UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

FURCALITA E OUTROS MINERAIS URANÍFEROS
SECUNDÁRIOS DE PERUS, SÃO PAULO

Daniel Atencio

Orientador: Prof. Dr. Raphael Hypolito

DEDALUS - Acervo - IGC

30900007888

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO EXAMINADORA

	nome
Presidente:	Dr. R.Hypólito
Examinadores:	Dr. J.M.C.Neves
	Dr ^a M.do C.P.S.Adsumillli
	Dr. J.M.V.Coutinho
	Dr. D.P.Svisero

ass.

J.M. Conlha Neves

Maria Helena Adsumillli

J.M.V. Coutinho

D.P. Svisero

SÃO PAULO
1991

*Ao Guilherme,
meu filho recém-nascido*

SUMÁRIO

	página
ABSTRACT.....	vii
RESUMO.....	ix
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1 - GEOLOGIA.....	3
Clima e vegetação.....	5
Geocronologia.....	5
Radiometria.....	5
Turmalina granito.....	5
Quartzo.....	6
Feldspatos.....	6
Turmalina.....	6
Granada.....	7
Apatita e allanita.....	7
Pegmatitos.....	8
Quartzo.....	9
Feldspatos.....	10
Turmalina.....	10
Granada.....	11
Apatita.....	11
Lepidolita.....	11
Berilo.....	12
Minerais uraníferos.....	12
Origem.....	13
Aproveitamento econômico.....	15
Outras rochas.....	15
Xistos.....	16
Anfibolitos.....	16
Rochas cálcio-silicáticas.....	17
Quartzitos.....	18
Granito Pirituba.....	18

CAPÍTULO 2 - METODOLOGIA DE ESTUDOS.....	19
Testes de dureza, densidade e solubilidade.....	19
Microscopia óptica.....	20
Difratometria de raios X.....	20
Estudo de estrutura cristalina.....	21
Dados químicos.....	22
Estudos térmicos.....	23
Cálculos de compatibilidade.....	23
 CAPÍTULO 3 - DESCRIÇÃO DOS MINERAIS URANÍFEROS DE PERUS.....	 24
FOSFATOS.....	24
AUTUNITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tetragonal.....	24
TORBERNITA - $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tetragonal.....	27
BASSETITA - $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ monoclinico.....	28
META-AUTUNITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tetragonal.....	29
META-TORBERNITA - $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tetragonal.....	31
CHERNIKOVITA - $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tetragonal.....	35
Ocorrência.....	35
Hábito e propriedades físicas.....	36
Propriedades ópticas.....	38
Dados químicos.....	39
Cristalografia.....	41
Nomenclatura e relação com outras espécies.....	45
META-URANOCIRCITA I - $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tetragonal.....	47
META-TYUYAMUNITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico.....	54
FOSFURANILITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico.....	55
FURCALITA - $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico.....	56
Hábito e propriedades físicas.....	57
Propriedades ópticas.....	61
Dados químicos.....	63
Cristalografia e estrutura cristalina.....	70
<i>Solução e refinamento da estrutura.....</i>	<i>73</i>
<i>Valências de ligação.....</i>	<i>80</i>
<i>Fatores de estrutura.....</i>	<i>82</i>
<i>Descrição da estrutura.....</i>	<i>98</i>
Relação com outros fosfatos hidratados de urânio e cálcio.....	106

SILICATOS.....	109
URANOFÂNIO-ALFA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ monoclinico.....	109
URANOFÂNIO-BETA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ monoclinico.....	113
HAIWEEÍTA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico(?).....	116
META-HAIWEEÍTA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico.....	120
Hábito e propriedades físicas.....	120
Propriedades ópticas.....	121
Dados químicos.....	121
Cristalografia.....	122
Nomenclatura e relação com outras espécies.....	126
WEEKSITA RICA EM BÁRIO-(K,Ba) $_{2-1}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico.....	127
Hábito e propriedades físicas.....	127
Propriedades ópticas.....	127
Dados químicos.....	127
Cristalografia.....	130
Relação com outras espécies.....	133
 CAPÍTULO 4 - OUTROS MINERAIS SECUNDÁRIOS.....	 134
OPALA - $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de baixo grau de cristalinidade.....	134
TRIDIMITA - SiO_2 monoclinico.....	134
CRISTOBALITA - SiO_2 tetragonal.....	134
QUARTZO - SiO_2 trigonal.....	134
SAPONITA - $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ monoclinico.....	136
RODOCROSITA - MnCO_3 trigonal.....	136
 CAPÍTULO 5 -CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	 137
 AGRADECIMENTOS.....	 139
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 141

