

Geochimica Brasiliensis

# DISTRIBUIÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS, METAIS PESADOS E FLÚOR EM PERFIS DE ALTERAÇÃO NOS COMPLEXOS DE CATALÃO (GO) E TAPIRA (MG), BRASIL

F.T. da Conceição<sup>1,\*</sup>, D.M. Bonotto<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup> Unidade Diferenciada Sorocaba/Iperó (UDSI)/UNESP Avenida 3 de Março, nº 511, CEP 18087-180, Sorocaba, São Paulo, Brasil.
<sup>2</sup>Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE)/UNESP/Rio Claro Avenida 24-A nº 1515 CEP 13506-900, Rio Claro, São Paulo, Brasil.
e-mail: \*ftomazini@sorocaba.unesp.br, \*\*dbonotto@rc.unesp.br

Recebido em agosto de 2005; aprovado para publicação em janeiro de 2006

### ABSTRACT

This investigation focuses the distribution of major oxides, radionuclides, heavy metals and fluorine in weathering profiles at Catalão (GO) and Tapira (MG). The following horizons were identified from the bottom to the top: bed rock, isalteritic saprolite, alloteritic saprolite and oxisoil. The most important mineral is apatite in isalteritic saprolite, also occurring goethite, anatase and Al-phosphate (Sr–rich goyazite and Ba–rich gorceixite). The alloteritic saprolites and oxisoils are composed by goethite, anatase and Al-phosphate and kaolinite, goethite, anatase and Al-phosphate, respectively. There are Mg, Si and Al losses, with accumulation of P, Ca and Fe in isalteritic saprolite at Catalão, whereas there is an enrichment of P, Ca, Si and Fe in isalteritic saprolite at Tapira.

### RESUMO

Este trabalho enfoca a distribuição dos principais óxidos, radionuclídeos, metais pesados e flúor em perfis de alteração em Catalão (GO) e Tapira (MG). Da base para o topo, foram identificados os seguintes horizontes: rocha fresca, saprolito isoalterítico, saprolito aloterítico e um latossolo. O mineral mais importante em ambos saprolitos isoalteríticos é a apatita, encontrando-se também goethita, anatásio e Al-fosfatos (goyazita rica em Sr e gorceixita rica em Ba). Os saprolitos alteríticos e latossolos são compostos por goethita, anatásio e Al-fosfatos e caolinita, goethita, anatásio e Al-fosfatos, respectivamente. Em Catalão, há perda de Mg, Si e Al, com acumulação de P, Ca e Fe no saprolito isoalterítico.

## INTRODUÇÃO

O intemperismo químico das rochas sedimentares, ígneas ou metamórficas resulta na formação de solos lateríticos em perfis de alteração que são profundos em regiões tropicais face ao favorecimento da alteração química pelo clima úmido e quente que acelera as reações químicas, facilitando as hidrólises. Assim, desde o trabalho de Lacroix (1914), a formação de lateritas tem sido extensivamente estudada (Reedman, 1984; Berbert, 1984; Hirano *et al.*, 1987; Kamitani & Hirano, 1987; Laval *et al.*, 1988; Lottermoser, 1990; Alcover Neto & Toledo, 1993; Angélica & Costa, 1993; Mathieu *et al.*, 1995; Oliveira & Imbernon, 1998).

Os Complexos de Catalão e Tapira são carbonatítico-ultramáficos, tendo o clima tropical conduzindo à sua laterização e formação de perfis de alteração que geralmente exibem um zoneamento mineral vertical bem desenvolvido. Nesses depósitos ocorre a concentração residual de minerais transformados ou neoformados. Como conseqüência, radionuclídeos, metais pesados e flúor, que possuem comportamentos geoquímicos distintos, são mobilizados de formas diferentes, podendo acumular em zonas de enriquecimento supégeno no perfil de alteração ou então serem liberados. Nos Complexos de Tapira e Catalão há a produção de fertilizantes fosfatados que são muito utilizados na agricultura brasileira e mundial como fonte de macro e micro nutrientes para culturas onde o solo é empobrecido. Como esses produtos são manufaturados de rochas fosfáticas, eles podem conter vários elementos menores e traços, incluindo-se nisso radionuclídeos, metais

pesados e flúor (Menzel, 1968; Pfister et al., 1976; Ring, 1977; Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Paschoa et al., 1984; Adriano, 1985; Mortvedt, 1985; Freitas, 1992; Charter et al., 1993; Kponblekou & Tabatabai, 1994; Malavolta, 1994; Sam & Holm, 1995; Bolívar et al, 1995; McLauglin et al, 1996; Gimeno-García et al., 1996; Camelo et al., 1997; Alam et al., 1997; Ibrahim, 1998; Khan et al., 1998; Sam et al., 1999; Mazzilli et al., 2000; Abdel-Haleem et al.; 2001 Mirlean et al., 2001; Khater et al., 2001). Assim, esse estudo investigará a transformação mineral e o comportamento de radionuclídeos, metais pesados e flúor durante os processos de alteração e sua redistribuição ao longo de perfis de alteração.

## Os Complexos dre Tipira e Catalão

O Complexo de Tapira (MG) está situado aproximadamente 35 km a sudeste da cidade de Araxá e o Complexo de Catalão a 20 km a nordeste de Catalão (Figura 1). O complexo de Tapira ocupa área de 78.403.000 m<sup>2</sup>,



**Figura 1**: Mapa geológico e localização dos Complexos de Catalão (GO) e Tapira (MG) (Modificado de Oliveira & Imbernon, 1998).

englobando atividades de mineração que incluem lavra a céu aberto, beneficiamento do minério, mineroduto e instalações de suporte. Seu principal objetivo é a produção de concentrado fosfático com teor de 35,5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a partir do minério com teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da ordem de 7,8%. O concentrado produzido se destina ao suprimento do Complexo Industrial de Uberaba para fabricação de fertilizantes, sendo transportado sob a forma de polpa via mineroduto com extensão aproximada de 120 km. A capacidade produtiva atual é de 1.580.000 t/ano de concentrado fosfático (Luiz Otávio Afonso de Almeida, comunicação pessoal). O Complexo de Catalão (área de 26.039.000 m<sup>2</sup>) engloba atividades de mineração com lavra a céu aberto e beneficiamento do minério, possuindo instalações de suporte que permitem a produção de concentrado fosfático com teor de 35,5% de  $P_2O_5$  a partir do minério com teor de  $P_2O_5$ da ordem de 12%. O concentrado produzido se destina ao suprimento do Complexo Industrial de Cubatão para fabricação de fertilizantes, sendo transportado sob a forma de pó levemente úmido através de ferrovia entre Catalão e Cubatão. A capacidade produtiva atual é de 1.046.000 t/ano de concentrado fosfático e de 350.000 t/ano de superfosfato simples (Carlos Cordeiro Ribeiro, comunicação pessoal).

