de ETR (em especial os com Ce), Y, Zr, Hf, e outros. Adicionalmente, U^{4+} consegue substituir Ca em fluorita, apatita e outros, e o Ba, em barita, requerendo, eventualmente, compensação de carga. Urânio também é encontrado em estruturas cristalinas como cátion hexavalente no grupo uranila (UO_2^{2+}) (raio iônico ~1,8 Å) em especial em sulfatos, fosfatos, vanadatos, silicatos complexos e outros, menos frequentemente como íon U^{6+} (raio iônico 0,72 a 0,8 Å; Tabela 1).

Ocorrência

Os dois elementos estão comumente presentes em minerais acessórios encontrados em variadas rochas ígneas e metamórficas quartzo-feldspáticas (Boyle, 1982; Bea, 1996).

Na Tabela 2 são listados os minerais acessórios *documentados* em rochas granitoides diversas, as de maior interesse para o nosso projeto, portadores reais ou potenciais de U e Th. O número destas fases portadoras incrementa-se fortemente nos granitoides evoluídos (peralcalinos, “alásquíticos” etc., acompanhados, ou não, de manifestações pegmatíticas e aplíticas). Estas associações de rochas graníticas, geralmente com forte brechamento e cores

avermelhadas, mostram marcada atuação de fenômenos pós-magmáticos, controlados por fluidos deutéricos e/ou hidrotermais, resultando na geração simultânea, juntamente com muitos dos minerais acessórios com U e/ou Th, de vários óxidos e sulfetos de interesse econômico (magnetita, hematita, pirita, molibdenita, arsenopirita, calcopirita, pirrotita, e outros; e.g., Kinnaird et al., 1985). Em alguns casos, estes granitoides formam depósitos de larga escala enriquecidos em U e Th, com feições estruturais e geoquímico-mineralógicas (brechamento, mineralização em veios e disseminada, zonalidade na mineralização e na alteração hidrotermal etc.) similares às apresentadas pelos *porphyry coppers* das faixas móveis fanerozoicas, motivo pelo qual já foi utilizada a denominação de *porphyry uranium deposits* para caracterizar estas ocorrências (e.g., Boyle, 1982).

Muitas destas fases aparecem como grãos diminutos, incluídos em minerais primários formadores de rochas (e.g., biotita, anfibólio) e/ou acessórios (e.g., zircão), ou como bordas em volta de grãos maiores de minerais acessórios (e.g., parisita e bastnaesita nas bordas de allanita etc.), ou como material intergranular entre os minerais formadores de rochas, depositado nas bordas de cristais, em fraturas e nas clivagens. Em geral, apenas allanita, apatita, titanita, zircão, monazita e algumas xenotimas, além do epidoto primário, são bastante comumente encontrados como grãos isolados idiomórficos com dimensões milimétricas (raramente, até centimétricas).

Th e U são constituintes principais em várias destas fases (e.g., cheralita, huttonita, torianita, torita e uraninita). Em outras, substituem com facilidade vários dos cátions predominantes. Em *zircão*, são encontrados teores de ThO_2 geralmente entre 100 - 200 ppm e de UO_2 de até 10%, mas geralmente entre 10 e 100 ppm (Bea, 1996); em granitos uraníferos dos Vosgos, França, o mineral mostra até 0,5% de UO_2 nos núcleos, com marcado enriquecimento nas bordas (até 3,5% de UO_2 ; Pagel, 1982). Em granitos portadores de micas de Li (na localidade tipo de Zinnwald ou Cinovec, na República Tcheca), o zircão aparece com zonalidade magmática, tanto na cúpula hidrotermalizada (com zinnwaldita) como no corpo rochoso principal (com protolitionita), e também com teores altos de

Tabela 1. Propriedades cristalóquímicas de alguns cátions HFS. EN = eletronegatividade. Fonte: Rollinson (1994), Klein e Hurlbut Jr. (1985); Bloss (1971); Greenwood e Earnshaw (1984).

	Ce	Y	Sc	Zr	Hf	Ti	U	Th	U	Nb	Ta
Raio (Å)	1,02	0,97	0,83	0,82	0,82	0,64	0,89	0,95	0,8	0,66	0,66
Carga	3*	3*	3*	4*	4*	4*	4*	4*	6*	5*	5*
EN	1,1	1,2	1,3	1,4	1,3	1,5	1,4	1,3	1,4	1,6	1,5

Tabela 2. Minerais acessórios de granitos evoluídos, portadores de Th e U. Em itálico, nomes obsoletos. **Tb, tb** = também. **Gr, gr** = grupo. **G** = granito; **GA, GM, GP, GE** = granito alcalino ou peralcalino, meta-aluminoso, peraluminoso, evoluído. **Iso** = isoestrutural. **R →** = relacionado com. * = Em inglês, *aeschnyite*, *synchysite*, a primeira também escrita eschinita em espanhol (Melgarejo, 1997). Fórmulas e sistemas cristalinos conforme Strunz e Nickel (2001), Mandarinio e Back (2004) e Mineral Database (2006).

Mineral	Fórmula	Sistema	Substituições	Observações
Allanita-(Ce)	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La}, \text{Th})\text{Fe}^{2+}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{SiO}_4]_2[\text{O} \text{OH}]$	Monoclínico	U → Th, Ce, Ca	GM; Gr do epidoto; tb all.-(Nd), (Y), (La)
Apatita	$\text{Ca}_5[(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})](\text{PO}_4)_3$	Hexagonal	U → Ca	
Bastnaesita-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \dots)[\text{F} \text{CO}_3]$	Hexagonal	U, Th → Ce, Y etc.	Tb bastn-(Y), (La); R → Parisita
Betafita	$(\text{Ca}, \text{U})_2(\text{Pb}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F}, \text{O})$	Cúbico	U → Ca etc.	Gr. do pirocl; tb betaf.-(Pb), (Sb), (Ce), (Y)
Brannerita	$(\text{U}, \text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce}, \dots, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+})_2\text{O}_6$	Monoclínico	U, Th → Ca, Ce..	R → esquinita*, pirocloro
Britolita-(Ce)	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{La}, \dots, \text{Th})_2(\text{Ce}, \text{Ca})_3(\text{SiO}_4)_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$	Monoclínico (pseudo-hex)	U, Th → Ca, Ce, Y	Iso com apatita; GA; tb brit-(Y)
Cerianita-(Ce)	$(\text{Ce}^{4+}, \dots, \text{Th})\text{O}_2$	Cúbico	Th → U, Ce	Iso com torianita, uraninita
Cerita-(Ce)	$(\text{Ce}, \dots, \text{Ca})_3(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})[(\text{SiO}_4)_6(\text{SiO}_3\text{OH})](\text{OH})_3$	Trigonal	U, Th → Ce, ...	GA; R → steenstrupina; tb cer-(La)
Cheralita-(Ce)	$(\text{Th}, \text{Ca}, \text{Ce}, \text{U})[(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4]$	Monoclínico	U, Th → Ca, Ce, ...	R → monazita
Chevkinita-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_4[\text{O}_4 \text{Si}_2\text{O}_7]_2$	Monoclínico	Th, U → Ca, Ce, ...	GA
Coffinita	$\text{U}[\text{SiO}_4(\text{OH})_4]$	Tetragonal		Iso com torita, zircão
<i>Cirtolita</i>	Variedade alterada de zircão c/U, Be, ETR, (OH)			
Epidoto	$\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]_2[\text{SiO}_4]_2[\text{O} \text{OH}]$	Monoclínico	Ce, Th, U → Ca	Epidoto magmático; iso com allanita
Esquinita-(Ce)*	$(\text{Ce}, \dots, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Fe})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	Ortorrômbico	U → Ca, Th	GA, tb esquin-(Y), (Nb)
Euxenita-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ca}, \text{Ce}, \dots)(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	Ortorrômbico	Th, U → Ca, Ce..	Gr policrasa -eux.; GE
Fergusonita-(Y)	$\text{Y}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$	Tetragonal	U → Y	Tb β-ferg-(Ce), (Nd), (Y), monoclinicos
Fluocerita-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \dots)_3\text{F}_3$	Trigonal	U → Ce etc.	Tisonita é sinón.; tb fluoc-(La)
Fluorita	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Sr}, \text{Y})(\text{F}, \text{Cl})_2$	Cúbico	U, Y, Ce → Ca	Tb (Ca, Y)F _{2-2,17}
Gadolinita-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y})_2(\text{Fe}^{2+})\text{Be}_2[\text{O} \text{SiO}_4]_2$	Monoclínico	Th → Y, Ce, ...	GA; tb gadol-(Y)
Gagarinita-(Y)	NaCaYF_6	Hexagonal	U, Th → Ca, Y	G. albitizados
Huttonita	ThSiO_4	Monoclínico		Iso com monazita
Kobeita-(Y)	$(\text{Y}, \text{U})(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Ta})_2(\text{O}, \text{OH})_6$	Ortorrômbico? (metamítico)	U, Th → Y, Ce, ...	GA; gr da euxenita
Loparita-(Ce)	$(\text{Ce}, \dots, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}^{2+})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{O}_6$	Cúbico	U, Th → Ce, Ca	R → perovsk
Microlita	$(\text{Ca}, \text{Ce}, \dots, \text{Na})_2(\text{Ta}, \text{Nb}, \dots)_2\text{O}_6(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$	Cúbico	U, Th → Ce, Ca..	GE; gr do pirocloro; tb microlita-(Pb), (Bi), (Ba), (U)
Monazita-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La}, \text{Y}, \text{Th}, \dots)(\text{PO}_4)_3$	Monoclínico	U, Th → Ce, ...	R → cheralita; GA; tb mona-(La), (Nd)
Parisita-(Ce)	$(\text{Ce}, \text{La})_2\text{Ca}[\text{F}_2 (\text{CO}_3)_3]$	Trigonal	U → Ce	R → bastnaes; tb paris-(Nd)
Pirocloro	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_2(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6(\text{OH}, \text{F})$	Cúbico	Th, U → Ca, Ce, ...	R → microlita, betafita; tb piro-(Ba), (Ce), (Pb), (U), (Sr), (Y)
Rutilo	TiO_2	Tetragonal		
Samarskita-(Y)	$(\text{Y}, \text{Ce}, \dots, \text{U}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})\text{O}_4$	Ortorrômbico	U → Y, Ca, Ce, ...	Gr da columbita
Sinquisita-(Ce)*	$\text{Ca}(\text{Ce}, \text{La}, \dots)[\text{F} \text{CO}_3]_2$	Pseudohexag (monoclínico)	Th → Ce, Ca	R → parisita; tb sinquis-(Y), (Nd);
Thalenita-(Y)	$\text{Y}_3[\text{OH} \text{Si}_3\text{O}_{10}]$	Monoclínico	U, Th → Y	GE; R → thortv

(continua...)