ABSTRACT

Phurcalite has been found filling fractures in the tourmaline-bearing granitic pegmatite of Perus, in the north-west part of São Paulo city, Brazil. It forms aggregates of radiating euhedral crystals up to 5 mm in length. The crystals are bright yellow, transparent and display vitreous to adamantine lustre. Its streak is pale yellow. Phurcalite is brittle, with a conchoidal fracture, and non-fluorescent. Vickers hardness = 86 - 95 (av. 90.5) kg/mm², calculated Mohs hardness about 2.4. $D_{\text{meas.}}$ 4.22(4), $D_{\text{calc.}}$ 4.220 g/cm³. Optically, the mineral is biaxial (-), with α 1.677(2), β 1.732(2), γ 1.766(2), $2V_{\text{meas.}}$ 75°, $2V_{\text{calc.}}$ 74°. Pleochroic scheme is X = pale yellow, Y = yellow, Z = golden yellow, X = b, Y = a, Z = c, absorption X < Y < Z, dispersion $r > v$ medium, positive elongation. The mineral is orthorhombic, space group Pbca, a 17.415(2), b 16.035(3), c 13.598(3) Å, V 3797(2) Å³, Z = 8. The strongest seven lines of the X-ray diffraction pattern [d in Å (I)(hkl)] are 8.863(3)(111 and 200), 8.014(100)(020), 7.648(3)(210), 4.008(15)(040), 3.844(4)(041), 3.128(3)(024) and 3.100(3)(502). The analytical formula, derived from microprobe analysis, is $(\text{Ca}_{1.97}\text{K}_{0.05})\Sigma 2.02(\text{UO}_2)_{2.87}\text{O}_{1.93}[(\text{PO}_4)_{1.90}(\text{SiO}_4)_{0.04}]\Sigma 1.94 \cdot 7.57\text{H}_2\text{O}$. The DTA curve shows an endothermic peak at 150°C, corresponding to loss of H₂O, as confirmed by TGA, and melting at 900°C. IR spectrum show bands of H₂O, PO₄ and UO₂. Phurcalite is insoluble in water and soluble in cold 1:1 HCl, HNO₃ and H₂SO₄. Gladstone-Dale compatibility is superior. Phurcalite is probably formed at $T \leq 150^\circ\text{C}$.

The crystal structure of phurcalite has been solved by single-crystal X-ray diffraction methods and refined to R = 3.8% using 2065 observed [$I > 3\sigma(I)$] reflections. The structure consists of $[(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{PO}_4)_2]^{4n-}$ layers, parallel to (010), connected by Ca²⁺ ions and H₂O. The coordination polyhedra are: for U(1) hexagonal bipyramid; for U(2) and U(3) pentagonal bipyramids; for Ca(4) and Ca(5) capped trigonal prism and triangulated dodecahedron, respectively; and for P(6) and P(7) tetrahedra. As a consequence of this work, the molecular formula of phurcalite previously reported as $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ must be changed to $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Other secondary uranium minerals associated with Perus phurcalite are autunite, torbernite, meta-autunite, meta-torbernite, chernikovite, meta-uranocircite I, phosphuranylite, uranophane-alpha, uranophane-beta, haiweeite, barian weeksite and perhaps also bassetite, meta-tyuyamunite and meta-haiweeite. Opal, tridymite, cristobalite, secondary quartz, saponite and rhodochrosite occur associated to the uranium minerals.

Chernikovite is a new mineral name proposed for $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ superseding "hydrogen autunite". The proposal to discard the name "hydrogen autunite" has been made because (a) the mineral contains H_3O^+ ions; (b) the degree of hydration is not that of an autunite-group mineral; and (c) the term "hydrogen autunite" has been used for other natural and artificial compounds.

RESUMO

Furcalita ocorre como preenchimento de fraturas no pegmatito granítico de Perus, noroeste do município de São Paulo, Brasil, constituindo agregados radiados de cristais eudrais de até 5 mm de comprimento. Os cristais apresentam cor amarelo-vivo, são transparentes e de brilho vítreo a adamantino. A cor do traço é amarelo-claro. A furcalita é quebradiça e apresenta fratura conchoidal. O mineral não é fluorescente. Dureza de Vickers = 86 - 95 (média 90,5) kg/mm², dureza de Mohs calculada 2,4. D_{medida} 4,22(4), $D_{calc.}$ 4,220 g/cm³. Opticamente, o mineral é biaxial (-), com α 1,677(2), β 1,732(2), γ 1,766(2), $2V_{x_{medido}}$ 75°, $2V_{x_{calc.}}$ 74°. A fórmula pleocróica é X = amarelo claro, Y = amarelo, Z = amarelo ouro, X = b, Y = a, Z = c, absorção X < Y < Z, dispersão r > v média, elongação positiva. O mineral é ortorrômbico, grupo espacial Pbca, a 17,415(2), b 16,035(3), c 13,598(3) Å, V 3.797(2) Å³, Z = 8. As sete reflexões mais intensas do padrão de difração de raios X [d em Å (I)(hkl)] são 8,863(3)(111 e 200), 8,014(100)(020), 7,648(3)(210), 4,008(15)(040), 3,844(4)(041), 3,128(3)(024) e 3,100(3)(502). A fórmula analítica, derivada de análises por microsonda eletrônica, é (Ca_{1,97}K_{0,05})Σ_{2,02}(UO₂)_{2,87}O_{1,93}[(PO₄)_{1,90}(SiO₄)_{0,04}]_{Σ1,94}.7,57H₂O. A curva de DTA apresenta um pico endotérmico em 150°C, correspondente a perda de H₂O, confirmada por TGA, e fusão a 900°C. O espectro IR apresenta bandas de H₂O, PO₄ e UO₂. Furcalita é insolúvel em água e solúvel em HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todos em concentração 1:1, a frio. A compatibilidade Gladstone-Dale é superior. Furcalita forma-se, provavelmente, a T ≤ 150°C.