O Complexo de Tapira é ultramáficocarbonatítico e o de Catalão é ultramáficoalcalino, ambos sendo relacionados ao evento magmático que afetou a plataforma brasileira do fim do Jurássico ao Terciário Inferior, o qual teve início com derrames basálticos da bacia do Paraná (Herz, 1977) (Figura 1). Essas províncias são importantes devido ao seu elevado interesse econômico, pois, são portadoras de carbonatitos enriquecidos em fosfato (apatita), nióbio (pirocloro), titânio (ilmenita, perovskita, anatásio, titanita, rutilo e leucoxênio), minerais terras raras e vermiculita (Oliveira & Imbernon, 1998). Ulbrich & Gomes (1981) incluíram esses complexos na província do Alto Parnaíba, sendo esses corpos intrusivos em metassedimentos Proterozóicos ao longo da margem sudeste do Craton do São Francisco, ambos com presença de auréola de fenitização, que pode atingir até 2

km de espessura. Catalão faz parte de uma região constituída de rochas Pré-cambrianas correspondente ao Grupo Araxá, que servem de encaixantes à intrusão ultramáfica-alcalina de Catalão (Barbosa et al., 1970). Já em Tapira, as rochas encaixantes são pertencente ao Grupo Canastra de idade Pré-cambriana (Hasui, 1968). Ulbrich & Gomes (1981) atribuem a atividade alcalina variando entre 70 e 128 milhões de anos para os maciços e ocorrências da faixa de Minas Gerais - Goiás. A faixa de Minas Gerais - Goiás é dividida em duas províncias pluto-vulcânicas de natureza ultrabásica alcalina e carbonatítica com idade neocretácia. Imbernon (1993) determinou uma idade de  $91,8\pm3,3$  Ma (através das flogopitas) para as rochas de Catalão, enquanto as rochas de Tapira, segundo Hasui & Cordani (1968), apresentaram uma idade de 70 milhões de anos, ambas determinadas pelo método K/Ar em biotita.

#### Amostragem e Técnicas Analíticas

Amostras de cerca de 3 kg foram coletadas ao longo dos perfis de alteração dos

Tabela	1:	Amostra	gem	dos	perfis	de	alteração	nos
Comple	exos	s de Tapiı	a e C	Catal	ão.			

Material amostrado	Profundidade (m)	Amostra
	Catalão	
Latossolo vermelho	5	C1
Saprolito alterítico	10	C2
Saprolito alterítico	20	C3
Saprolito alterítico	27	C4
Saprolito		
isoalterítico	35	C5
silicificado		
Saprolito	10	6
isoalterítico	42	0
Saprolito	50	67
isoalterítico	50	C/
Carbonatito	73	C8
Foscorito	73	C9
	Tapira	
Latossolo vermelho	10	T1
Saprolito aloterítico	30	T2
Saprolito aloterítico	40	Т3
Saprolito aloterítico	55	T4
Saprolito	70	TS
isoaloterítico	70	15
Saprolito	00	те
isoaloterítico	90	10
Carbonatito	130	Τ7
Piroxenito	130	Т8



Figura 2: Perfil laterítico esquemático dos Complexos de Catalão (GO) e Tapira (MG).

Complexos de Tapira e Catalão (Figura 2 e Tabela 1). Uma vez transportadas ao laboratório, cada amostra foi seca, pulverizada até 200 mesh e homogeneizada. Buscou-se realizar a coleta em distintos pontos ao longo do perfil, de maneira a representar as diferentes litologias possíveis de serem identificadas de forma visual.

Para o Complexo de Catalão, as amostras de rocha fresca correspondem a um foscorito (amostra C9) e um carbonatito (amostra C8) que foram coletadas na base do perfil. No saprolito isoalterítico (25 m) a textura e estrutura da rocha pré-existente ainda são preservadas (amostras C6 e C7), com horizontes localmente silicificado (amostra C5). No saprolito aloterítico (25 m) ocorre como um nível homogêneo onde as estrutura não podem ser observadas, sendo a amostra C4 coletada na base (próxima ao saprolito isoalterítico), a amostra C3 no meio e a amostra C2 no topo (próxima ao solo) da aloterita. Um latossolo argiloso com coloração vermelho forte e 5 m de espessura (amostra C1) localiza-se sobre o saprolito aloterítico, com acumulação de matéria orgânica próximo à superfície (25 cm).

A amostragem no Complexo de Tapira seguiu o mesmo padrão, ou seja, as rochas

frescas correspondem a um piroxenito (amostra T8) e um carbonatito (amostra T7) que foram coletadas na base do perfil. No saprolito isoalterítico ou zona de fosfato (40 m) a textura e estrutura da rocha pré-existente ainda são preservadas (amostras T5 e T6), tendo sido a amostra T4 coletada na zona de transição entre o saprolito isoalterítico e o saprolito aloterítico (zona de fosfato com titânio). O saprolito aloterítico ou zona de titânio (60 m) ocorre como um nível homogêneo onde as estruturas não podem ser observadas, sendo a amostra T3 coletada no meio e a amostra T2 no topo do saprolito aloterítico. Neste complexo também ocorre a presença de um latossolo argiloso com coloração vermelho forte (20 m) (amostra T1) sobre a aloterita, com acumulação de matéria orgânica próximo à superfície (25 cm).

Em todas as amostras, os principais óxidos ( $P_2O_5$ , CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>), BaO e SrO foram quantificados pela técnica de fluorescência de raios-X. Os metais pesados Cr, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinadas em 0,5 g de amostra moída a 200 mesh e submetida à digestão com 30 mL de HC1 e 10 mL de HNO<sub>3</sub>; a espectrometria de absorção atômica (Gomes, 1984) foi empregada na quantificação, tendo os seguintes limites de detecção: Cd = 1 ppm, Cr , Cu, Ni e Zn = 2 ppm e Pb = 5 ppm (limite superior de 5000 ppm para esses elementos). A extração de flúor foi realizada com 50 mL de ácido cítrico 0,5M e a sua mensuração conduzida por potenciometria (Tonetto & Bonotto, 1999). A caracterização mineralógica das amostras foi efetuada por difração de raios X (Gomes, 1984).