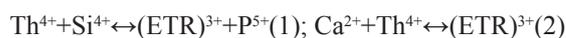
(Tabela 2 - continuação)

Mineral	Fórmula	Sistema	Substituições	Observações
Thortveitita	(Sc,Y,La,Ce...)₂Si₂O₇	Monoclínico	U,Th → Ce,...	GE; R → thalenita, yttrialita
<i>Thucholita</i> ou <i>thucolita</i>	Mistura de substância asfáltica e uraninita etc., com Th,U,C,H,O	<i>Mineralóide</i>		Assoc. a uranin. e pitch.
Titanita	(Ca,Fe²⁺,Mg)(Ti,Al,Fe³⁺,ETR,Y) [SiO₄](O,OH,F)]	Monoclínico	U,Th → ETR,Y	GM
Torita	(Th,U)SiO₄	Tetragonal	U → Th	Tb uranotorita (U~Th); gr do zircão
Tritomita-(Ce)	(Ce,La...,Ca,Y,Th)₅[OH][[(Si,B)(O,OH₄)₃]	Trigonal	U,Th → Ce,...	GE; iso com apatita; tb trit-(Y)
Troyanita	[Th,U]O₂	Cúbico		
Uraninita	UO₂	Cúbico	Th → U	R → torianita, cerianita; <i>Pitchblenda</i> (colofome)
Uranosferita	Bi₂[(UO₂)₂]O₃.3H₂O	Ortorrômbico		Gr dos uranil-hidróxidos
<i>Wiikita</i>	Metamórfico, TIREE niobiotantalita; para outros, mistura de ytropirocloro, Ca₃U(NbO₅H)₃ com euxenita (Y), Y₄(NbO₅H)₃	Ortorrômbico?	Th,U→Ca,Y	R → samarskita
Wodginita	MnSn(Ta,Nb)₂O₈	Monoclínico		R → columbita; GE
Xenotima-(Y)	[Y,La,Ce,Th,U](PO₄)	Tetragonal	U → Y	Iso com zirc, torita; GA; tb xeno-(Yb)
Yttrialita-(Y)	(Y,Ce...,Th)₂Si₂O₇	Monoclínico	U,Th → Y,Ce...	R → thortveitita
Zircão	(Zr,Hf)SiO₄	Tetragonal	U,Th → Zr,Hf	R → torita, coffin.
Zirkelita	(Ca,Th,Ce...)Zr(Ti,Nb)₂O₇	Cúbico	U,Th → Zr,Ce...	Gr da perovskita

H₂O (até 18,5% em peso) e F (até 2,41%), em parte substituído por monazita e xenotima (a última também aparecendo como borda dos cristais de zircão); estes grãos de zircão aparecem com fraturas, mostrando teores de UO₂ e ThO₂ variáveis e relativamente menores (< 1%), mas que podem chegar até 3,36% e 1,26%, respectivamente, com abundância crescente nas zonas externas. Em geral, a hidratação e fluoretação incentivam o ingresso de U e Th nos zircões, além de ETR e outros, por meio da reação de substituição (ETR,Y,Sc)³⁺+P⁵⁺↔Zr⁴⁺+Si⁴⁺ (Johan e Johan, 2005); o P⁵⁺, em compostos com a fórmula geral ABO₄, pode substituir o Si⁴⁺ na posição B, tanto no zircão como nos compostos isoestruturais xenotima e torita (Tabela 2).

A *apatita*, mais abundante em granitos peraluminosos, mostra teores de U de até algumas centenas de ppm, e de Th de algumas dezenas de ppm; nos granitos dos Vosgos, a relação Th/U nesse mineral é da ordem de 1 (Pagel, 1982). *Titanita*, restrita a granitos meta-aluminosos, ocorre com teores variáveis de Th e U, até algumas centenas de ppm (e.g., Pagel, 1982), enquanto a *baddeleyita* (ZrO₂), em geral pobre em U e Th, pode por vezes ocorrer com teores mais elevados (e.g., Vlasov, 1966, citado in Bea, 1996, p. 535; em princípio, este óxido é fase metaestável em rochas graníticas, passando para zircão ou outros silicatos, por reação com o excesso de sílica). A presença de Th e principalmen-

te U já foi documentada em *rutilo* e *fluorita* (até várias centenas de ppm). As *monazitas* são encontradas geralmente em granitos peraluminosos; nos litotipos não mineralizados ocorrem na monazita teores de 5 - 27% de ThO₂ e 0,2 - 3% de UO₂ enquanto que nos correspondentes mineralizados os teores de UO₂ passam a ser predominantes. Monazitas de granitos ricos em Li mostram uma correlação positiva entre teores de Th e a somatória (Ca+Si), sugerindo dois tipos de substituição (Johan e Johan, 2005):



A primeira reação documenta a solubilidade parcial com o silicato isoestrutural *huttonita*, a segunda pode levar ao *end-member* brabantita, CaTh(PO₄)₂, proposto por Rose (1980). Entretanto, a terminologia mineralógica moderna permite que estes fosfatos possam ser representados no triângulo composicional com os *end-members* 2Th(SiO₄)-2(ETR)PO₄-CaTh(PO₄)₂, com o qual apareceriam apenas os minerais (soluções sólidas) denominados, respectivamente, de *huttonita*, *monazita* e *cheralita*; com isto, torna-se desacreditado o nome de brabantita (Linthout, 2007). Também parece existir uma completa solução sólida entre *monazita* e *cheralita*, aparentemente controlada pela substituição Th⁴⁺+Ca²⁺↔2ETRL. A monazita em granitos ri-

cos em Li mostra teores máximos de 9,31% ThO₂ (mínimo de 1,31%), mas escasso ou nulo U (máximo de 0,23 % UO₂; Johan e Johan, 2005).

Allanita aparece em vários tipos de granitos, geralmente mais nos meta-aluminosos e peralcalinos, ora como mineral primário (idiomórfico), então com teores maiores de ThO₂ (0,5-3%) que de UO₂ (0,3%), ora secundário (Bea, 1996; Pagel, 1982). O mineral foi encontrado coexistindo com monazita (Bea, 1996, p. 529; ver também Broska et al., 2000), contrariando a opinião disseminada na literatura, que supõe que monazita é típica de granitos peraluminosos, a allanita ficando restrita aos meta-aluminosos (e.g., White, 1992). Por outra parte, em granitoides do tipo A, allanita primária é citada como fase estável nos tipos meta-aluminosos a peraluminosos, em parte coexistindo com *chevkinita* secundária, mostrando, ambos minerais, reações de substituição; *chevkinita* primária, entretanto, só foi encontrada nos granitoides de natureza alcalina (Vlach e Gualda, 2007). *Epidoto* primário pode apresentar teores elevados de ETRL e presença de U (até 8 ppm), e pode estar bordejado por carbonatos de ETR secundários (bastnaesita ou parisita). A *xenotima*, que pode formar soluções sólidas com fases isoestruturais (especialmente com zircão; Tabela 2), aparece em granitos peraluminosos e alcalinos (ver também White, 1992); o seu teor em UO₂ varia entre 0,5 - 2%, o de ThO₂ entre 0 - 2%, provavelmente controlado pela reação de substituição $(Th,U)^{4+} + Si^{4+} \leftrightarrow (ETR,Y)^{3+} + P^{5+}$ (e.g., Johan e Johan, 2005). Em granitos ricos em Li (Johan e Johan, 2005), o mineral pode aparecer hidratado (até 16% H₂O), mas com pouco F (máximo de 0,31%; comparar com zircão, acima).

Os silicatos de Th *huttonita* e *torita* (esta também com até 10% UO₂) são fases magmáticas, coexistentes com zircão, que podem ocorrer em todos os tipos de granitos. *Torita*, em particular, pode aparecer fraturada, quando hidratada (teores de até 12 a 14% H₂O) e fluoretada (F até 2,04%), por controle mediante o mecanismo de substituição $Th(SiO_4)_{1-x} \leftrightarrow (OH,F)_{4x}$, já assinalado por Frondel em 1953, similar ao processo constatado em zircão (Johan e Johan, 2005). Em granitos radioativos dos Vosgos, França, *torita* aparece com teores de ThO₂ entre 40,23 até 51,77% e de U₃O₈ entre 6 e 15% (mais raramente, com teores inferiores a 3%; Pagel, 1982). Pouco citada como fase acessória é a *uranotorita* (também magmática, na qual os teores de ThO₂ e UO₂ são equivalentes), que aparece como grãos diminutos de difícil determinação. A *uraninita* pode ter até 20% ThO₂ e pode coexistir, junto com a *xenotima*, com outros minerais complexos de U (e.g., os da série pirocloro-betafita, uranosferita e brannerita).