A estrutura cristalina da furcalita foi resolvida por métodos de difração de raios X de cristal único e refinada até R = 3,8% usando 2.065 reflexões observadas [I > 3σ(I)]. A estrutura consiste de camadas [(UO₂)₃O(PO₄)₂]_n⁴ⁿ⁻, paralelas a (010), conectadas por íons Ca²⁺ e H₂O. Os poliedros de coordenação são : para U(1) bipirâmide hexagonal; para U(2) e U(3) bipirâmides pentagonais; para Ca(4) e Ca(5) prisma trigonal monoencapuzado e dodecaedro triangulado, respectivamente; e para P(6) e P(7) tetraedros. Como consequência deste trabalho, a fórmula molecular da

furcalita, previamente citada como $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ deve ser modificada para $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Outros minerais secundários de urânio associados à furcalita de Perus são autunita, torbernita, meta-autunita, meta-torbernita, chernikovita, meta-uranocircita, fosfuranilita, uranofânio-alfa, uranofânio-beta, haiweeíta, weeksita rica em bário, e, talvez, também bassetita, meta-tyuyamunita e meta-haiweeíta. Opala, tridimita, cristobalita, quartzo secundário, saponita e rodocrosita ocorrem associados aos minerais de urânio.

Chernikovita é um novo nome de mineral proposto para $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em substituição a "hidrogênio autunita". A proposta para abandonar o nome "hidrogênio autunita" foi efetuada porque (a) o mineral contém íons oxônio (H_3O^+); (b) o grau de hidratação não é aquele de minerais do grupo da autunita; e (c) o termo "hidrogênio autunita" foi utilizado para outros compostos naturais e artificiais.

INTRODUÇÃO

Na literatura mineralógica, existem inúmeros minerais raros cuja descrição contém dados contraditórios ou incompletos. Em Perus, região noroeste do Município de São Paulo, ocorrem alguns minerais uraníferos que se enquadram nessa categoria. Esta ocorrência, apesar de já ter sido motivo de algumas pesquisas importantes (por exemplo, Knecht 1936 e 1940, Camargo & Coutinho 1960 a e b, Hasui 1963, Gabelman 1963, Camargo 1965, Camargo & Svisero 1966 e 1969, Svisero 1976, Coelho *et al.* 1978, Coelho 1980, Madureira *et al.* 1986) carece de estudos adicionais.

O trabalho mais completo sobre fosfatos e silicatos uraníferos de Perus é o de Camargo (1965), que descreveu minuciosamente autunita, meta-autunita, torbernita, meta-torbernita, fosfuranilita, uranofânio-alfa e uranofânio-beta, pouco restando a ser acrescentado. Apesar dos estudos detalhados sobre "hidrogênio autunita" e uma espécie nova, denominada "mineral X", entretanto, alguns pontos ficaram a ser esclarecidos. Dadas às condições genéticas, segundo Camargo (1965), poderia ser possível encontrar, ao acaso ou a partir de pesquisas sistemáticas, outras espécies uraníferas em Perus, entre as quais haiweeíta e weeksita. Haiweeíta foi posteriormente descrita por Camargo & Svisero (1966 e 1969). Weeksita rica em bário é descrita no presente trabalho.

Os principais objetivos desta pesquisa consistiram na obtenção de dados ainda inexistentes para os minerais raros encontrados na ocorrência de Perus e no esclarecimento de pontos contraditórios na literatura, com ênfase ao "mineral X", agora constatado tratar-se de furcalita.

Os assuntos abordados nesta tese acham-se distribuídos em cinco capítulos. O primeiro deles inclui dados bibliográficos sobre a geologia da região de Perus, o turmalina granito e pegmatitos associados, os minerais uraníferos, origem e aproveitamento econômico, bem como informações sobre as demais rochas observadas.

O Capítulo 2 aborda a metodologia utilizada para este trabalho, enquanto o Capítulo 3 traz os resultados dos estudos sobre os fosfatos e silicatos uraníferos de Perus. No caso de minerais já bem estudados, como autunita e meta-autunita, para os quais os dados agora obtidos pouco acrescentam ao conhecimento mineralógico atual, foi fornecida apenas uma descrição breve, enquanto no caso de minerais problemáticos ou descritos aqui pela primeira vez

em Perus, como, por exemplo, furcalita, chernikovita, weeksita rica em bário e meta-uranocircita I, efetuou-se uma descrição mais minuciosa. Outros minerais secundários, de preenchimentos de fraturas do turmalina granito e pegmatitos associados de Perus, são descritos no Capítulo 4.

Finalizando, o Capítulo 5 reproduz, de maneira resumida, as principais conclusões apresentadas no decorrer do texto, além de introduzir novas conclusões, resultantes da integração de dados dos diferentes capítulos.

CAPÍTULO 1

GEOLOGIA

Desde a primeira metade do século, a região de Perus é conhecida pela variedade mineralógica contida em seu turmalina granito e pegmatitos associados, bem como pelas feições texturais e estruturais destas rochas (Coelho 1980). Fosfatos e silicatos uraníferos ocorrem predominantemente em fraturas do turmalina granito e dos pegmatitos, estimando-se que 5% dessas fraturas contêm minerais uraníferos, mas não uniformemente distribuídos; sua presença persiste também no interior dos xistos encaixantes até distâncias indeterminadas (Gabelman 1963).