A concentração de urânio e sua composição isotópica para todas as amostras foram determinadas pelo uso da espectrometria alfa (Bonotto 1996), onde o 232U foi o traçador utilizado. Aproximadamente 1 g de cada amostra foi moído até 200 mesh e digerido com 30 mL de HCl e 10 mL de HNO<sub>3</sub> (Bonotto, 1996). A solução foi evaporada e o resíduo dissolvido com HCl 8 M. O urânio foi co-precipitado com Fe(OH),, o ferro extraído com éter isopropílico e o urânio separado do tório e outros elementos em resina de troca aniônica. A alíquota contendo urânio foi transferida para uma célula de eletrodeposição e o urânio depositado em disco de aço inoxidável após três horas. Um detector de barreira de superfície Si(Au) foi utilizado para a determinação da atividade alfa. A atividade dos isótopos de urânio foi calculada pela técnica de diluição isotópica a partir da taxa de contagem nos picos de <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>U e a razão de atividade RA foi calculada a partir da taxa de contagem nos picos de <sup>238</sup>U e <sup>234</sup>U.

A espectrometria gama com cristal de cintilação de NaI(Tl) foi utilizada para determinar a atividade de <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K para todas as amostras. O sistema foi calibrado em atividade com padrões do NBL (New Brunswick Laboratory - Estados Unidos) e KCl (P. A.). Todas as amostras foram moídas, acondicionadas em caixas de alumínio (62 mm de diâmetro e 23 mm de altura) e vedadas durante quatro semanas, no mínimo, para ocorrer equilíbrio radioativo entre o 226Ra, 232Th e seus filhos de curta meia-vida. A atividade de <sup>226</sup>Ra foi avaliada através da emissão dos raios gama de 1,76 MeV de energia de seu filho<sup>214</sup>Bi; o<sup>232</sup>Th foi determinado através da emissão gama do <sup>208</sup>Tl de 2,62 MeV de energia; o <sup>40</sup>K foi mensurado a partir do seu pico de 1,46 MeV de energia (Duarte, 1997).

O  $Ra_{eq}$  foi empregado na estimativa de dose de radiação gama externa e interna devido aos radionuclídeos, assumindo que 370 Bq de <sup>226</sup>Ra/kg, 259 Bq de <sup>232</sup>Th/kg e 4810 Bq de <sup>40</sup>K/kg produzem a mesma dose gama. O Ra numa amostra é definido como (Beretka & Mathew, 1985):

$$Ra_{eq} = A_{Ra} + 1,43A_{Th} + 0,077A_{K}$$

onde:  $A_{Ra}$ ,  $A_{Th}$  e  $A_{K}$  são as concentrações relacionadas com a atividade de <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K em Bq/kg, respectivamente.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### Caracterização mineralógica e química

A Tabela 2 sumariza a composição mineralógica das amostras dos diferentes

Solo (C1)	Cata Caolinita, goethita e Al-	lão						
Solo (C1)	Caolinita, goethita e Al-							
	fosfatos	Quartzo e anatásio						
Aloterita (C2, C3 e C4)	Goethita, Al-fosfatos e quartzo	Anatásio, barita, magnetita, hematita e Mn-óxidos						
Isoalterita (C6 e C7) Isoalterita (C5) <sup>1</sup>	Apatita, goethita e quartzo Quartzo e goethita	Al-fosfatos, anatásio, magnetita e barita Al-fosfatos e anatásio						
Carbonatito (C8)	Calcita	Dolomita, apatita e flogopita						
Foscorito (C9)	Flogopita e dolomita	Magnetita, ilmenita, apatita e pirita						
Tapira								
Solo (T1)	Caolinita, goethita e quartzo	Anatásio e Al-fosfatos						
Aloterita (T2, T3 e T4)	Goethita, anatásio	Peroviskita, Al-fosfatos, magnetita						
Isoalterita (T5 e T6)	Apatita, flogopita, goethita e peroviskita	Al-fosfatos, anatásio, magnetita e granada						
Carbonatito (T7)	Calcita e flogopita	Magnetita-ilmenita e peroviskita						
Piroxenito (T8)	Apatita, peroviskita, flogopita	Diopsídio, magnetita e granada						
<sup>1</sup> Saprolito localmente sili	icificado							

Tabela 3: Principais óxidos, BaO e	SrO (%) nas a	mostras dos pe	erfis de alteraç	ão nos Compl	lexos de Catali	ão e Tapira.				
Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO	РF <sup>1</sup>
					Cat	alo				
Solo (C1)	0,60	0,21	37,30	26,70	19,10	<0,10	3,99	0,37	<0,10	12,20
Alto da Aloterita (C2)	1,53	3,10	30,10	2,18	19,50	23,70	5,23	0,22	<0,10	15,30
Meio da Aloterita (C3)	7,65	10,80	20,40	1,53	26,50	16,90	4,97	0,26	0, 16	10,40
Baixo da Aloterita (C4)	10,40	14,30	30,20	2,23	18,30	6,69	5,40	2,21	0,21	7,41
Saprolito silicificado (C5)	2,99	4,46	72,70	0,66	7,69	3,19	2,63	1,03	<0,10	3,97
Alto da Isoalterita (C6)	19,40	25,00	7,09	2,01	33,20	1,01	4,30	0,49	0,56	5,39
Baixo da Isoalterita (C7)	16,40	20,90	7,07	2,85	36,90	1,25	5,47	0,60	0,46	6,84
Carbonatito (C8)	0,69	53,00	<0,10	<0,10	1,30	3,16	<0,10	0,52	1,75	41,70
Fosforito (C9)	3,38	9,38	26,80	4,57	15,00	22,60	3,27	0,39	0,25	8,43
					Tap	oira				
Solo (T1)	0,74	0,32	18,50	34,50	18,4	<0,10	4,54	0,25	<0,10	23,50
Alto da Aloterita (T2)	1,78	0,43	0,78	2,68	66,3	1,65	24,30	0,73	<0,10	2,21
Meio da Aloterita (T3)	1,70	0,41	<0,10	1,70	61,6	1,80	31,70	0,49	<0,10	1,63
Baixo da Aloterita (T4)	7,37	23,80	10,30	0,90	35,2	5,39	10,40	0,38	0,22	7,07
Alto da Isoalterita (T5)	19,20	31,50	17,50	0,87	9,56	8,35	3,39	0,25	0,55	6,58
Baixo da Isoalterita (T6)	14,30	19,50	18,40	4,71	21,5	2,07	8,42	0,31	0,29	10,46
Carbonatito (T7)	1,39	28,20	28,90	2,24	17,5	5,60	9,96	0,33	<0,10	4,61
Piroxenito (T8)	8,80	16,30	22,30	3,43	22,3	6,51	11,90	0,43	0,22	9,07
<sup>1</sup> Perda ao fogo										

horizontes do perfil de alteração de Tapira e de Catalão, enquanto que a composição química está ilustrada na Tabela 3.