Cerianita, com Ce tetravalente, ocorre como mineral secundário, provavelmente por alteração oxidante de monazita. *Bastnaesita* primária e *fluocerita* intersticial (po-

bre em Th e U) foram citadas em granitoides peralcalinos enriquecidos em ETR, enquanto que a bastnaesita secundária, junto com *parisita*, é encontrada em granitos meta-aluminosos, ambos minerais formados por alteração de allanita e epidoto. Nos maciços enriquecidos em Li, aparece bastnaesita - em parte hidratada, quando (OH) substitui F - associada com *sinquisita* (Tabela 2), ambas inclusas em fluorita; na bastnaesita, os teores de ThO₂ podem chegar a até 9,66%, com correlação positiva entre Th e Ca, controlada pela substituição $Th^{4+} + Ca^{2+} \leftrightarrow 2ETR^{3+}$ (ver também monazita e cheralita, acima) (Johan e Johan, 2005). O raro carbonato *sinquisita* foi documentado em granitoides muito evoluídos (os enriquecidos em Sn e/ou Li), substituindo *xenotima* e *monazita* (em parte, também *torita*), associado a zircão e pirocloro com U; suas proporções de ThO₂ são variáveis, de 0,38% até um máximo de 14,95%, sendo também variável a relação OH/F, (OH) ocupando a posição do F. Estas relações sugerem na *sinquisita* uma reação de trocas do tipo $ETR^{3+} + F \leftrightarrow Th^{4+} + O^{2-}$ (Johan e Johan, 2005). *Zirkelita*, descrita inicialmente em rochas alcalinas brasileiras por Hussak e Prior (1895), é mineral raro citado em alguns granitoides pobres em sílica, em associação com *baddeleyita* e *torita*; ela é confundida com *zirconolita*, um nome declarado obsoleto por ter composição química similar à da *zirkelita* (Bulakh et al., 2006). Ainda são citados, em granitoides especializados em Li, vários *fluoretos com Ca e ETR*, pouco estudados; apresentam as fórmulas simplificadas $(Ce,La,Nd...)_4O_5F$, $(Ce,La,Nd...)OF$, $(Ce,La,Nd...)OF-(La,Ce,Nd...)F_3$ (s.s.) e $(ETR)F(OH)_2$, e são, todos eles, portadores de Th, por ação da reação de substituição $Th^{4+} + Ca^{2+} \leftrightarrow 2ETR$, o elemento aparecendo em proporções apreciáveis (Johan e Johan, 1994, 2005).

A presença de U e Th em abundâncias maiores ocorre, muito mais raramente, em locais que constituem jazidas ou mostram fortes anomalias positivas por enriquecimento nesses dois elementos. Podem aparecer, então, em proporções significativas, minerais como *uraninita* (a *pitchblenda*, nome obsoleto, é a variedade coliforme, pouco cristalina), *coffinita* e *uranotorita*, além de *torita* e *huttonita* (Tabela 2). Presentes em zonas de oxidação dessas jazidas, são ainda encontrados minerais portadores do radical uranila ($[UO_2]^{2+}$, com o ion U⁶⁺), geralmente tetragonais, tais como os *sulfatos de uranila* (e.g., *johannita*, $Cu(UO_2)_2[OH]SO_4 \cdot 2H_2O$), e *uranopilita*, com fórmula aproximada $6UO_3 \cdot SO_3 \cdot 16H_2O$, os *fosfatos de uranila* (e.g., *torbernita* $(Cu[UO_2]PO_4)_2 \cdot 8-12H_2O$), *autunita* $Ca[UO_2](PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$ e *uranocircita* $Ba[UO_2]PO_4 \cdot 8H_2O$) e os *arseniatos de uranila* (e.g., *trögerita*, $H_2[UO_2]AsO_4 \cdot 2H_2O$), *zeunerita*, $Cu[UO_2]AsO_4 \cdot 8-12H_2O$ e *heinrichita*, $Ba[UO_2]AsO_4 \cdot 8-10H_2O$). Podem ocorrer também os *vanadatos da série carnotita-tyuyamunita* (o último nome escrito também como *tujamunita* ou *tujamunita*), cujas fórmulas respecti-

vas são $K_2[(UO_2)_2[V_2O_8] \cdot 3H_2O]$ e $Ca[(UO_2)_2[V_2O_8] \cdot 5-8H_2O]$, com os grupos $(V_2O_8)^{6-}$ e $(UO_2)^{2+}$, e os *silicatos de uranila* como o uranofano ($CaH_2[UO_2[SiO_4] \cdot 5H_2O]$), a kasolita ($Pb_2[UO_2[SiO_4] \cdot 2H_2O]$) e a weeksita ($K_2[(UO_2)_2[Si_6O_{15}]4H_2O]$). *Schoepita* ($[UO_2]_8O_2(OH)_2 \cdot 12H_2O$) é o oxihidróxido de uranila mais comum (e.g., Duff et al., 2002; Boyle, 1982; Strunz e Nickel, 2001; Mineral Database, 2006). Os minerais mais abundantes com U^{4+} são a uraninita e a coffinita, em parte formadores de jazidas, tipicamente presentes em arenitos ou horizontes que foram afetados por redução. Os mais importantes minerais de uranila são os vanadatos tyuyamunita e carnotita, os fosfatos do grupo da autunita e o silicato uranofano, por vezes formando jazidas (Langmuir 1978; Jerden et al., 2003; Jerden e Sinha, 2003).

As apatitas, frequentemente mostrando U no lugar do Ca, são utilizadas como adubo na forma de pirofosfatos, após tratamento com H_2SO_4 , o urânio permanecendo no produto como sulfato uranoso, $U(SO_4)_2$, e também na forma oxidada sulfato de uranila, $(UO_2)SO_4$, ambos em parte solúveis em água, o que explica a contaminação por U já notada na maioria dos solos agriculturáveis nos EUA, Reino Unido, Europa continental, e outras regiões (Rothbaum et al., 1979; Edwards et al., 1995); nesses solos, o elemento aparece com pouca mobilidade vertical, retido principalmente no horizonte superior, até profundidades entre 23 - 46 cm, provavelmente por retenção na matéria orgânica (ver mais adiante). A contaminação de U introduzida por fertilizantes na atividade agrícola brasileira é explicada da mesma maneira (ver Souza, 1998; Becegato e Ferreira, 2005; Souza e Ferreira, 2005, e bibliografia ali citada), lembrando ainda que no Brasil a maioria dos adubos fosfáticos são preparados a partir de apatitas extraídas de jazidas nas quais U é elemento sempre presente (e.g., carbonatitos).

Mobilidade durante o intemperismo

A mobilização dos elementos U e Th é iniciada após a sua extração das fases hospedeiras durante o intemperismo, principalmente por formação de *espécies aquosas*, dissolvidas e transportadas nas águas intersticiais. Uma vez liberados, os elementos participam de complexos processos de reação e/ou interação com outras substâncias inorgânicas e de origem orgânica, que aparecem ora como coloides, ora como espécies em solução aquosa. Estes processos, aplicados em particular para o U, são os seguintes (Duff et al., 2002):

a. cooptação por atividade biológica microbiana, incorporando o elemento no interior da célula ou fixando-o na membrana externa, que em parte também consegue reduzir U^{6+} para a forma menos solúvel U^{4+} (e sua precipitação como UO_2 , praticamente insolúvel);

b. adsorção ou *absorção* em materiais orgânicos (polissacarídeos, substâncias húmicas etc.) e em fases minerais, tipicamente presentes como coloides em solos e águas subterrâneas e superficiais;

c. separação do elemento do meio ambiente por *oclução*, com formação de uma carapaça externa de argilominerais e/ou óxidos-oxihidróxidos-hidróxidos, que isola o núcleo portador de U;

d. sequestro da fase mais solúvel U^{6+} (como cátion hexavalente ou, mais provavelmente, como íon uranila $(UO_2)^{2+}$) no núcleo de partículas, com formação de uma borda de fase mineral com U^{4+} , insolúvel;

e. coprecipitação do U (na forma hexa ou tetravalente) em especial com Fe e Mn, para a formação de óxidos-hidróxidos-oxihidróxidos cristalinos ou amorfos, e/ou incorporação por *substituição* em estruturas de silicatos e carbonatos (e.g., U substituindo Ca, ou Ba etc.).

Os processos de *absorção* e *adsorção*, que em geral não são claramente reconhecidos para cada caso, têm significados diferentes na química dos solos. O primeiro identifica a transferência de uma molécula de uma fase, amorfa ou cristalina, para outra, o segundo sendo entendido como enriquecimento ou perda de uma espécie química na interface entre duas substâncias, em comparação com os teores contidos na fase aquosa intersticial (e.g., Hayes e Mingelgrin, 1991).

Por sua vez, os *coloides* são partículas sempre presentes em solos e águas subterrâneas e superficiais, mostrando dimensões no intervalo 1 nm a 1 μ m, tamanhos que agrupam macromoléculas de origem orgânica (*polissacarídeos* e *substâncias húmicas*), além de hidróxidos, óxidos e oxihidróxidos (os óxidos, nos solos, têm as suas superfícies invariavelmente hidratadas) e também as partículas de argilas de menor tamanho e outros silicatos (Hayes e Bolt, 1991; Selim e Kingery, 2003). Muitos desses coloides, que não são retidos pelo escasso tamanho nos filtros comumente utilizados nos laboratórios, aparecem, portanto, como constituintes “normais” nas análises da parte “solúvel” de águas naturais subterrâneas e superficiais (e.g., Riotte et al., 2003). Nos solos, os coloides são encontrados como complexas misturas constituindo “agregados” ou “conglomerados”, estabilizadas por óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos, que formam ligações com material orgânico coloidal e reagem também com partículas de argilominerais (Hayes e Mingelgrin, 1991, p. 400).

Embora inexistam trabalhos mais completos sobre o tema, é provável que o Th apresente comportamento similar ao citado para o U, lembrando, entretanto, que a presença do Th apenas como íon tetravalente simplifica o comportamento geoquímico no intemperismo (uma segunda forma, Th^{3+} , parece não ser importante, e seria instável em ambiente aquoso, passando para Th^{4+} ; Boyle, 1982).

Como atuam os vários processos listados no balanço geoquímico do U e Th em solos? As espécies aquosas de U e Th, naturalmente, permitem o transporte em solução e sua eventual remoção do solo. Os outros processos citados (de a até e) podem atuar de maneiras diversas, ora mantendo os elementos capturados no solo, temporária ou permanentemente, ora facilitando a sua remoção por movimentação em soluções (e.g., coloides orgânicos e inorgânicos, enriquecidos em U e Th, transportados em águas superficiais e subterrâneas etc.) ou por movimentação controlada por gravidade (e.g., transporte de partículas no colúvio, com consequente concentração em regiões topograficamente mais baixas). Pickup e Marks (2000) mostraram, em regiões de clima seco da Austrália, que as respostas gama-espectrométricas induzidas pelo Th e U eram menores em encostas, para aumentar outra vez nos vales, atribuindo-se o efeito à acumulação de sedimentos finos, e seu transporte por gravidade, que de alguma maneira podem capturar e reter esses elementos (e seus derivados nas cadeias de desintegração; ver também as observações em Dickson e Scott, 1997, sobre presença de Th e U nas frações mais finas dos solos, e a discussão nos próximos parágrafos).