Os afloramentos de turmalina granito e pegmatitos são hoje observáveis em área inferior a 2 km², limitada a E pela Avenida Raimundo Pereira de Magalhães e a W, N e S pela Estrada Di Sandro (Figura 1). O primeiro mapa geológico da região (Knecht 1940) apresenta afloramentos adicionais destas rochas, muitos dos quais não mais acessíveis devido à intensa urbanização local.

Figura 1. Esboço geológico-mineiro da região de Perus, São Paulo (modificado de IPT 1984 e Etchebehere et al. 1985).

Clima e vegetação

O clima da região é do tipo mesotérmico úmido sem estiagem, típico de áreas serranas mais elevadas. A temperatura média do mês mais quente é inferior a 22°C, com pluviosidade variando entre 1.100 e 2.000 mm. A região encontra-se em terrenos outrora ocupados por florestas latifoliadas. As cotas topográficas mais baixas, em torno de 750 m, correspondem ao turmalina granito e aos pegmatitos, mais facilmente alteráveis que as rochas encaixantes (Coelho 1980).

Geocronologia

Cordani & Bittencourt (1967) apresentaram o resultado de datações, pelo método K-Ar, de duas amostras de lepidolita do pegmatito de Perus, obtendo idades de 640 e 650 $\pm$ 20 Ma. . Cordani & Kawashita (1971) determinaram, pelo método Rb-Sr, idade de 565 $\pm$ 20 Ma. para uma amostra de turmalina granito (rocha total) de Perus.

Radiometria

Dados radiométricos da região de Perus foram obtidos por Argentièrre (1953), Matzco (1960), Gabelman (1963), Coelho *et al.* (1978) e Coelho (1980). Contagens radiométricas efetuadas na área revelaram "background" elevado na região e existência de fontes de água com até duas vezes este valor, explicada pela provável lixiviação de pegmatitos contendo material uranífero (Gabelman 1963).

Turmalina granito

O turmalina granito foi estudado por Hasui (1963). Sua área de afloramentos é marginada por dois sinclinais, aparentemente do tipo isoclinal, com plano axial E-W, mergulhando fortemente para N. Apresenta granulação de 1 a 5 mm e é constituído essencialmente de quartzo, plagioclásio sódico e micropertita, tendo como acessórios apatita, allanita, granada, raríssimas

plaquetas de muscovita e, mais importante, turmalina. Esta, em porcentagens às vezes superiores a 10% da rocha, concentra-se em leitos macroscopicamente bem definidos, de espessura milimétrica a decimétrica, que fornece aspecto bandado à rocha. As bandas claras têm composição variável de granito a granodiorito, enquanto as bandas escuras correspondem a turmalina granito. Madureira *et al.* (1986), por outro lado, observaram a presença de tonalitos e granodioritos, de granulação fina a média, nas zonas marginais dos granitóides, e granodioritos e granitos no corpo granitóide principal.

Quartzo

O quartzo exibe extinção ondulante mais intensa no turmalina granito que no xisto regional e ocorre em porcentagens que podem ultrapassar 50% da amostra. Frequentemente, ocorre como grânulos arredondados incluídos em feldspatos. Quartzo incluindo feldspatos também é observado.

Feldspatos

Os plagioclásios presentes têm composição entre An_0 e An_{20} e as ripas, geminadas segundo a lei da albita, mostram, com frequência, arqueamentos e quebras. Os feldspatos potássicos são representados por pertitas e microclínio pertítico, este exibindo geminação em grade e ocorrendo em pequena proporção.

Turmalina

Hasui (1963) sugeriu a existência de duas gerações de turmalina: uma primária, formando prismas idiomorfos que nunca ultrapassam 0,2 mm e raramente exibem fraturas transversais. Aparecem como inclusões em quartzo e feldspato e não são zonados. Ocorrem em bandas escuras e também nas claras e não perfazem mais que 10% do total da turmalina. A segunda geração se restringe às camadas escuras. Formada às custas de feldspato potássico (pertita), plagioclásio e muscovita, sendo o plagioclásio o mais susceptível à substituição, crescendo sobre turmalina preexistente ou não, é representada por prismas de até 5 mm, idiomorfos ou não, sempre zonados e fraturados transversalmente. As zonas são nitidamente delimitadas e podem ocorrer em número de até quatro, mas nem sempre concêntricas ou completas em relação ao eixo do prisma. Não há, também, seqüência regular de distribuição de zonas. Não é raro haver preenchimento de fraturas por quartzo e feldspatos. Muitos prismas idiomorfos aparecem intercrescidos com quartzo. Entretanto, Camargo (1965) observou que, se de

fato houve duas gerações de turmalina, a geração anterior deve ter sido aquela representada por cristais fraturados, e a geração mais jovem, por cristais perfeitos. O fraturamento sempre indica, segundo ressaltou Camargo (1965), processo de movimentação e ajustamento das rochas, não sofrido por minerais que se depositam em último lugar.