O piroxenito do Complexo de Tapira e o foscorito do Complexo de Catalão são rochas ultrabásicas com menor quantidade de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em relação a CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO; os valores de  $P_2O_5$  e Ti $O_2$  são mais elevados que nos carbonatitos, onde o CaO no complexo de Catalão domina largamente sobre os outros óxidos. O piroxenito é composto por apatita - $Ca_5F(PO_4)_3$ , peroviskita - CaTiO<sub>3</sub>, flogopita - $\mathrm{KMg}_{3}(\mathrm{AlSi}_{3}\mathrm{O}_{10}).(\mathrm{OH})_{2},$  diopsídio  $CaMg(Si_2O_6)$ , magnetita -  $Fe_3O_4e$  granada - $Mg_{3}Al_{2}(SiO_{4})_{3}$ . O foscorito apresenta flogopita, dolomita, magnetita, ilmenita - FeTiO<sub>3</sub>, apatita e pirita – FeS<sub>2</sub>, o que explica a diferença entre suas composições. Os carbonatitos do Complexo de Catalão são do tipo sovitos, formados primordialmente por calcita (CaCO<sub>2</sub>), seguida de dolomita  $[CaMg(CO_3)_2]$ , apatita e flogopita; já o carbonatito do Complexo de Tapira ocorre à presença de calcita, flogopita, magnetita-ilmenita e perovskita.

Para uma melhor avaliação da distribuição dos elementos nos perfis de alteração dos Complexos de Catalão e Tapira, foi utilizado o Fator de Enriquecimento (EF) empregando o titânio para a normalização dos dados de cada horizonte. Esse fator é definido como a razão entre o teor do elemento X e o teor de Ti no horizonte/camada considerada dividida pela razão entre o teor do elemento X e o teor de Ti no material de referência utilizado para fazer a comparação. Esse parâmetro é freqüentemente utilizado em estudos intempéricos (Sinex & Wright, 1988; Ravichandran et al., 1995; Mathieu et al., 1995; Letkeman et al., 1996; Oliveira et al., 2001; Oliveira et al., 2002) e indica se o elemento encontra-se mais enriquecido (EF>1) ou empobrecido (EF<1) em relação ao material de origem. Neste estudo, a distribuição dos elementos foi considerada relativamente ao foscorito e o piroxenito para os Complexos de Catalão e Tapira, respectivamente, pois, representam o principal material parental nos perfis de alteração. A Tabela 4 e a Figura 3 mostram os valores obtidos para EF.

O saprolito isoalterítico do Complexo de Catalão é composto principalmente por apatita, goethita (HFeO<sub>2</sub>) e quartzo (SiO<sub>2</sub>) e secundariamente por Al-fosfatos (florencita, rica em Terras Raras, goyazita rica em Sr e gorceixita rica em Ba), anatásio (TiO<sub>2</sub>), magnetita e barita (BaSO<sub>4</sub>), além de apatitas secundárias localmente identificadas. Esta composição reflete o enriquecimento de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CaO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e

Amostra	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MaO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
	. 200		0.02	,	Catalão	ge			
Solo (C1)	0,15	0,02	1,14	4,79	1,04	<0,01	-	0,77	<0,01
Alto da Áloterita (C2)	0,28	0,21	0,70	0,29	0,81	0,65	-	0,35	<0,01
Meio da Aloterita (C3)	1,49	0,75	0,51	0,22	1,16	0,49	-	0,44	0,42
Baixo da Aloterita (C4)	1,86	0,92	0,68	0,29	0,74	0,18	-	3,43	0,51
Saprolito silicificado (C5)	1,10	0,59	3,37	0,18	0,63	0,18	-	3,28	<0,01
Alto da Isoalterita (C6)	4,36	2,02	0,20	0,33	1,68	0,03	-	0,96	1,70
Baixo da Isoalterita (C7)	2,91	1,33	0,15	0,37	1,47	0,03	-	0,92	1,10
Carbonatito (C8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fosforito (C9)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
					Tapira				
Solo (T1)	0,22	0,05	2,17	26,36	2,16	<0,01	-	1,53	<0,01
Alto da Aloterita (T2)	0,10	0,02	0,02	0,38	1,46	0,12	-	0,83	<0,01
Meio a Aloterita (T3)	0,08	0,09	<0,01	0,19	1,03	0,10	-	0,42	<0,01
Baixo da Aloterita (T4)	0,96	1,67	0,53	0,30	1,81	0,94	-	1,01	1,15
Alto da Isoalterita (T5)	7,65	6,78	2,75	0,89	1,51	4,50	-	2,04	8,76
Baixo da Isoalterita (T6)	2,29	1,69	1,16	1,94	1,37	0,45	-	1,01	1,86
Carbonatito (T7)	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Piroxenito (T8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabela 4: Fator de Enriquecimento (EF) nas amostras dos perfis de alteração nos Complexos de Catalão e Tapira.



**Figura 3**: Distribuição dos principais óxidos nos perfis de alteração nos Complexos de Catalão (GO) e Tapira (MG). Neste diagrama, a concentração do elemento foi normalizada em relação ao Ti nos diferentes horizontes dos perfis de alteração.

empobrecimento de MgO e SiO<sub>2</sub> (Fig. 3). Os níveis de saprolito silicificado dentro do saprolito isoalterítico são compostos basicamente por quartzo, seguido por goethita, Al-fosfatos (gorceixita rica em Ba) e anatásio, explicando o alto enriquecimento em SiO<sub>2</sub> neste horizonte, enquanto que a ausência de apatita implica em empobrecimento de CaO (Fig. 3).

No saprolito isoalterítico do Complexo de Tapira ocorre principalmente apatita, flogopita, goethita, peroviskita e secundariamente Alfosfatos (goyazita rica em Sr e gorceixita rica em Ba), anatásio, magnetita e granada. Essa composição influência no enriquecimento de  $P_2O_5$ , CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO (em T5) (Fig. 3).

O saprolito aloterítico do Complexo de Catalão é composto por goethita, Al-fosfatos e quartzo, seguido por magnetita, anatásio, barita, hematita e Mn-óxidos. Quimicamente, apresenta enriquecimento de BaO devido a presença de barita e gorceixita. A ausência de apatita justifica a diminuição de  $P_2O_5$  (C2) e CaO (Figura 3).

No saprolito aloterítico do Complexo de Tapira a composição mineralógica consiste em goethita, anatásio, peroviskita, Al-fosfatos e magnetita, a qual reflete no empobrecimento de  $P_2O_5$ , CaO (em T2 e T3), SiO<sub>2</sub> e MgO e enriquecimento em Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T2 e T4) (Figura 3).

Caolinita é o principal mineral constituinte do latossolo vermelho-escuro nos Complexos de Catalão e Tapira, seguida por goethita, quartzo, Al-fosfatos (gorceixita) e anatásio. Pode-se também distinguir pequenos fragmentos de rocha silicificada, nódulos milimétricos de limonita – FeO(OH).2H<sub>2</sub>O e raríssimas palhetas de vermiculita - (Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. Nos dois complexos, existe enriquecimento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> (Figura 3).