Dados experimentais e termodinâmicos sobre as *espécies aquosas* (Langmuir, 1978, 1997; Drever, 1988; Ragnarsson e Charlet, 2000) mostram que os minerais com U^{4+} são praticamente insolúveis ou muito pouco solúveis. O cátion U^{4+} , entretanto, instável em solução aquosa oxidada, passa para U^{6+} , sempre presente como íon uranila, $(UO_2)^{2+}$. Langmuir (1978) sugere que a espécie $(UO_2)^+$, com U^{5+} , seria a que predominaria em águas reduzidas a pH menores que 7, uma afirmação que contradiz a tendência do composto ao desproporcionamento (*disproportionation*), neste caso com passagem para o íon U^{4+} e o grupo uranila $(UO_2)^{2+}$ (Greenwood e Earnshaw, 1984, p. 1480). As previsões termodinâmicas sobre a solubilidade de uraninita podem ser tomadas como base para avaliar a presença de espécies aquosas e sua importância relativa (Langmuir, 1978, 1997). Calculam-se, assim, concentrações de U^{4+} (como complexos com $[OH^-]$) da ordem de apenas dezenas de ppt, dificilmente detectáveis nas análises químicas de alguns anos atrás. A adição de F, em proporções representativas dos teores medidos em águas subterrâneas naturais (0,2 a 1 ppm), aumenta grandemente a solubilidade do elemento, por formação de vários complexos com F e U^{4+} ; assim, em águas reduzidas e a pH menores que 3, a solubilidade do U aumenta para 0,1 a 2 ppm. A adição de fosfato e sulfato (teores característicos de 0,1 e 100 ppm, respectivamente, em águas naturais) tem pouco efeito. Em pH maiores que 8, é predominante a espécie aquosa $U(OH)_5^-$ em águas reduzidas; em águas oxidadas, a espécie uranila e seus complexos são mais importantes, em especial $(UO_2)^{2+}$ (pH abaixo de 4), UO_2OH^+ (pH entre 4 e

6) e $(UO_2)_3(OH)_5^+$ (pH acima de 6). Complexos de uranila são também formados com cátions como F (monofluoreto), fosfato (mono e difosfato) e carbonato (mono, di e tricarbonato), sob diversas condições de pH. Em particular, o complexo $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$, tido como muito estável, predomina sobre os hidróxidos de uranila a pH maiores que 4 (teor típico de fosfato nas águas naturais da ordem de 0,1 ppm). Em águas naturais com F, carbonato, cloreto, sulfato, silicato e fosfato (com teores representativos de águas naturais, respectivamente de 0,3 ppm, 100 a 200 ppm, 10 ppm, 100 ppm, 30 a 60 ppm, e 0,1 ppm), deve-se esperar que as espécies seguintes sejam as predominantes: UO_2F^+ e $(UO_2)^{2+}$ (pH abaixo de 4), $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ (pH entre 4 e 8) e $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ e $UO_2(CO_3)_2^{2+}$ (pH acima de 8). A situação retratada é para as condições normais de intemperismo, com temperaturas da ordem de 25°C (Langmuir, 1978, 1997; ver também Boyle, 1982; Edwards et al., 1995). Incrementos de temperatura mudam o panorama, mas fogem ao escopo da presente discussão; por exemplo, temperaturas mais elevadas tornam instáveis as espécies aquosas de carbonatos de uranila. Estudos realizados em jazidas de U mostram que o *front* de óxido-redução, marcado por deposição de minerais com Fe^{3+} , coincide, aproximadamente, com uma mudança na mineralogia do U, fazendo que as paragêneses com minerais de U^{4+} (e.g., coffinita) passem para outras dominadas pelo íon uranila (e.g., fases como Ba autunitas, pouco solúveis), gerando a imobilização quase total do U, uma passagem que é fortemente dependente dos teores relativos de ânions fosfatos e carbonáticos nas águas intersticiais (Jerden e Sinha, 2003; Jerden et al., 2003).

Vários dos compostos formados normalmente durante a solubilização do U apresentam propriedades particulares. O hidróxido de U^{4+} ou dióxido hidratado de U^{4+} , $(UOH)_n$ ou $UO_2 \cdot nH_2O$, possui propriedades de coloide com carga positiva e pode, portanto, precipitar como gel ou coprecipitar com outros géis negativos ou complexos aquosos, incluindo os de natureza orgânica. Uraninita, UO_2 (na sua forma cristalizada ou colóide), pode formar-se a seguir por desidratação, conforme a reação $UO_2 \cdot nH_2O \rightarrow UO_2 + nH_2O$ (Boyle, 1982). Outras formas aquosas com U^{6+} , como o hidróxido de uranila $[UO_2(OH)_2]_n$, ou o óxido hidratado $UO_3 \cdot nH_2O$, também mostram propriedades coloidais, mas com carga negativa, e podem ser precipitados como géis ou com outras substâncias (Boyle, 1982).

Mesmo com algum incremento, as solubilidades de minerais com U^{6+} , presente como complexo uranila $(UO_2)^{2+}$, em solução ou na estrutura cristalina (ver acima), continuam pequenas, em especial no intervalo 5 - 8,5 de pH, ocorrendo teores de U (total) em águas subterrâneas oxigenadas da ordem de 1 - 2 ppb. Em águas de rios, claramente oxigenadas, as medições mostram teores de U (t) no

intervalo entre 0,01 a 7 ppb (dados em Langmuir, 1978), mas em regiões enriquecidas em U (e.g., jazidas e anomalias positivas) já foram medidos teores de 1 a 10 ppb do elemento em águas superficiais e de até 120 ppb nas correspondentes águas subterrâneas (Langmuir, 1978). Como comparação, nos solos do mundo todo, são encontrados teores de U(t) entre 0,79 e 11 ppm, concentrados em particular nas partes mais superficiais (dados em Edwards et al., 1995, e Ragnarsdottir e Charlet, 2000).

Por apresentar forte carga, o urânio pode ser capturado por *absorção*, em hidróxidos, óxidos, e oxihidróxidos neoformados de Al, Fe, Mn e Ti, géis inorgânicos e aluminossilicosos, zeólitas e materiais orgânicos (para controles via absorção do U em óxidos-hidróxidos-oxihidróxidos de Fe, ver Duff et al., 2002; Steele et al., 2002). Em particular, os compostos citados com Al, Fe, Mn e Ti mostram-se constituintes importantes dos solos, e aparecem ora como minúsculos grãos cristalizados, ora como partículas com propriedades coloidais, com forte interação com íons aquosos e outras partículas, coloidais ou não, de natureza inorgânica e orgânica (Hayes e Bolt, 1991; ver também capítulos em Dixon e Weed, 1989). As fases minerais pedogênicas com Al mais importantes são hidróxidos e oxihidróxidos, entre os primeiros contando-se a gibbsita ($\text{Al}[\text{OH}]_3$) e os polimorfos menos estáveis bayerita e nordstrandita, enquanto que os segundos, com fórmula AlO.OH , formam os polimorfos diásporo e boehmita (esta, isomorfa com lepidocrocita), tendo-se também observado a existência de polímeros com Al, ainda pouco conhecidos. Os compostos de Fe importantes nos solos são ora óxidos, ora oxihidróxidos, citando-se entre eles a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e o polimorfo maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), a magnetita (Fe_3O_4), os oxihidróxidos goethita ($\alpha\text{-FeO.OH}$), lepidocrocita ($\gamma\text{-FeO.OH}$) e ferroxihita ($\delta\text{-FeO.OH}$), e o hidróxido complexo ferrihidrita (e.g., $\text{Fe}_5[\text{O}_4\text{H}_3]_3$), além de “hidróxidos” amorfos, em parte hoje reconhecidos como variedades de ferrihidrita. Particularmente complexa é a série dos minerais pedogênicos com Mn, em parte pelas variações na valência do cátion (presente como Mn^{2+} , Mn^{3+} e Mn^{4+}) e em parte porque a maioria das fases minerais não é estequiométrica, além de pobremente cristalizada. São citadas como mais frequentes a pirolusita (MnO_2), a hollandita ($\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$), a romanequita (= psilomelano, $(\text{Ba,K,Mn,Ca})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$ etc.), a toloroquita ($[\text{Na,Ca,K,Ba,Mn}^{2+}]_2\text{Mn}_4\text{O}_{14}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), a birnessita ($[\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x]\text{Mn}_7\text{O}_{14}\cdot n\text{H}_2\text{O}$) e a litioforita ($[\text{Al,Li}]\text{MnO}_2(\text{OH})_2$), além de variedades amorfas; em alguns solos, a vernadita (δMnO_2), considerada por alguns autores uma variedade de birnessita, é bastante frequente. Os minerais pedogênicos com Ti mais importantes são titanomagnetita (soluções sólidas entre ulvoespínélio, Fe_2TiO_4 , e magnetita), titanomaghemita (s.s. entre maghemita, magnetita e ulvoespínélio), e os polimorfos rutilo, anatásio e

brookita (TiO_2), que também aparecem como fases residuais e detríticas em solos e sedimentos, derivados da alteração de rochas ígneas e metamórficas.

O fenômeno da *captura* de U e Th ocorre em particular com as espécies aquosas com o íon uranila, sendo esta absorção muito intensa no intervalo de pH entre 5 e 8,5, que é também o intervalo de solubilidade menor do íon uranila (Langmuir, 1978). A absorção em argilominerais teria, aparentemente, importância apenas secundária (Langmuir, 1978), mas a constatação que U (e Th) estão contidos principalmente na fração mais fina de solos (referências em Dickson e Scott, 1997) sugere que também esses minerais são, pelo menos em parte, hospedeiros desses elementos por absorção. Essas substâncias, carregando U absorvido, podem precipitar e recristalizar, convertendo-se em protofonte para a formação de minerais de urânio. A eventual redução do U^{6+} para U^{4+} em ambientes redutores, em parte fortemente acelerada por controle bacteriano (Greenwood e Earnshaw, 1984), pode gerar jazidas de importância econômica em horizontes propícios, como as do tipo *roll front* (e.g., Boyle, 1982; Drever, 1988, p. 323).