Granada

De acordo com Hasui (1963), a granada encerra, em geral, inclusões arredondadas de quartzo e sua forma externa e tamanho são bem desenvolvidos. Madureira *et al.* (1986) observaram a presença de dois tipos de granada. A primeira ocorre nos tonalitos e granodioritos das zonas marginais dos granitóides, concentrada principalmente junto aos contatos de xenólitos de rochas encaixantes. Forma número elevado de cristais euedrais, transparentes, de coloração vermelha-pardacenta, apresentando formas combinadas de icositetraedro e rombododecaedro e dimensões em torno de 1 mm. Suas arestas e faces são planas e a composição corresponde a almandina ($\text{Alm}_{68,8}\text{Esp}_{21,7}\text{Pir}_{3,8}\text{And}_{2,8}\text{Gro}_{1,9}$). O segundo tipo ocorre nos granodioritos e granitos do corpo granitóide principal, em número mais reduzido de cristais anedrais, de coloração vermelha-clara, não transparentes e de dimensões médias entre 1 e 2 mm; sua composição corresponde à de uma espessartita ($\text{Esp}_{58,3}\text{Alm}_{29,4}\text{And}_{5,3}\text{Pir}_{4,5}\text{Gro}_{4,5}$). Faces e arestas curvas sugerem cristalização complexa, com períodos alternados de precipitação e reabsorção.

Apatita e allanita

A apatita forma prismas de até 4 mm, inclusos ou não em minerais essenciais da rocha. Conforme acrescentou Coelho (1980), a apatita, de coloração esverdeada, aparece inalterada na maioria das vezes. A allanita, de difícil caracterização, é acastanhada, de relevo alto e contorno poliédrico.

As bandas do turmalina granito formam dobramentos e corrugações. Num mesmo afloramento, a continuidade das bandas é grande e a espessura mantém extraordinária constância. Os dobramentos têm largura de até alguns metros e, com frequência, estão truncados por veios e diques de pegmatito, bem como por falhas. São abundantes veios pegmatíticos parcialmente concordantes e parcialmente discordantes com o bandejamento. As bordas desses veios são escuras, ricas em cristais de turmalina de dimensões maiores que o habitual no

granito. Existem também manchas pegmatíticas limitadas e de pequena continuidade espacial. A turmalina secundária de Perus resultou, segundo Hasui (1963), da ação de boro sobre minerais já formados e o processo teria começado antes da consolidação final do magma.

O magma deve ter sido pouco viscoso, a julgar pela quantidade de turmalina, pela corrugação das bandas e pelos pegmatitos na área. O turmalina granito de Perus tem origem incerta, tendo Cordani *et al.* (1963) relacionado esta rocha, geneticamente, ao Granito Pirituba. Sua ocorrência está condicionada a uma zona de maior fraqueza das encaixantes. Embora oriente-se preferencialmente segundo as estruturas regionais, apresenta, em superfície, contatos pouco regulares com o muscovita xisto, denotando caráter pós-tectônico (Coelho 1980).

Até o presente momento, o turmalina granito só foi descrito na localidade de Perus, próximo ao Córrego Andando e ao Ribeirão Perus. Seus corpos apresentam-se em variável estado de alteração, constatando-se grandes massas intensamente alteradas, próximo a outras pouco alteradas, em níveis topográficos aproximadamente iguais.

Pegmatitos

Subordinadamente ao granito, ocupando o interior deste ou atravessando as rochas encaixantes regionais, observam-se corpos pegmatíticos de composição mineralogicamente simples ou, localmente, complexa.

Conforme já foi destacado por Hasui (1963) e Coelho (1980), na região estudada distinguem-se dois tipos de pegmatitos: *simples*, com mineralogia representada por poucos minerais, não exibindo zoneamento, e *complexos*, com mineralogia variada e zoneamento pouco pronunciado.

Os pegmatitos simples apresentam-se quase sempre muito alterados, constituindo-se por quartzo, turmalina preta e feldspato caulinizado. Sua distinção dos complexos é imediata por meio de medidas radiométricas, constatando-se contagens baixas para os simples e elevadas para os complexos (Coelho 1980). São geralmente alongados e ocorrem nas proximidades de intrusões graníticas maiores, cortando os xistos.

De acordo com Coelho (1980), os pegmatitos complexos aparecem associados ao turmalina granito, imersos nestes, ou cortando as rochas encaixantes regionais. As dimensões destes corpos são extremamente variadas, podendo-se distinguir intercrescimentos gráficos de quartzo e feldspato e pequenos corpos

de pegmatitos laminados, indicativos, neste último caso, de grande fluidez do material. Podem ser caracterizadas, em alguns corpos, pelo menos três zonas distintas: zona de borda, de espessura milimétrica a centimétrica, representada por associação de sericita e granada vermelha; zona de parede e/ou intermediária, constituída por ampla gama mineralógica, tendo a maior expressão dentro dos corpos de pegmatito complexo; e a zona do núcleo, representada por cristais de dimensões até decimétricas de turmalina negra e rósea, microclínio, quartzo e berilo.

A zona intermediária e/ou parede foi assim referida por representar uma zona sem limites definidos que permitam identificar uma ou outra. O núcleo ocupa porção restrita dentro do pegmatito e nem sempre é observável nos afloramentos. Caracteriza-se pela presença de grandes cristais de berilo, visualmente muito semelhantes aos de feldspato, distinguindo-se macroscopicamente somente pela seção hexagonal típica e ausência de clivagem.

Conforme ressaltou Hasui (1963), os pegmatitos apresentam-se sob a forma de pequenos veios, bolsões e corpos tabulares de até algumas dezenas de metros de espessura. Estes corpos seguem duas direções, sendo a principal E-W, concordante com a xistosidade, e N-S, discordante. De acordo com Coelho (1980), nos corpos graníticos, os pegmatitos apresentam-se em bolsões irregulares, lenticulares, etc., com dimensões variadas e limites pouco definidos, que, para efeito de mapeamento, são considerados juntamente com os turmalina granito.