### Metais pesados, flúor e radionuclídeos

As Tabelas 5 e 6 mostra a concentração de metais pesados, flúor e a atividade dos radionuclídeos, bem com as razões de atividade <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U e <sup>226</sup>Ra/<sup>238</sup>U para os Complexos de Catalão e Tapira (Figura 4).

O foscorito do Complexo de Catalão e o piroxenito do Complexo de Tapira possuem elevada concentração de F devido à presença da apatita. Se a concentração de metais pesados é comparada com a média crustal de Cd = 0,5ppm, Cr = 200 ppm, Cu = 100 ppm, Ni = 80ppm, Pb = 16 ppm e Zn = 50 ppm (Sauerbeck, 1992), então, valores superiores à média são encontrados para Cd, Pb e Zn nos dois complexos e Cr, Cu e Ni no perfil de Catalão. Se a comparação é feita com a variação mundial da concentração de metais pesados em rochas fosfáticas de Cd = 1-100 ppm, Cr = 7-500 ppm, Cu = 1-1000 ppm, Ni = 0-100 ppm, Pb = 0-10 ppm e Zn = 4-1000 ppm (Malavolta, 1994), com exceção de Ni e Pb, os demais metais pesados inserem-se neste intervalo de variação.

A atividade de <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K é inferior nos carbonatitos em relação ao piroxenito e foscorito dos Complexos de Tapira e Catalão, respectivamente, devido a presença de calcita no carbonatito. A atividade de <sup>238</sup>U, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th e <sup>40</sup>K no foscorito e piroxenito é maior que a esperada em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas (Galbelman, 1977). Ring (1977) cita que a presença de radionuclídeos em rochas fosfáticas foi notada em 1908, quando se constatou que a radioatividade era superior em relação à das demais rochas terrestres. A alta atividade no foscorito e piroxenito se deve à presença de apatita, mineral que contém radionuclídeos precipitados e substituídos isomorficamente com o cálcio durante sua formação (Guzman, 1992).

A atividade de <sup>238</sup>U no foscorito e piroxenito insere-se no intervalo de 37 a 4900 Bq/kg para rochas fosfáticas do mundo todo

**Tabela 5**: Metais pesados (ppm) e flúor (ppm) nas amostras dos perfis de alteração nos Complexos de Catalão e Tapira.

Amostra	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	F
				Catalão			
Solo (C1)	2	230	31	37	30	31	<0,018
Alto da Aloterita (C2)	4	385	58	909	59	86	76
Meio da Aloterita (C3)	4	50	126	87	38	160	69
Baixo da Aloterita (C4)	4	184	59	222	104	208	156
Saprolito silicificado (C5)	2	234	28	171	35	85	138
Alto da Isoalterita (C6)	5	81	169	89	48	140	894
Baixo da Isoalterita (C7)	5	84	209	109	52	151	996
Carbonatito (C8)	7	7	13	29	73	12	<0,018
Fosforito (C9)	4	375	71	121	39	88	234
				Tapira			
Solo (T1)	3	90	35	27	33	53	<0,018
Alto da Aloterita (T2)	4	11	17	54	26	48	<0,018
Meio da Aloterita (T3)	4	16	17	67	27	54	<0,018
Baixo da Aloterita (T4)	3	17	17	54	35	117	12
Alto da Isoalterita (T5)	3	10	8	30	35	78	468
Baixo da Isoalterita (T6)	4	8	20	69	37	149	12
Carbonatito (T7)	4	28	22	30	30	133	<0,018
Piroxenito (T8)	4	10	8	57	57	135	330



**Figura 4**: Distribuição dos radionuclídeos, metais pesados e flúor em função da profundidade nos perfis de alteração nos Complexos de Catalão (GO) e Tapira (MG).

#### Conceição e Bonotto/ Geochem. Brasil., 20(2)175-190,2006

Baixo da Aloterita (C4) Saprolito silicificado (C5)

Alto da Isoalterita (C6)

Carbonatito (C8)

Alto da Aloterita (T2)

Meio da Aloterita (T3)

Baixo da Aloterita (T4)

Alto da Isoalterita (T5)

Carbonatito (T7)

Piroxenito (T8)

Baixo da Isoalterita (T6)

Fosforito (C9)

Solo (T1)

Baixo da Isoalterita (C7)

1999

457

1278

827

351

2640

251

228

267

1159

472

137

225

313

1999

452

1229

852

337

2588

253

128

112

545

467

189

218

304

Incerteza analítica  $\pm$  10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 $\sigma$ .

amostras dos perfis de alteração nos Complexos de Catalão e Tapira.									
Amostra	<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>40</sup> K	Ra <sub>eq</sub>	<sup>234</sup> U/ <sup>238</sup> U	<sup>26</sup> Ra/ <sup>238</sup> U	
				C	Catalão				
Solo (C1)	247	257	100	428	<1	712	1,04	0,40	
Alto da Aloterita (C2)	358	372	100	424	<1	706	1,04	0,28	
Meio da Aloterita (C3)	457	466	133	1024	105	1605	1,02	0,29	

850

74

233

133

166

1033

39

100

106

409

222

103

167

194

1300

412

2124

1328

216

2076

265

222

427

1700

648

184

101

160

186

<1

111

200

56

530

Tapira

<1

10

67

252

38

19

23

131

2723

663

3279

2047

479

4042

418

419

722

2859

1152

368

313

433

1,00

0,99

0,96

1,03

0,96

0,98

1.01

0,56

0,42

0.47

0,99

1,38

0,97

0,97

0,42

0,17

0,18

0,16

0,47

0,39

0,16

0,44

0,40

0,35

0,47

0,75

0,74

0.62

**Tabela 6**: Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg). Ra (Bq/kg) e razões de atividade <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U e<sup>226</sup>Ra /<sup>238</sup>U nas

(Menzel, 1968). Uma atividade de <sup>238</sup>U que excede 2468 Bq/kg é de potencial interesse econômico (IAEA, 1979), apesar de que as minerações de urânio processam amostras com concentrações entre 12340 e 61700 Bg/kg (Sam & Holm, 1995). Nesse contexto, as rochas fosfáticas dos Complexos de Tapira e Catalão não podem ser consideradas viáveis para extração de urânio. A atividade de radionuclídeos em outros depósitos fosfatados (Tabela 7), indica que o piroxenito possui atividade de 238U maior que a de Kola (URSS). Já a atividade de <sup>238</sup>U no foscorito é apenas menor que a verificada para o depósito localizado em Arusha (Tanzânia). A atividade de <sup>226</sup>Ra está inserida no intervalo dos valores apresentados na Tabela 7. A atividade de <sup>40</sup>K e <sup>232</sup>Th no foscorito (Catalão) é grandemente superior à encontrada em outros depósitos fosfatados (Tabela 7); já a atividade de <sup>40</sup>K e <sup>232</sup>Th encontrada no piroxenito (Tapira) é excedida pela do depósito de Arusha (Tanzânia).