Os *polissacarídeos* são encontrados em solos (particularmente em regiões de climas mais frios) em abundâncias de até 10%, e são neles neoformados por atividade biológica (vegetal e ação bacteriana), enquanto que as *substâncias húmicas*, que mostram atividade de ácidos débeis, são macromoléculas geradas por decomposição de matéria orgânica, em especial a vegetal (Hayes e Bolt, 1981; ver também referências em Selim e Kingery, 2003). As substâncias húmicas estão presentes tanto em águas superficiais e subterrâneas como nos solos, variando as abundâncias nestes últimos entre teores próximos a zero a até 10% (Choppin, 1988), principalmente em regiões de climas temperados ou frios. São classificadas como *ácidos fúlvicos* (composições químicas mais alifáticas) que se solubilizam em todo o intervalo de pH, *ácidos húmicos* (composições mais aromáticas, com dissolução apenas acima de pH 3,5) e a *humina*, insolúvel, tipicamente associada à fração argila. Quando em solução, estas substâncias orgânicas são a fonte do “carbono orgânico dissolvido” (*dissolved organic carbon, DOC*), presente em teores de 1 - 8 ppm, tanto em águas superficiais como subterrâneas, e de 0,5 a 1,2 ppm em águas oceânicas, podendo chegar a até 50 ppm em águas pantanosas. Uma parte apreciável das substâncias húmicas aparece nas águas como material particulado, ora inteiramente orgânico, ora formado por partículas inorgânicas cobertas por uma película externa orgânica. As substâncias húmicas dos solos apresentam, em geral, pesos moleculares maiores (da ordem de 5.000 a 100.000 amu) que as presentes em águas (Choppin, 1988; Hayes e Bolt, 1981; Selim e Kingery, 2003). Urânio, assim como tório, também podem ser absorvidos

por plantas, aparecendo em proporções que variam entre 0,5 e 4 ppm (U) e 0,004 e 5,1 ppm (Th), dependendo do tipo de vegetal e do clima (Edwards et al., 1995; Kabala-Pendias, 2001).

Os ácidos húmicos e fúlvicos formam complexos com metais, mais facilmente com os de carga maior, gerando estruturas mais compactas e “hidrofóbicas”, podendo permanecer como coloides ou então precipitar, quando agregados a outros coloides similares. Este processo de captura de íons metálicos com forte carga por matéria orgânica pode levar a um enriquecimento significativo dos metais capturados. Assim, urânio concentrado em turfa foi enriquecido por um fator da ordem de 10^4 , similar ao fator de enriquecimento observado para os lantanídeos em circunstâncias similares (Choppin, 1988; Selim e Kingery, 2003), o que provavelmente explica as elevadas proporções de metais pesados (Zn, Mo e V), e também do U (300 ppm ou mais), encontradas em muitos folhelhos pretos (e.g., Peacor et al., 2000). Estes dados indicam que a mobilização, o transporte e a eventual redeposição de U (e Th) depende também significativamente da atuação de substâncias orgânicas.

O Th aparece como Th^{4+} nas águas superficiais e subterrâneas. Nas camadas superficiais de solos do mundo todo, foram registrados teores de Th entre 3,4 e 13,4 ppm (Kabala-Pendias, 2001). A solubilidade de complexos de tório, como *espécies aquosas*, é geralmente muito baixa. O hidróxido, $[\text{Th}(\text{OH})_4]_n$, é quase insolúvel, exceto em soluções ácidas (Langmuir e Herman, 1980; Boyle, 1982) e mostra propriedades coloidais, podendo portanto precipitar como gel. Nesse caso, pode perder água, formando-se o composto ThO_2 . O hidróxido pode também coprecipitar com outros gêis, e ser retido em hidróxidos neoformados de Mn, Fe e Ti etc., além de substâncias húmicas. Pode absorver CO_2 (como gás ou composto aquoso) e formar o oxicarbonato insolúvel ThOCO_3 . As espécies aquosas relativamente mais solúveis são os complexos simples de Th com o nitrato, o sulfato e o cloreto, ocorrendo ainda uma forte tendência para a formação de íons mais complexos com Cl, F, nitrato, sulfato e carbonato, e também hidróxidos complexos, cujas estabilidades e solubilidades, dependentes do pH, são muito pouco conhecidas. Compostos orgânicos como os ácidos húmicos também podem aumentar a solubilidade do Th, por captura e retenção do elemento, em condições de pH neutro (Choppin, 1988), em particular também na presença dos óxidos-oxihidróxidos de Fe hematita e goethita (Reiller et al., 2002). Aparentemente, os coloides são afetados pela atividade biológica (bacteriana; ver especialmente Cotter-Howells et al., 2000) e podem ser transportados conjuntamente com a movimentação dos solos, carregando consigo os elementos absorvidos.

As discussões anteriores são fundamentais para compreender o comportamento dos dois elementos em solos

(ver também Wilford et al., 1997), já que o intemperismo, muito forte em regiões tropicais e subtropicais com intenso regime de chuvas (caso das regiões de afloramento do CGC), ocorre por influência das águas circulantes e gera solos em condições que estão restritas, em geral, ao intervalo de pH entre 5 e 8 (pH entre 5 - 7 em regiões úmidas, 7 - 9 em regiões secas, e 4 - 8 em climas temperados; Alloway, 1995).

Da lista apresentada na Tabela 2, os *minerais acessórios* portadores de Th e U mais frequentes e também mais abundantes são provavelmente zircão, titanita, epidoto primário, monazita, apatita, xenotima e allanita (como exemplo, vale o dos granitos peraluminosos, que podem apresentar teores modais de até 1%, ou mais, de apatita), eventualmente associados a várias das outras fases citadas na Tabela 2, certamente estas últimas em proporções menores. A liberação de U e Th dependerá do comportamento dessas fases perante o intemperismo; a lixiviação mais marcada ocorre principalmente nos minerais formadores de rochas, que controla a liberação do K (ver acima). Os minerais mais resistentes, nestas condições, são vários dos acessórios citados, principalmente zircão, rutilo e turmalina (esta, pouco importante nos granitos do Complexo Cunhaporanga). Menos resistentes ao intemperismo são ilmenita, granada, e epidoto. Muscovita mostra estabilidade maior que os feldspatos, a biotita e os outros minerais máficos (anfíbólios, piroxênios). Olivina, carbonatos e apatita (e provavelmente também xenotima) são atacados mais facilmente (ver listagem em Allen e Hayek, 1989), além dos fluoretos (fluorita, fluocerita). Monazita, allanita e possivelmente outros óxidos (e.g., baddeleyita) e os minerais do grupo do pirocloro sofrem transformações em sua composição durante o intemperismo, mas são também citados como fases bastante resistentes.

O panorama descrito nos parágrafos anteriores pode, entretanto, mudar pela influência da *metamictização*, imposta pelo bombardeio da rede cristalina por partículas durante a fase de desintegração radioativa dos isótopos do Th e do U (e.g., Ramdohr e Strunz, 1978; Boyle, 1982; Faure, 1986). Minerais como zircão, titanita, epidoto primário, torita, e os minerais com esses elementos como constituintes principais ou com teores significativos (Tabela 2) são encontrados frequentemente como grãos metamicticos (e.g., opacos a subopacos e com feições isotrópicas), mostrando uma textura que facilita a ação da alteração, por oferecer vias de acesso às soluções (hidrotermais e intempéricas), com o qual se torna possível uma maior mobilização do U e possivelmente também do Th. Ficou demonstrado que sob condições hidrotermais (temperaturas de 175°C), a textura gerada nas bordas metamicticas de zircões facilita a extração de Th e U e do Pb radiogênico, com consequências óbvias sobre a validade das determinações de ida-

des por métodos U-Pb (Geisler et al., 2002; ver também Schmidt et al., 2006), processo que também pode ocorrer em toritas e monazitas (Seydoux-Guillaume et al., 2007). Estes resultados sugerem que esses zircões, e outros minerais metamórficos, podem perder elementos com maior facilidade que os grãos frescos, inclusive sob as condições mais amenas do intemperismo. De igual maneira, a forte *hidratação* (em parte, também a *fluoretação*) que acontece durante fases de alteração pós-magmáticas de alta temperatura, a que são submetidos minerais normalmente anidros como zircão, monazita e torita, gera grãos fraturados e até porosos (e.g., Johan e Johan, 2005, e bibliografia ali citada), facilitando através dessas vias de acesso o ingresso das águas intersticiais durante o intemperismo e a remoção parcial ou total do U e, eventualmente também, pelo menos em parte, a do Th.

Medição

O urânio apresenta três séries de decaimento, da qual a mais importante, para fins de medição por raios gama, é a do isótopo ^{238}U (99,2743% do U total), que finaliza com a geração do isótopo estável ^{206}Pb (e.g., Adams e Gasparini, 1970; Ward, 1981; Minty, 1997; Faure, 1986). A medição gamaespectrométrica do U é feita aproveitando a presença de ^{214}Bi , derivado por desintegração do ^{226}Ra , com pico em 1,765 MeV, e deveria idealmente ser realizada em condições de equilíbrio radioativo, difícil de atingir neste caso por dois motivos (Adams e Gasparini, 1970; Boyle, 1982; Dickson e Scott, 1997; Minty, 1997). O primeiro é que na série de decaimento do ^{238}U apresentam-se inicialmente os isótopos ^{234}U , ^{230}Th e ^{226}Ra com vida média bastante longa (e.g., milhares ou dezenas de milhares de anos), de maneira que o estabelecimento de equilíbrio radioativo para esta série, numa rocha ou solo, requer um tempo aproximado de 1,5 milhões de anos. O segundo motivo é a possibilidade de separação de vários desses isótopos (e.g., ^{222}Rn , ^{230}Th e ^{226}Ra), com propriedades e comportamentos geoquímicos muito diferentes. ^{222}Rn é um gás, que pode escapar com facilidade do solo ou rocha, após a sua formação por decaimento do ^{226}Ra . Este último isótopo, por sua vez, mostra propriedades parecidas ao do Ba: pode ser mobilizado por solução em águas subterrâneas, particularmente as mais salobras, e pode também ser retido por coprecipitação em fases insolúveis ou pouco solúveis, tais como sulfatos de Ba, óxidos-hidróxidos de Fe e Ti ou por absorção em matéria orgânica. Naturalmente, as medições realizadas em materiais geológicos em desequilíbrio radioativo não mais representam os teores originais do elemento U nessa rocha ou solo.