Os pegmatitos complexos são formados por albita, microclínio, turmalina, lepidolita, quartzo, apatita, berilo e granada.

Quartzo

O quartzo pode apresentar-se em diversas colorações: incolor, enfumaçado e róseo. O quartzo enfumaçado é bem mais raro que o incolor, ocorrendo particularmente ao lado de minerais uraníferos secundários, como halos mais escuros em torno destes minerais, que se alteraram provavelmente por efeito de radiação. Os halos são de espessura fina, indicando pequena penetrabilidade das radiações emanadas dos minerais uraníferos, talvez partículas alfa. O quartzo róseo é muito raro; sua cor é provavelmente causada pela presença de titânio ou manganês (Camargo 1965).

A porcentagem de quartzo é predominante sobre os demais minerais do pegmatito, atingindo, segundo Camargo (1965), aproximadamente 40%. Os cristais são quase sempre uniformes, formando blocos e agregados dentro do corpo da rocha, ou se associando ao feldspato em crescimento gráfico. Em geral, o

quartzo forma vênulas, que atravessam o feldspato e a turmalina pelas fraturas e planos de clivagem.

Feldspatos

A albita ocorre em cristais de vários centímetros no pegmatito, conforme ressaltou Camargo (1965). É macroscopicamente branca leitosa, cinza clara ou azulada, sendo, esta última, variedade facilmente distinguível do microclínio, invariavelmente branco. A tonalidade azul é fornecida por inclusões microscópicas de cristais aciculares de apatita. A albita azulada está, em geral, associada ao quartzo, à turmalina e à lepidolita, formando crescimentos mirmequíticos com o quartzo. A albita substitui a turmalina nas bordas e fraturas transversais. A lepidolita apresenta-se muitas vezes como inclusões diminutas nos cristais de albita, fornecendo-lhes coloração arroxeada. A autunita localiza-se freqüentemente como inclusões orientadas em fraturas e planos de clivagem da albita, conforme observou Camargo (1965).

Os agregados de albita exibem, em geral, textura ofitóide, semelhante à textura ofítica de diabásios, apresentando contato mútuo entre diversos cristais e denotando, segundo Camargo (1965), formação simultânea dos cristais.

O microclínio é macroscopicamente branco leitoso e está isento de inclusões de apatita. Encontra-se, com freqüência, alterado em sericita, principalmente na porção central dos cristais idiomorfos. O microclínio constitui a fonte primária para a formação dos depósitos cauliniticos da região. A porcentagem de microclínio é mais ou menos equivalente à de albita, em torno de 30% (Camargo 1965).

Turmalina

A turmalina ocorre em cristais que podem atingir até 1 m de comprimento por 10 cm de largura, de acordo com Camargo (1965). Pode ser simples ou zonada e o zoneamento mais complexo refere-se à sucessão de três cores concêntricas, preta, verde e rósea, do núcleo para a periferia, em amostras até decimétricas (Hasui 1963). Observa-se, também, com relativa freqüência, três cores no mesmo cristal no sentido do comprimento. A turmalina rosa pode adquirir tonalidade pardacenta. Vários cristais de turmalina são curvados e contorcidos, indicando processo de movimentação após a deposição. Os mesmos cristais podem ainda estar fraturados no sentido transversal, onde estão preenchidos por quartzo.

Granada

Granada ocorre como poucos cristais isolados, subidiomórficos, de coloração amarela-alaranjada, apresentando formas rombododecaédricas e dimensões em torno de 10 mm. Suas arestas e faces são suavemente curvas e mostram sinais de corrosão e de deformação. A composição química indica espessartita ($\text{Esp}_{59,3}\text{Alm}_{13,7}\text{Pir}_{10,6}\text{And}_{8,8}\text{Gro}_{8,6}$) (Madureira et al. 1986).

Apatita

A apatita, de cor verde azulada, pode formar prismas de até 3 cm de espessura. Segundo Camargo (1965), a apatita apresenta-se sem sinais de alteração, não porque seja mineral muito resistente aos agentes intempéricos ou hidrotermais, mas, muito ao contrário, dissolve-se facilmente em soluções ligeiramente ácidas, desaparecendo completamente em solução. Entretanto, como a apatita se encontra sob a forma de inclusões, estas muitas vezes se mantêm naturalmente protegidas no interior dos minerais hospedeiros. Nessas condições, quando observada, a apatita não apresenta sinais de alteração. A apatita dos pegmatitos aparece sob a forma de inclusões na albita, na turmalina rósea, na turmalina preta e no quartzo. Na albita, a apatita é encontrada nos interstícios intergranulares, e em inclusões orientadas, talvez topotáticas, ao longo dos planos de geminação ou de contatos do plagioclásio (Camargo 1965).

A sequência de deposição foi estabelecida por Camargo (1965), a partir da determinação das seqüências parciais entre apatita e os quatro minerais aos quais a apatita se associa: albita, turmalina rósea, turmalina preta e quartzo. Estas seqüências parciais foram obtidas pelo estudo dos contatos diretos entre os diversos minerais. A seqüência geral é: albita - apatita - turmalina preta turmalina rósea - quartzo.