A razão de atividade <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U no foscorito e piroxenito denota equilíbrio radioativo secular, dentro dos erros experimentais. A razão de atividade <sup>226</sup>Ra/<sup>238</sup>U é bem inferior que 1, sugerindo maior solubilidade e mobilidade do 226Ra em relação ao <sup>238</sup>U durante os processos de alteração (Ivanovich & Harmon, 1992). A atividade de Rae no foscorito do Complexo de Catalão é apenas menor que em Arusha (Tanzânia), enquanto que no piroxenito do Complexo de Tapira é somente maior que em Kola (URSS) e Abu-Tartor (Egito) (Tabela 7).

Em geral, há um empobrecimento de radionuclídeos no perfil de alteração do Complexo de Catalão em relação ao foscorito, com enriquecimento de F no saprolito isoalterítico e Ni no alto do saprolito aloterítico e no saprolito silicificado. Nota-se também um enriquecimento de Cu no saprolito isoalterítico. Em relação ao Complexo de alteração de Tapira, verifica-se enriquecimento de radionuclídeos no baixo do Conceição e Bonotto/ Geochem. Brasil., 20(2)175-190,2006

País	<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>40</sup> K	Ra <sub>eq</sub>	Referência
Brasil (Araxá)	1849				•	Cullen & Paschoa (1978)
Brasil (Jacupiranga)	370					Lapido-Loureira (1986)
URSS (Kola)	40	30	80	40	147	Guimond (1990)
Marrocos	1700	1600	20	10	1629	Guimond (1990)
Sudão (Uro)	2598	2263	2.5	51,7	2270	Sam & Holm (1995)
Sudão (Kurun)	684	555	0,83	23	558	Sam & Holm (1995)
Egito (Abu-Tartor)	408	287	23,7	21,4	323	Khater <i>et al.</i> (2001)
USA (North Florida)	474	648				Rossler <i>et al.</i> (1979)
Tanzânia (Arusha)	4641	5022	717	286	6069	Makweba & Holm (1993)
Israel	1726	1852	11	4	1868	Olszewska-Wasiolek (1995)
Tunísia	580	821	29	32	865	Olszewska-Wasiolek (1995)
Argélia	1627	619	64	22	712	Olszewska-Wasiolek (1995)
Jordânia	1837	1044	2	8	1048	Olszewska-Wasiolek (1995)

**Tabela 7**: Atividade dos radionuclídeos e  $Ra_{ex}$  (Bq kg<sup>-1</sup>) em rochas fosfáticas de diferentes países.

saprolito aloterítico. Os elevados valores de <sup>238</sup>U e <sup>232</sup>Th neste horizonte pode sugerir a incorporação desses radionuclídeos por complexos solúveis, estruturas sólidas, tais como minerais transformados ou neoformados, amorfos ou coloidal, incluindo oxi-hidróxidos e óxidos de ferro (Short *et al.*, 1989). No alto do saprolito isoalterítico a concentração de flúor é maior que no saprolito aloterítico. No solo, existe um enriquecimento em Cu, Cr e <sup>232</sup>Th em relação ao piroxenito.

A alteração geoquímica leva a separação dos isótopos de famílias radioativas naturais com propriedades químicas distintas e, conseqüentemente, o equilíbrio radioativo secular é quebrado. Se esse novo estado (desequilíbrio radioativo) é registrado em minerais transformados ou neoformados, os quais permanecem num sistema fechado, somente o tempo poderá modificar a razão de atividade para um novo estado de equilíbrio. Contudo, sistemas fechados são uma exceção e para estudos de alteração deveria se considerar a distribuição isotópica no perfil de alteração como resultado de mudança química entre fases adotando-se um modelo de estado para um sistema constantemente aberto (Rosholt, 1967).

A razão de atividade <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U nos horizontes do perfil de alteração do Complexo de Catalão indica equilíbrio radioativo secular, dentro dos erros experimentais. Já para o Complexo de Tapira, a razão de atividade <sup>234</sup>U/ <sup>238</sup>U na parte inferior do saprolito isoalterítico é superior a 1 (1,38), podendo ser interpretada como resultado de um implante de <sup>234</sup>U por recuo alfa nos arredores dos minerais (Lowson *et al.*, 1986); no alto do saprolito isoalterítico, esta razão é 1 devido a grande presença de apatita neste horizonte. No saprolito alterítico, todas as amostras possuem razão de atividade menor que 1, devido ao fato do lixiviamento preferencial do <sup>234</sup>U em relação ao <sup>238</sup>U, um resultado típico de rochas alteradas (Dooley et al., 1966; Osmond & Coward, 1992).

Finalmente, a razão de atividade <sup>226</sup>Ra/ <sup>238</sup>U nos horizontes de alteração dos Complexos de Catalão e Tapira é muito menor que 1, confirmando uma maior solubilidade e mobilidade do <sup>226</sup>Ra em relação ao <sup>238</sup>U durante os processos de alteração (Ivanovich & Harmon, 1992).

#### **CONCLUSÕES**

Para os Complexos de Catalão e Tapira o processo de alteração é o mesmo, ou seja, laterização das rochas fosfáticas (foscorito e piroxenito) associadas com carbonatitos, originando a composição bem desenvolvida do perfil de alteração de ambos os complexos, onde horizontes e seus respectivos enriquecimentos de elementos são bem determinados e definidos. Porém, com a caracterização dos radionuclídeos, foram identificadas diferenças geoquímicas durante os processos de alteração nestes complexos.

O U sob condições oxidantes é solubilizado e origina complexos muito estáveis, principalmente com carbonatos e fosfatos (Langmuir, 1978). Ao contrário do U, o Th é solubilizado somente sob condições especiais de Conceição e Bonotto/Geochem. Brasil., 20(2)175-190,2006

pH e na presença de agentes complexantes (Langmuir & Herman, 1980). Observando-se o comportamento geoquímico do U e Th para ambos os perfis, o U e o Th em Catalão são mais abundantes no material parental, o que não acontece para o Complexo de Tapira, onde há um enriquecimento destes radionuclídeos no saprolito aloterítico. Assim, esses dados sugerem processos geoquímicos diferentes atuantes nos complexos de Catalão e Tapira.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 00/03136-0) pelo apoio durante a realização deste trabalho.