Pelo contrário, o isótopo ^{232}Th representa a quase totalidade do Th presente no planeta, com decaimento até o isó-

topo estável ^{208}Pb (Adams e Gasparini, 1970; Ward, 1981; Boyle, 1982; Faure, 1986; Dickson e Scott, 1997; Minty, 1997), e geração intermediária de isótopos de vida média curta (meses, para o isótopo ^{228}Ra , e de apenas dias ou segundos para os outros). O único isótopo mais longo é o intermediário ^{228}Ra , que entretanto se equilibra com o ^{232}Th num intervalo de apenas 40 anos (Adams e Gasparini, 1970). A medição é realizada no emissor mais enérgico de raios gama na série de desintegração do Th, o isótopo ^{208}Tl (pico a 2,614 MeV), e as medições obtidas representam diretamente o teor do elemento contido em solos ou rochas.

PANORAMA FINAL E CONCLUSÕES

O mapeamento gamaespectrométrico em granitoides deveria, idealmente, revelar respostas significativas a altas para K, U e Th. Entretanto, a discussão anterior mostra que devem ser consideradas como relevantes as variações que podem ser introduzidas pela mobilização acentuada desses elementos pelos processos de alteração hidrotermal e, em especial, do intemperismo em regiões com climas tropicais/subtropicais com regime acentuado de chuvas. Com bastante frequência, rochas granitoides nessas regiões aparecem cobertas por seus solos residuais, ou aluviões deles derivados, mostrando sinais fracos ou até zerados de K. A única possibilidade de retenção do K no ciclo exógeno se apresenta quando as condições permitem a cristalização/recristalização de illitas ou illitas/esmectitas interestratificadas, minerais portadores do elemento, uma condição geralmente possível apenas no estágio de diagênese, portanto, nos materiais já acumulados em bacias sedimentares. O processo intempérico predominante nessas condições climáticas propicia a retirada do elemento pela conversão de feldspatos e biotitas em caolinita, o argilomineral derivado mais frequente. É por motivo deste comportamento, muito mais raramente observado em regiões de climas frios ou com carência de precipitações, que os “modelos” de interpretação dos mapas gamaespectrométricos, diretos ou derivados, utilizados em áreas pioneiras (e.g., Canadá ou Austrália), devem ser modificados e adaptados para a maioria das regiões brasileiras.

Os comportamentos do U e do Th são diferentes, tratando-se de elementos contidos em minerais acessórios, que em parte se comportam como “resistatos” durante o intemperismo. Em princípio, U pode ser mobilizado, até por apresentar-se em forma mais solúvel (íon uranila, em condições oxidantes) e, portanto, com potencial para ser lixiviado, uma situação inexistente para o Th. Por outra parte, a presença de inúmeros compostos orgânicos, junto com os inorgânicos de Al, Fe, Mn e Ti (na forma de minerais neoformados e “nanopartículas” pedogênicas, em geral pouco cristalizadas) facilita a fixação desse U libera-

do, em parte também favorecida pela atividade biológica (compostos orgânicos, bactérias).

Desse modo, uma visão resumida destacaria que os minerais “resistentes” devem ficar retidos no solo residual, gerando-se até a possibilidade de seu enriquecimento seletivo (e.g., Dickson e Carr, 1997; Wilford et al., 1997). A solubilidade relativamente maior de U (como íon uranila) facilitaria a sua liberação (e.g., águas circulando em solos permeáveis), com possibilidade de migração mesmo que apenas parcial. O U liberado, entretanto, pode ficar retido total ou parcialmente, como indicado, em substâncias neoformadas, incluindo as de origem orgânica. O Th, pelo contrário, deveria ficar retido na sua quase totalidade nos “resistatos” e, mesmo quando liberado, deveria ficar imobilizado, com alguma facilidade, por retenção em substâncias de origem secundária. O aumento do sinal gamaespectrométrico em regiões de topografia mais baixa e em drenagens, registrado na literatura em alguns casos para o Th e também para o U, indicaria o transporte coluvial dos grãos minerais “resistentes” e dos hospedeiros neoformados dos elementos (ver também Pickup e Marks, 2000).

Desta maneira, deve-se esperar que as leituras gamaespectrométricas do Th identifiquem teores condizentes com os originais da rocha fresca, ou a eles semelhantes, eventualmente até com algum enriquecimento, por causa da possível acumulação de grãos de “resistatos” no solo. Por outra parte, a maior solubilidade do U permitiria a sua migração, pelo menos parcial, no caso considerado mais frequente, devendo, portanto, ser esperado um enfraquecimento do sinal gamaespectrométrico desse elemento no solo ou em granitos alterados, em comparação com a resposta esperada da rocha fresca. Deve ainda ser lembrado, em particular, que as leituras gamaespectrométricas do U devem estar frequentemente diminuídas, pela dificuldade de se atingir equilíbrio radioativo nas suas séries de decaimento.

AGRADECIMENTOS

O presente projeto foi em parte financiado com auxílio da FAPESP (processo 01/07293-6, coordenador H. Ulbrich). L. S. Alves agradece o apoio do CNPq (bolsas Pibic-USP). F. J. F. Ferreira e G. B. Guimarães são gratos pelo apoio e auxílios recebidos da UFPR, CNPq e UEPG. Discussões sobre temas do intemperismo com S. B. Oliveira e M. C. Toledo ajudaram, em muito, na compreensão dos processos. Agradece-se também a contribuição de dois revisores, com observações pertinentes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMS, J. A. S.; GASPARINI, P. *Gamma-ray spectrometry of rocks*. New York: Elsevier, 1970. 295 p.

ALLEN, B. L.; HAYEK, B. F. Mineral occurrence in soil environments. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. (Ed.). *Minerals in soil environments*. Madison: Soil Science Society America, 1989. p. 199-278.

ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behaviour of heavy metals. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.). *Heavy metals in soils*. 2. ed. Londres: Blackie Academic & Professional, 1995. p. 11-37.

ALVES, L. S. *O Complexo granitóide Cunhaporanga, Paraná: a base georreferenciada para os estudos geofísicos, mineralógicos e geoquímicos*. 2006. 67 f. Monografia (Trabalho de Formatura) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

ALVES, L. S.; GUIMARÃES, G. B.; FERREIRA, F. J. F.; ULBRICH, H. H. Controles geomorfológicos na região do Arco de Ponta Grossa (PR) a partir do confronto de imagens SRTM e mapas geológicos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. *Anais...* Aracaju: SBG, 2006. p. 250.

AROSTEGUI, J.; SANGÜESA, F. J.; NIETO, F.; URIARTE, J. A. Thermal models and clay diagenesis in the tertiary-cretaceous sediments of the Alva block (Basque-Cantabrian basin, Spain). *Clay Mineralogy*, v. 41, p. 791-809, 2006.

BARMP. *Brazil Airborne Radiometric Mapping Project*. Rio de Janeiro: PWG – Paterson, Grant & Watson, Limited, CPRM- Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais, and Geological Survey of Canada, 1997. 18 p.

BARRETTO, P. M. C.; AUSTERLITZ, C.; MALHEIROS, T.; LOVBORG, L. Radioactive concrete sources at IRD/CNEN, Brazil, for the calibration of uranium exploration and environmental field instruments. Rio de Janeiro: Instituto de Radioproteção e Dosimetria/Comissão Nacional de Energia Nuclear, 1986. 66 p. (*Relatório inédito - IRD/DEX-3/CNEN*).

BEA, F. Residence of REE, Y, Th and U in granites and crustal protoliths; implications for the chemistry of crustal melts. *Journal of Petrology*, v. 37, p. 521-552, 1996.

BECEGATO, V. A.; FERREIRA, F. J. F. Gamaespectrometria, resistividade elétrica e susceptibilidade magnética de solos agrícolas no noroeste do estrado de Paraná. *Revista Brasileira de Geofísica* v. 23, p. 371-406, 2005.

BLOSS, F. D. *Crystallography and crystal chemistry*. New York: Holt, 1971. 545 p.