Lepidolita

A lepidolita se apresenta desde microcristalina até em escamas centimétricas, sempre contorcidas e dispostas caoticamente em agregados de até 1 m (Hasui 1963). Os contornos dos cristais são irregulares e os agregados são aparentemente radiados, segundo Camargo (1965). As dimensões dos cristais oscilam desde microscópicas até alguns centímetros. As cores são variáveis: roxo claro quase incolor, branco amarelado, verde e azul-celeste escuro. A cor mais freqüente, porém, é o roxo. O mineral ocorre principalmente em associação

com albita, turmalina rósea e quartzo. A lepidolita parece, de acordo com Camargo (1965), derivar-se por alteração, provavelmente hidrotermal, da turmalina rósea. São freqüentes as placas de lepidolita em torno dos cristais de turmalina, cujos núcleos inalterados se encontram envolvidos por agregados de lepidolita. A turmalina conserva, entretanto, por pseudomorfose, sua forma primitiva.

Berilo

O berilo exibe normalmente hábito prismático típico e morfologia simples, constituindo-se de um único prisma hexagonal combinado com o pinacóide basal. Os cristais apresentam dimensões centimétricas e cor cinza clara, semelhante à da albita. Svisero (1976), entretanto, registrou a ocorrência de berilo sob a forma de agregados fibrorradiados, constituindo um novo hábito deste mineral. Os esferulitos apresentam zoneamento bem definido e diâmetro variando em torno de 3 cm. Neste caso, a cor é variável, podendo ser cinza clara, amarela clara e incolor.

A presença de muscovita foi também apontada por Camargo (1965).

São abundantes as inclusões de xisto nos pegmatitos, as quais, dependendo das dimensões, estão parcial ou totalmente turmalinizadas. A turmalinização é o único efeito observável sobre esses xenólitos.

Minerais uraníferos

Tanto o pegmatito quanto o turmalina granito de Perus apresentam minerais uraníferos ocupando fraturas, tendo-se constatado sua presença também nos xistos. Observações de campo apontaram esses minerais unicamente associados a essas rochas, não se verificando sua ocorrência em outras áreas pegmatíticas relacionadas ao Granito Pirituba.

A primeira menção a respeito dos minerais uraníferos secundários deve-se a Knecht (1936), que fez referências à presença de autunita ("uranita") em Perus. Posteriormente, Camargo & Coutinho (1960a e b) descreveram a ocorrência de uranofânio-beta em Perus, em cavidades poliédricas, além de mencionarem os minerais autunita, fosfuranilita, torbernita e opala uranífera. Gabelman (1963) relatou a presença de autunita, meta-tyuyamunita e torbernita. Camargo (1965) descreveu em detalhe os minerais autunita, meta-autunita, "hidrogênio

autunita", fosfuranilita, "mineral X", torbernita, meta-torbernita, uranofânio-alfa, uranofânio-beta e opala uranífera. Halweeíta, por sua vez, foi descrita por Camargo & Svisero (1966 e 1969). A descrição dos minerais mencionados e dos demais agora identificados acha-se no Capítulo 3.

Origem

A respeito da origem dos minerais uraníferos de preenchimento de fraturas de Perus, dois aspectos podem ser discutidos. O primeiro refere-se à fonte primária do urânio, enquanto o segundo relaciona-se ao tipo de solução a partir da qual se precipitaram os minerais secundários.

O urânio poderia ser proveniente de uraninita contida em lentes, cujo único registro em Perus foi efetuado por Knecht (1936). As grandes massas graníticas-pegmatíticas irregularmente intemperizadas e a mineralogia complexa dos pegmatitos, se comparada com outros pegmatitos periféricos ao Granito Pirituba, poderiam sugerir a existência de mineral uranífero primário constituindo veios hidrotermais em subsuperfície ou níveis topográficos mais elevados, atualmente erodidos (Coelho 1980).

A uraninita não foi reconhecida por Camargo & Coutinho (1960a e b) e por Camargo (1965), segundo os quais os minerais secundários de urânio estariam relacionados a mineral acidentalmente uranífero, como a apatita.

Camargo (1965) afirmou que, em Perus, o urânio se encontra nos minerais pegmatíticos, principalmente na apatita, que apresenta teor de urânio de 56 ppm, bastante elevado em relação à média das rochas magmáticas ácidas e ao teor dos minerais primários associados. Entretanto, de acordo com Coelho (1980), a apatita ocorre em todos os tipos de rochas da região, e parece pouco provável ter sido este mineral o único responsável pela mineralização uranífera de Perus por intemperismo, visto que as demais rochas com apatita, na mesma proporção e submetidas às mesmas condições climáticas, não revelaram, até o momento, nenhuma ocorrência significativa de minerais uraníferos secundários.

Ainda de acordo com Coelho (1980), não foi investigada a existência de urânio em allanita, granada e zircão.

A origem e a natureza da solução epigenética (supérgena ou hipógena) foram discutidas por Coelho (1980). A atitude das estruturas em que se alojam os minerais secundários representa igualmente a orientação preferencial da região, não permitindo concluir sobre o possível condicionamento estrutural para tal ocorrência. Se as mineralizações se concentrassem em "trends" de fraturas pouco freqüentes, a explicação de uma origem hipógena seria

reforçada.