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- ABDEL-HALEEM, A. S.; SROOR A.; EL-BAHI S. M.; ZOHNY E. (2001) Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizers components using instrumental neutron activation analysis. Applied Radiation and Isotopes, 55:569-573.
- ADRIANO, D. C. (1986) Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag, Nova York.
- ALAM, M. N.; CHOWDHURY, M.; KAMAL, S.; GHOSE, S.; BANU, H.; CHAKRABORTY, D. (1997) Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. Applied Radiation and Isotopes, 8:1165-1168.
- ALCOVER NETO, A.; TOLEDO, M. C. M. (1993) Evolução supérgena do carbonatito de Juquiá (SP). Rev. Inst. Geol., 14(1):31-43.
- ANGÉLICA, R. S.; COSTA M. L. (1993) Geochemistry of rare earth elements in surface lateritic rocks and soils from the Maicuru complex, Pará, Brazil. J. Geoch. Expl. 47:165-182.
- BARBOSA, O.; BRAUN, O. P. G.; DYER, R. C.; CUNHA, C. A. B. R. (1979) Geologia da região do triângulo mineiro. DNPM, Boletim 136, Divisão de Fomento da Produção Mineral.
- BERBERT, C. O. (1984) Carbonatites and associated mineral deposits in Brazil. Geol. Survey of Japan Report, 263:269-290.
- BEREKTA, J., MATHEW, P. J. (1985) Natural radioactivity of Australian building materials waste and by-products. Health Physics, 48:87.
- BOLÍVAR, J. P.; GARCÍA-TENÓRIO, R.; GARCÍA-LÉON, M. (1995) Enhancement of natural radioactivity in soils and sand-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. The Science of the Total Environment, 173/174:125-136.
- BONOTTO, D. M. (1996) Comportamento hidrogeoquímico do <sup>222</sup>Rn e isótopos de urânio <sup>238</sup>U e <sup>234</sup>U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais. Tese de Livre Docência, IGCE UNESP, 223 p.
- CAMELO, L. G. L.; MIGUEZ, S. R.; MARBÁN, L. (1997) Heavy metals inputs in phosphate fertilizers used in Argentina. The Science of Total Environment, 204:245-250.
- CHARTER, R.A.; TABATABAI, M.A.; SCHAFER, J.A. (1993) Metal contents of fertilizers marketed in Iowa. Commun. Soil Sci. Plant Anal, 24:961-972.
- CONCEIÇÃO, F. T. Comportamento geoquímico de radionuclídeos e metais pesados em solos na bacia do Rio Corumbataí. Tese de Doutorado, IGCE UNESP.
- CULLEN, T. L.; PASCHO, A. S. (1978). Radioactivity in certain products in Brazil, Radioactivity in Consumer Products, US Nuclear Regulatory Commission, Washington, p:376-379.

- DOOLEY, J. R.; GRANGER, H. C.; ROSHOLT, J. N. (1966). Uranium-234 fractionation in sanstones-type uranium deposits of the Ambrosia Lake District, New Mexico. Economic Geologic, 61:1362-1382.
- DUARTE, C. R. (1997) Relações Radiométricas e isotópicas na área do Projeto Rio Preto (GO). Dissertação de Mestrado, IGCE – UNESP.
- FREITAS, B. J. (1992) A disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais. II Semin. Sobre o uso do gesso na agricultura (Uberaba), 324-339.
- GABELMAN, J. (1977) Migration of U and Th exploration significance. Study in geology N° 3. AAPG, 168 p.
- GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. (1996) Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. Environmental Pollution, 92(1):19-25.
- GOMES, C. B. (1984) Técnicas analíticas instrumentais aplicadas à Geologia. Edgard Blücher, São Paulo.
- GUIMOND, R. J. (1990) Radium in fertilizers. Technical Report nº 310, International Atomic Energy Agency (IAEA), Environmental behavior of radium, p:113-128.
- GUZMAN, E. T. R. (1992) Recovery of uranium in phosphate rocks and their products. Monograph (Bachelor in Chemistry), Universidad Autónoma del Estado de Mexico.
- HASUI, Y. A (1968) Formação Uberaba. Cong. Bras. Geol., 22, Belo Horizonte, MG. Anais: 167-179.
- HASUI, Y.; CORDANI, U. G. (1968) Idades K-AR de rochas eruptivas mesozóicas do oeste mineiro e sul de Goiás. Cong. Bras. Geol., 22, Belo Horizonte, MG. Anais: 63-85.
- HERZ, N. (1977) Timing of spreading in the South America. Information from brazilian alkaline rocks. Geol. Soc. America Bull 88(11): 101-112.
- HIRANO, H.; KAMITANI, T.; SATO, T.; SUDO, S. (1987) Niobium mineralization of Catalão I carbonatite complex, Goiás, Brazil. Geol. Survey of Japan Report, 263:23-55.
- IAEA (1979) Gamma-ray surveys in uranium exploration. Technical Reports Series nº 186. International Atomic Energy Agency.
- IBRAHIM, N. (1998) Determination of natural radioactivity in fertilizers by gamma ray spectroscopy. Radiat. Phys. Chem., 51(4-6):62.
- IMBERNON, R. A. L. (1993) Evolução geoquímica e mineralógica dos produtos de alteração intempérica sobre as rochas do complexo alcalino-carbonatítico de Catalão I, Goiás. Dissertação de Mestrado, IG - USP, São Paulo.
- IVANOVICH, M., HARMON, R.S. (1992) Uranium series disequilibrium: Applications to earth, marine and environmental sciences. Oxford: Carendon Press.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1984) Trace elements in soils and plants. CRC Press, Inc. Boca Raton.
- KAMITANI, M.; HIRANO, H. (1987) Araxá carbonatite deposit and its laterization. Geol. Survey of Japan Report, 263:56-73.
- KHAN, K.; KHAN, H. M.; TUFAIL, M.; KHATIBEH, A. J. A. H.; AHMAD, N. (1998) Radiometric analysis of Hazara Phosphate rock and fertilizers in Pakistan. Journal of Environmental Radioactivity, 1:7-84.
- KHATER, A. E. M.; HIGGY, R. H.; PIMPL, M. (2001) Radiological impacts of natural radioactivity in Abu-Tartor phosphate deposits, Egypt. Journal of Environmental Radioactivity, 55:255-26.
- KPONBLEKOU, A.; TABATABAI, M. (1994) Metal contents of phosphate rocks. Commun. Soil Science Plant Anal. p:2781-2882.