- BOTTOMLEY, D. J.; CLARK, I. D. Potassium and boron co-depletion in Canadian Shield brines: evidence for diagenetic interactions between marine brines and basin sediments. *Chemical Geology*, v. 203, p. 225-236, 2004.
- BOYLE, R. W. *Geochemical prospecting for thorium and uranium deposits*. Amsterdam: Elsevier, 1982. 498 p. (Developments in Economic Geology, 16).
- BROSKA, I., PETRÍK, I., WILLIAMS, T. C. Coexisting monazite and allanite in peraluminous granitoids of the Tribeč Mountains, Western Carpathians. *American Mineralogist*, v. 85, p. 22-32, 2000.
- BULAKH, A. G.; NESTEROV, A. G.; WILLIAMS, C. T. Zirconolite, $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, re-examined from its type locality at Afrikanda, Kola Peninsula, Russia, and some Synroc implications. *Neues Jahrbuch Mineralogie Abhandlungen*, v. 182/2, p. 109-121, 2006.
- CHOPPIN, G. R. Humics and radionuclide migration. *Radiochimica Acta*, v. 44/45, p. 23-28, 1988.
- COTTER-HOWELS, J. D.; CAMPBELL, L. S.; VALSUM-JONES, E.; BATCHELOR, M. (Ed.). *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Londres: Mineral. Soc. Great Britain and Ireland, 2000. 414 p.
- CPRM (Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais). Projeto aerogeofísico Serra do Mar Sul, Rio de Janeiro. (*Arquivo digital*), 1978.
- DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. *An introduction to the rock-forming minerals*. 2. ed. Essex: Longman, 1995. 696 p.
- DICKSON, B. L.; SCOTT, K. M. Interpretation of aerial gamma-ray surveys - adding the geochemical factors. *AGSO Journal of Australian Geology & Geophysics*, v. 17, n. 2, p. 187-200, 1997.
- DIXON, J. B.; WEED, G. B. *Minerals in soil environments*. 2. ed. Madison: Soils Science Soc. America, 1989. 1244 p.
- DREVER, J. I. *The geochemistry of natural waters*. 2. ed. Englewood cliffs: Prentice Hall, 1988. 437 p.
- DUFF, M. C.; COUGHLIN J. U.; HUNTER, D. B. Uranium co-precipitation with iron oxide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 3533-3547, 2002.
- EDWARDS, R.; LEPP, N. W.; JONES, K. C. Other less abundant elements of potential environmental significance. In: ALLOWAY, B.J. (Ed.): *Heavy metals in soils*. 2. ed. Londres: Blackie Academic & Professional, p. 306-352, 1995.
- ELLIOTT, W. C.; HAYNES, J. T. The chemical character of fluids forming diagenetic illite in the southern Appalachian Basin. *American Mineralogist*, v. 87, p. 1519-1527, 2002.
- EMILIANI, C. *Planet earth*. Cambridge Cambridge Univ. Press, 1995. 718 p.
- FAURE, G. *Principles of isotope geology*. 2. ed. New York: Wiley, 1986. 589 p.
- FAURE, G. *Principles and applications of inorganic geochemistry*. New York: MacMillan, 1991. 626 p.
- FERREIRA, F. J. F. *Aerogamaespectrometria e aeromagnetoimetria de um trato ocidental do pré-cambriano paulista*. 1991. 150 f. Tese (Doutoramento) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- FERREIRA, F. J. F.; RIFFEL, S. B.; FORLIN, M.; GUIMARÃES, G. B. Gamaespectrometria do Granito Serra do Carambeí – PR. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA, 7., 2001, Salvador. *Anais...* Salvador: SBGf, 2001.
- FERREIRA, J. F. F.; FORNAZZARI NETO, L.; GUIMARÃES, G. B.; ALVES, L. S.; ULBRICH, H. H. A gamaespectrometria como ferramenta para identificar domínios petrográficos em granitóides: o exemplo dos complexos graníticos Cunhaporanga e Três Córregos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006a, Aracaju. *Anais...* Aracaju: SBG, 2006a, 2006. p. 249.
- FERREIRA, J. F. F.; RIFFEL, S. B.; FRUCHTING, A.; GUIMARÃES, G. B.; ALVES, L. S.; ULBRICH, H. H. Os granitóides Joaquim Murtinho e Serra do Carambeí, Complexo Granítico Cunhaporanga, Paraná: gamaespectrometria e a assinatura geoquímica do U e Th em granitóides evoluídos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006b, Aracaju. *Anais...* Aracaju: SBG, 2006b. p. 258.
- FERREIRA, F. J. F.; FRUCHTING, A.; GUIMARÃES, G. B.; ALVES, L. S.; MARTIN, V. M. O.; ULBRICH, H. H. Levantamentos gamaespectrométricos em granitos diferenciados. II: O exemplo do Granito Joaquim Murtinho, Complexo Granítico Cunhaporanga, Paraná. *Geologia USP. Série Científica*, v. 9, n. 1, p. 55-72, 2009.

- GEISLER, T.; PIDGEON, R. T.; VAN BRONSWIJK, W.; KURTZ, R. Transport of uranium, thorium, and lead in metamict zircon under low-temperature hydrothermal conditions. *Chemical Geology*, v. 191, p. 141-154, 2002.
- GEOFOTO S. A. *Fotogrametria, cartografia e aerogeofísica "Projeto Serra do Mar Sul : fase de aquisição de dados (Levantamento aeromagnetométrico e aerogamaespectrométrico Serra do Mar entre Santa Catarina e Paraná)"*. [Brasília] MME/DNPM/CPRM, 1978a. (Relatório preliminar, inédito).
- GEOFOTO S. A. *Fotogrametria, cartografia e aerogeofísica "Projeto Serra do Mar Sul: fase de processamento de dados"*. [Brasília]: MME/DNPM/CPRM, 1978b. (Relatório final, texto e anexos, inédito).
- GRASTY, R. L. A calibration procedure for an airborne gamma-ray spectrometer. *Canada Geological Survey Professional Paper*, v. 76-16, p. 1-9, 1976.
- GRASTY, R. L.; SMITH, B. S.; MINTY, B. R. S. Developments in the standardization and analysis of airborne gamma ray data. In: EXPLORATION 97; DECENNIAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON MINERAL EXPLORATION, 4., 1997, Toronto. *Proceedings...* 1997. 15 p.
- GRATHOFF, G. H.; MOORE, D. N.; HAY, R. L.; WEMMER, K. Origin of illite in the lower paleozoic of the Illinois basin: evidence for brine migration. *Geological Society of America Bulletin*, v. 113, p. 1092-1104, 2001.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1984. 1543 p.
- GUIMARÃES, G. B. *O Complexo Granítico Cunhaporanga na região de Joaquim Murtinho, Piraí do Sul (PR): caracterização faciológica das rochas granitóides*. 1995. 144 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.
- GUIMARÃES, G. B. *As rochas granitóides do Complexo Granítico Cunhaporanga, Paraná: aspectos geológicos, geofísicos, geoquímicos e mineralógicos*. 2000. 230 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- GUIMARÃES, G. B.; ULBRICH, H. H. Redefinição e tipologia do Granito Joaquim Murtinho, Piraí do Sul (PR). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 39., 1996, Salvador. *Anais...* Salvador: SBG, 1996. p. 367-369. v. 6.
- GUIMARÃES, G. B.; ALVES, L. S.; ULBRICH, H. H. Estratigrafia interna do Complexo Granítico Cunhaporanga identificada pelo mapeamento de domínios petrográficos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. *Anais...* Aracaju: SBG, 2006. p. 249.
- GUIMARÃES, G. B.; FERREIRA, F. J. F.; ULBRICH, H. H. G. J.; FORLIN, M. The aerogeophysical project Serra do Mar Sul in the region of the Cunhaporanga Granitic Complex, Paraná, southern Brazil: analysis of the gamma-ray spectrometric survey. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 19, p. 3-16, 2001.
- HAYES, M. H. B.; BOLT, G. H. Soil colloids and the soil solution. In: BOLT, G.H.; DE BOODT, M.F.; HAYES, M. H. B.; MCBRIDE, M. B. (Ed.): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishing, 1991. p. 1-36.
- HAYES, M. H. B.; MINGELGRIN, U. Interactions between small organic chemicals and soil colloids. In: BOLT, G. H.; DE BOODT, M. F.; HAYES, M. H. B.; MCBRIDE, M. B. (Ed.): *Interactions at the soil colloid-soil solution interface*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishing, 1991. p. 323-407.
- HUSSAK, E.; PRIOR, G. T. Lewisite and zirkelite, two new Brazilian minerals. *Mineralogical Magazine*, v. 11, p. 80-88, 1895.
- JERDEN JR., J. L.; SINHA, A. K. Phosphate based immobilization of uranium in an oxidizing bedrock aquifer. *Applied Geochemistry*, v. 18, p. 823-843, 2003.
- JERDEN JR., J. L.; SINHA, A. K.; ZELASNY, L. Natural immobilization of uranium by phosphate mineralization in an oxidizing saprolite-soil profile: chemical weathering of the Coles Hill uranium deposit, Virginia. *Chemical Geology*, v. 199, p. 129-157, 2003.
- JOHAN, Z.; JOHAN, V. Oxyfluorures de terres rares de la coupole granitique de Cínovec (Zinnwald), République tchèque. *CR Academie Sciences de Paris*, v. 318, p. 1225-1231, 1994.
- JOHAN. Z.; JOHAN, V. Accessory minerals of the Cínovec (Zinnwald) granite cupola, Czech Republic: indicators of petrogenetic evolution. *Mineralogy and Petrology*, v. 83, p. 113-150, 2005.
- KABALA-PENDIAS, A. *Trace elements in soils and plants*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 413 p.

- KINNAIRD, J. A.; BOWDEN, P.; IXER, R. A.; ODLING, N. W. A. Mineralogy, geochemistry and mineralization of the Ririwai Complex, northern Nigeria. *Journal of African Earth Sciences*, v. 3, p. 185-222, 1985.
- KLEIN, C.; HURLBUT JR., C. S. *Dana's manual of mineralogy*. 20. ed. New York: Wiley, 1985. 596 p.
- LANGMUIR, D. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 42, p. 547-569, 1978.
- LANGMUIR, D. *Aqueous environmental geochemistry*. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1997. 600 p.
- LANGMUIR, D.; HERMAN, J. S. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 44, p. 1753-1766, 1980.
- LINDGREN, H.; DRITS, V. A.; SAKHAROV, B. A.; JAKOBSEN, H. J.; SALYN, A. L.; DAINYAK, L. G.; KRØYER, H. The structure and diagenetic transformation of illite-smectite and chlorite-smectite from North Sea Cretaceous-Tertiary chalk. *Clay Minerals*, v. 37, p. 429-450, 2002.
- LINTHOUT, K. Tripartite division of the system $2\text{REE-PO}_4 - \text{CaTh}(\text{PO}_4)_2 - 2\text{ThSiO}_4$, discreditation of brabantite, and recognition of cheralite as the name for members dominated by $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$. *Canadian Mineralogist*, v. 45, p. 503-508, 2007.
- LONNÉE, J.; MACHEL, H. G. Mixing of halite brines with meteoric water in the Clarke Lake gas field, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 89, p. 243-246, 2006.
- MCCARTHY, D. K.; REYNOLDS JR., R. C. Three-dimensional crystal structures of illite-smectite minerals in paleozoic K-bentonites from the Appalachian Basin. *Clay and Clay Minerals*, v. 49, p. 24-35, 2001.
- MCLENNAN, S. M.; TAYLOR, S. R. Heat flow and the chemical composition of continental crust. *Journal of Geology*, v. 104, p. 396-377, 1996.
- MANDARINO, J. A.; BACK, M. E. *Fleischer's glossary of mineral species*. Tucson: Mineralogical Record, 2004. 309 p.
- MARQUES, L. S.; ERNESTO, M. 2004. O magmatismo toleítico da Bacia do Paraná. In: MANTESSO NETO, V.; BARTORELLI, A.; CARNEIRO, C. D. R.; BRITO NEVES, B. B. (Ed.): *Geologia do continente sul-americano*. São Paulo: Beca, 2004. p. 265-279.
- MARTIN-MARTIN, J. D.; GÓMEZ-GRAS, D.; SANFELIU, T.; PERMANYER, A.; NÚÑEZ, J. A.; PARCERISA, D. Conditions of kaolinite illitization in the permian-triassic sandstones from the SE Iberian Ranges, Spain. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 89, p. 263-266, 2006.
- MELGAREJO, J. C. (Coord.). *Atlas de asociaciones minerales em lâmina delgada*. Barcelona: Ed. Univ. Barcelona, 1997. 1076 p.
- MERRIMAN, R. J. Clay minerals and sedimentary basin history. *European Journal of Mineralogy*, v. 17, p. 7-20, 2005.
- MICHAEL, K.; MACHEL, H. G.; BACHU, S. New insights into the origin and migration of brines in deep devonian aquifers, Alberta, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 80, p. 193-219, 2003.
- MILLOT, G. *Geology of clays*. New York: Springer, 1970. 429 p.
- MINERAL DATABASE. Disponível em: < <http://www.webmineral.com> >. Acesso em 10 ago.2006.
- MINTY, B. R. S. The fundamentals of airborne gamma-ray spectrometry. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, v. 17, n. 2, p. 39-50, 1997.
- MINTY, B. R. S.; LUYENDYK, A. P. J.; BRODIE, R. C. Calibration and data processing for airborne gamma-ray spectrometry. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, v. 17, n. 2, p. 51-62, 1997.
- MISENER, D. J.; SINCLAIR, R.; MOURÃO, L. M. F. A new Brazil radiometric database generation and application. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE GEOFÍSICA, 5., 1997, São Paulo. *Expanded Abstracts...* São Paulo: SBGf, 1997. p. 564. v. 1.
- MORO, R. de P. X. M. *A Bacia ordoviciana do Grupo Castro - PR*. 1993. 157 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Unesp, Rio Claro, 1993.
- PAGEL, M. The mineralogy and geochemistry of uranium, thorium, and rare-earth elements in two radioactive granites in the Vosges, France. *Mineralogical Magazine*, v. 46, p. 149-161, 1982.