- LACROIX, A. (1914) Les Latérites de la Guinée et les produits d'altération Qui leur sont associés. Nouv. Arch. Hist. Nat. Mus. Paris, 5:255-356.
- LANGMUIR, D. (1978) Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. Geochim. Cosmochim. Acta, 42: 547-569.
- LANGMUIR, D.; HERMAN, J. S. (1980) The mobility of Th in natural waters at low temperatures. Geochem. Cosmochim. Acta, 44:1753-1766.
- LAPIDO-LOUREIRO, F. E. (1986) Alkaline rocks and carbonatites. In: Correlation of uranium geology between South America and Africa. Technical Reports Series nº 270, International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, p:345-415.
- LAVAL, M.; JOHAN, V.; TOURLIÈRE, B. (1988) La carbonatite de Mabounié: exmple de formation dún gîte résiduel à pyrochlore. Chron. Rech. Min., 491:125-136.
- LETKEMAN, L. P.; TIESSEN, H.; CAMPBELL, C. A. (1996) Phosphorus transformations and redistribution during pedogenesis of western Canadian soils. Geoderma, 71:201-218.
- LOTTERMOSER, B. G. (1990) Rare earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. Lithos, 24:151-167.
- LOWSON, R. T., SHORT, S., DAVEY, B.G., GRAY, D.J. (1986) <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U and <sup>230</sup>Th/<sup>234</sup>U activity ratios in mineral phases of a lateritic weathered zone. Geochim. Cosmochim. Acta, 50:1697-1702.
- McLAUGHLIN, M. J.; TILLER, K. G; NAIDU, R.; STEVENS, D. P. (1996) Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. Austr. J. Soil. Res., 34:1-54.
- MALAVOLTA, E. (1994) Fertilizantes e seu impacto ambiental. São Paulo: Produquímica.
- MAKWEBA, M. M.; HOLM, E. (1993) The natural radioactivity of the rock phosphate, phosphatic products and their environmental implications. The Science of Total Environment, 133:99-110.
- MATHIEU, D.; BERNAT, M.; NAHON, D. (1995) Short-lived U and Th isotopes distribution in a tropical laterite derived from granite (Pitinga River basin, Amazonia, Brazil): Application to assessment of weathering rate. EPSL, 136:703-714.
- MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M. B. (2000) Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. Journal of Environmental Radioactivity, 49:113-122.
- MENZEL, R. G. (1968) Uranium, radium and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard. J. Agr. Food Chem., 16:231-284.
- MIRLEAN, N.; ROSIENBERG, A.; DECKER DA CRUZ, R.; CASATELLI, M. R.; GARCIA, M. (2001) Avaliação do flúor migrável das matérias primas e dos fertilizantes fosfatados utilizados no Rio Grande do Sul. VIII Congresso Brasileiro de Geoquímica & I Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul.
- MORTVEDT, J. J. (1985) Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial by products. Journal of Environmental Quality (Madison), 14(3):424-427.
- OLIVEIRA, S. M. B.; & IMBERNON, R. A. L. (1998) Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I cabonatite complex, central Brazil. Journal of South American Earth Sciences, 11(4):379-388.
- OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J.; FOSTIER, A. H.; FORTI, M. C.; FÁVARO, D. I. T.; BOULET, R. (2001) Soils as an important sink for mercury in the Amazon. Water, Air and Soil Pollution, 26:321-337.
- OLIVEIRA, S. M. B.; LARIZATTI, J. H.; FÁVARO, D. I. T (2002) Comportamento do mercúrio e outros elementos-traço em solos lateríticos da província aurífera do Tapajós. Geochimica Brasiliensis, 16(1):23-36.

- OLSZEWSKA-WASIOLEK, M. (1995) Estimates of the occupational radiological hazard in phosphate fertilizers industry in Poland. J. Radiation Protection Dosimetry, 58:269-276.
- OSMOND, J. K., COWART, J. B. (1976) The theory and uses of natural uranium isotopic variations in hydrology. At. Energy Rev., 14: 621-679.
- PASCHOA, A. S.; MAFRA, O. Y.; CARDOSO, D. O.; ROCHA, A. C. S. (1984) Applications of SSNTD to the Brazilian phosphate fertilizer industry to determine uranium concentrations. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 1(4): 469-472.
- PFISTER, R. J.; PHILLIPP, G.; PAULY, H. (1976) Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers. Radiation and Environmental Biophysics, 13:247-261.
- RAVICHADRAN, M.; BASKARAN, M.; SANTISCHI, P. H.; BIANCHI, T. S. (1995) History of trace metal pollution in Sabine-Neces Estuary, Beaumont, Texas. Environm. Sci. Techn., 29:1495-1503.
- REDMAN. J. H. (1984) Resources of phosphate, niobium, iron and other elements in residual soils over the Sukulu carbonatite complex, Southern Uganda, Economic Geology, 79:716-724.
- RING, R. J. (1977) Recovery of byproduct uranium from of manufacture of fosfatic fertilizers. Atomic Energy, p:12-20.
- ROESSLER, C. E. (1990) Control of radium in phosphate mining, beneficiation and chemical processing. In: The environmental Behavior of Radium, Vienna: International Atomic Energy Agency, 2:270-279.
- ROSHOLT, J. N. (1989) Open system model for uranium-series dating of Pleistocene samples. In: Radioactive Dating and Methods of low-level Counting, IAEA, Vienna, p:229-331.
- SAM, A. K.; AHAMED, M. M. O.; KHANGI, F. A. EL; NIGUMI, Y. O. EL; HOLM, E. (1999) Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphate. Journal of Environmental Radioactivity, 42:66-75.
- SAM, A. K.; HOLM, E. (1995) The natural radioactivity in phosphate deposits from Sudan. The Science of Total Environment., 162:173-178.
- SAUERBECK, D. (1992) Conditions controlling the bioavailability of trace elements and heavy metals derived from phosphate fertilizers in soils. Proc. IMPHOS. Conf. On Phosphorous, Life and Environment, Casablanca, p:419-448.
- SINEX, S. A.; WRIGHT, D. A. (1998) Distribution of trace metals in the sediments and biota of Chesapeake Bay. Mar. Pollut. Bull., 19:425-431.
- SHORT, S. A.; LOWSON, R. T., ELLIS, J.; PRICE, D. (1989) Thorium-uranium disequilibrium dating of late Quaternary ferruginous concretions and rinds. Geochem. Cosmochim. Acta, 53:1379-1389.
- TONETTO, E. M.; BONOTTO, D. M. (1999) Implementação de metodologia para a análise química de águas e sua aplicação na caracterização de águas subterrâneas de Águas da Prata (SP). Geociências, 18: 303-325.
- ULBRICH, H. H. G. J. & GOMES, C. B. (1981) Alkaline rocks from continental Brazil. Earth Sciences Reviews, 17:135-154.
- VALARELLI, J. V. (1971). O minério de Nb, Ti e terras-raras de Catalão, GO. Tese de Livre Docência, IG USP, São Paulo.