- PEACOR, D. R.; COVENEY JR., R. M.; ZHAO, G. Authigenic illite and organic matter: the principal hosts of vanadium in the Mecca Quarry Shale at Velpen, Indiana. *Clays and Clay Minerals*, v. 48, p. 311-316, 2000.
- PICKUP, G.; MARKS, A. Identifying large-scale erosion and deposit processes from airborne gamma radiometrics and digital elevation models in a weathered landscape. *Earth Surface Processes and Landforms*, v. 25, p. 535-557, 2000.
- PIRES, A. C. B. Identificação geofísica de áreas de alteração hidrotermal, Crixás-Guarinos, Goiás. *Revista Brasileira de Geociências*, v. 25, p. 61-68, 1995.
- PRAZERES FILHO, H. J. *Litogeoquímica, geocronologia (U-PB) e geologia isotópica dos complexos Graníticos Cunhaporanga e Três Córregos, estado do Paraná*. 2000. 207 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2000.
- PRAZERES FILHO, H. J. *Caracterização geológica e petrogenética do Batólito Granítico Três Córregos (PR-SP): geoquímica isotópica (Nd, Sr, Pb), idades (ID-TIMS, Shrimp) e $\delta^{18}O$ em zircão*. 2005. 207 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 2005.
- RAGNARSDOTTIR, K. V.; CHARLET, L. Uranium behaviour in natural environments. In: COTTER-BOWLES, J. D.; CAMPBELL, L. S.; VALSUM-JONES, E.; BATCH-ELOR, M. (Ed.). *Environmental mineralogy: microbial interactions, anthropogenic influences, contaminated land and waste management*. Londres: Mineral. Soc. Great Britain and Ireland, 2000. p. 245-289.
- RAMDOHR, P.; STRUNZ, H. *Klockmanns lehrbuch der mineralogie*. 16. ed. Stuttgart Ferdinand Enke, 1978. 876 p.
- REILLER, P.; MOULIN, V.; CASANOVA, F.; DAUTEL, C. Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides. *Applied Geochemistry*, v. 17, p. 15511-1562, 2002.
- RIOTTE, J.; CHABAUX, F.; BENEDETTI, M.; DIA, A.; GÉRARD, M.; BOULÈGUE, J.; ETAMÉ, J. Uranium colloidal transport and origin of the ^{234}U - ^{235}U fractionation in surficial waters: new insight from Mount Cameron. *Chemical Geology*, v. 202, p. 365-381, 2003.
- ROLLINSON, H. R. *Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation*. Essex: Longmann, 1994. 352 p.
- ROSE, D. Brabantite, $CaTh(PO_4)_2$, a new mineral of the monazite group. *Neues Jahrbuch Mineralogie Monatshefte*, v. 35, p. 247-258, 1980.
- ROTHBAUM, H. P.; MCGAVESTON, D. A.; WALL, T.; JOHNSTON, A. E.; MATTINGLY, G. E. G. Uranium accumulation in soils from long-continued applications of superphosphate. *Journal of Soil Science*, v. 30, p. 147-153, 1979.
- RUDNICK, R.; GAO, S. Composition of the continental crust. In: HOLLAND H.D. e TUREKIAN, K.K. (Ed.): *Treatise on geochemistry*. Oxford: Elsevier Pergamon, 2004. p. 1-64. v. 3.
- SCHMIDT, C.; RICKERS, K.; WIRTH, R.; NASDALA, L.; HANCHAR, J. M. Low-temperature Zr mobility: an in situ synchrotron-radiation XRF study of the effect of radiation damage in zircon on the element release in $H_2O + HCl \pm SiO_2$ fluids. *American Mineralogy*, v. 91, p. 1211-1215, 2006.
- SELIM, H. M.; KINGERY, W. L. (Ed.). *Geochemistry and hydrological reactivity of heavy metals in soils*. Boca Raton: Lewis Publishing, 2003. 360 p.
- SEYDOUX-GUILLAUME, A. M.; WIRTH, R.; INGRIN, J. Contrasting response of $ThSiO_4$ and monazite to natural irradiation. *European Journal of Mineralogy*, v. 19, p. 7-14, 2007.
- SHARMA, S.; DIX, G. R.; VILLENEUVE, M. Petrology and potential tectonic significance of a K-bentonite in a Tacomian shale basin (eastern Ontario, Canada), northern Appalachians. *Geological Magazine*, v. 142, p. 145-158, 2005.
- SHUKOWSKY, W.; MANTOVANI, M.; FERREIRA, J. F. F.; ALVES, L. S.; ULBRICH, H. H. Estudos gravimétricos na região do Arco de Ponta Grossa, Paraná, Brasil meridional. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43., 2006, Aracaju. *Anais...* Aracaju: SBG, 2006, p. 255.
- SOUZA, J. L. *Anomalias aero-gamaespectrométricas (K, U e Th) da Quadrícula de Araras e suas relações com fertilizantes fosfatados e processos pedogenéticos*. 1998. 218 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1998.
- SOUZA, J. L.; FERREIRA, F. J. F. Anomalias aerogamaespectrométricas (K, eU e eTh) da quadrícula de Araras (SP) e suas relações com processos pedogenéticos e ferti-

- lizantes fosfatados. *Revista Brasileira de Geofísica*, v. 23, p. 251-274, 2005.
- STEELE, H. M.; WRIGHT, K.; HILLIER, I. H. Modelling the adsorption of uranyl on the surface of goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 66, p. 1305-1310, 2002.
- STRUNZ, H.; NICKEL, E. H. *Strunz mineralogical tables*. Stuttgart: Schweizerbart'sche, 2001. 870 p.
- SUN, S.-s.; MCDONOUGH, W. F. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implication for mantle composition and processes. In: SAUNDERS, A. D.; NORRY, M. J. (Ed.). *Magmatism in the ocean basins*. London: Geological Society, 1989. p. 313-345. (Special Publication, 42)
- SVERDRUP, H. U.; JOHNSON, M. W.; FLEMING, R. H. *The oceans*. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1942. 1087 p.
- SZABÓ, G. A. J.; ANDRADE, F. R. D.; GUIMARÃES, G. B.; CARVALHO, F. M. S.; MOYA, F. A. As jazidas de talco no contexto da história metamórfica dos meta-dolomitos do Grupo Itaiacoca, PR. *Geologia USP. Série Científica*, v. 5, p. 13-31, 2006.
- TAYLOR, J. R.; MCLENNAN, S. M. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.
- TREIN, E.; FUCK, R. A. O Grupo Castro. In: BIGARELLA, J. J.; SAALAMUNI, R.; PINTO, V. M. (Ed.). *Geologia do pré-devoniano e intrusivas subsequentes da porção oriental do estado do Paraná. Boletim Paranaense de Geociências*, v. 23/25, p. 257-305, 1967.
- VLACH, S. R. F.; GUALDA, G. A. R. Allanite and chevkinite in A-type granites and syenites of the Graciosa Province, southern Brazil. *Lithos*, v. 97, p. 98-121, 2007.
- WARD, S. H. Gamma-ray spectrometry in geologic mapping and uranium exploration. In: SKINNER, B.S. (Ed.). *Seventy-fifth anniversary volume*. Economic Geology Publishing Co., 1981. p. 840-849.
- WHITE, A. J. R. Granite handbook: description, genesis, some associated ore deposits. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 37., 1992, São Paulo. *Short Course...* São Paulo: SBG, 1992. 109 p.
- WHITE, A. R. Determining mineral weathering rates based on solid and solute weathering gradients and velocities: application to biotite weathering in saprolites. *Chemical Geology*, v. 190, p. 69-89, 2002.
- WILFORD, J. R.; BIERWIRTH, P. N.; CRAIG, M. A. Application of airborne gamma-ray spectrometry in soil/ regolith mapping and applied geomorphology. *AGSO Journal of Australian Geology and Geophysics*, v. 17, n. 2, p. 201-216, 1997.
- WORDEN, R. H.; MANNING, D. A. C.; BOTTRELL, S. H. Multiple generation of high salinity formation water in the triassic sherwood sandstone: wythc farm oilfield, onshore UK. *Applied Geochemistry*, v. 21, p. 455-475, 2006.