A configuração anômala da região de Perus sugere, de acordo com Coelho (1980), a existência de uma fonte de urânio (hoje totalmente erodida) nas cabeceiras do Ribeirão Perus, ao longo do qual soluções teriam se disseminado até serem barradas por falhas e fraturas de orientação WNW-ESE, onde se alojaram. Dessa maneira, a origem dos minerais estaria ligada à ação de águas de superfície.

Vários aspectos que favoreceriam a hipótese de solução supérgena para os minerais uraníferos de Perus foram enumerados por Coelho (1980), entre os quais:

- deposição de minerais secundários coincidentemente com zonas de fraturas e cisalhamento;
- presença destes minerais nas porções de relevo geomorfologicamente mais baixo;
- concentrações dos minerais uraníferos em delgadas lâminas dentro de fissuras;
- ausência de minerais portadores de elementos que geralmente acompanham o urânio hidrotermal, tais como molibdênio, chumbo e vanádio.

No entanto, segundo Coelho (1980), outros fatores, igualmente, reforçam a hipótese de uma origem hipógena, entre os quais:

- minerais portadores de urânio primário, preenchendo fraturas da rocha e não só minerais secundários;
- coincidência da zona mineralizada com a ocorrência de turmalina granito e pegmatitos, portanto dentro de uma litologia específica;
- presença de meta-autunita II, mineral formado em temperatura superior a 100°C. Pode-se constatar, entretanto, que meta-autunita II não ocorre em Perus, tendo sido obtida por Camargo (1965), por meio de aquecimento em laboratório, o que invalida este argumento de Coelho (1980).

Coelho (1980) admitiu que o urânio concentrou-se inicialmente nas fases magmáticas finais, alojando-se em minerais constituintes da rocha, ou mesmo formando minerais uraníferos primários. Posteriormente, movimentos tectônicos, bastante evidentes pelo exame de minerais do turmalina granito, facilitaram a remobilização de parte deste urânio, que passou a ocupar microfissuras, fraturas e falhas. Por fim, o intenso intemperismo atuante na área deslocou, através de soluções superficiais, parte do urânio contido na rocha e em fraturas mineralizadas numa fase anterior.

O conteúdo uranífero dos pegmatitos e do turmalina granito de Perus é anômalo, se comparado com o de rochas similares em várias partes do mundo (com raríssimas exceções, maior que 6 ppm). Com base na bibliografia, considerações de volume dos corpos, densidade, graus de fraturamento, abertura de fraturas, porosidade e extensão das mineralizações, e os conteúdos de U e Th obtidos por meio de diversos métodos, Coelho (1980) calculou uma reserva geológica estimada de 1.570 e 2.500 toneladas de U_3O_8 , respectivamente nos minerais da rocha e nos minerais de preenchimento de fraturas.

Problemas de liberação, entretanto, notadamente nos minerais constituintes da rocha, aliados a grandes perdas no processo de extração e beneficiamento, devido ao modo de ocorrência e características físico-químicas dos minerais secundários, gerariam obstáculos ao aproveitamento comercial do urânio.

Coelho (1980) justificou a continuidade dos estudos na área anômala de Perus, face à existência de indícios favoráveis de mineralização, tais como:

- associação dos minerais uraníferos à fase final de magmatismo;
- concentração das anomalias em área bastante cisalhada, relacionada à tectônica das intrusões ácidas tardi a pós-cinemáticas;
- presença de falhamentos transcorrentes associados à área anômala, que, além de constituírem local de aporte às soluções mineralizantes, constituem, geralmente, condutos preferenciais de líquidos magmáticos;
- similaridade com outras províncias uraníferas já em exploração ou pesquisa, como Rössing (SW da África); os granito de Helmsdale (Escócia); e alguns depósitos de Portugal e Espanha (Salamanca).

Outras rochas

Além do turmalina granito e dos pegmatitos, são observados na região xistos com associação quartzo-biotita-muscovita-sillimanita, anfibolitos, rochas cálcio-silicáticas, Granito Pirituba e quartzitos, integrantes do Grupo São Roque. Os principais aspectos destas rochas foram resumidos por Hasui (1963).

Xistos

Os xistos, que predominam na área, caracterizam-se, macroscopicamente, por máculas brancas, que, ao microscópio, assemelham-se a mosaicos de grãos de quartzo com finas agulhas subparalelas de sillimanita. Aham-se intemperizados e, nos melhores afloramentos, o intemperismo afetou apenas parcialmente a biotita. Localmente, apresentam pequenas intercalações com composição mineralógica diferente, associada ou não à variação de granulação. Os xistos são também cortados por veios de quartzo, turmalina e muscovita e por veios de quartzo. Junto do contato com pegmatitos, os xistos foram modificados, devido ao boro proveniente da intrusão, tendo sido transformados em turmalinitos. Trata-se de uma rocha escura, salpicada de pontos brancos, de granulação fina, xistosa, preservando estruturas anteriores (foliação, microdobras) e constituídas por quartzo e turmalina. Passa gradativamente, em pequena distância, para xisto, notando-se diminuição do teor de turmalina, que pode estar presente até grandes distâncias. A espessura da faixa de turmalinito raramente ultrapassa 20 cm. O contato xisto-pegmatito pode ser localmente abrupto, em consequência de condições desfavoráveis a emanações boríferas. A turmalina do turmalinito ocorre em indivíduos bem desenvolvidos quanto ao tamanho, mas não quanto à forma externa. Apresenta inclusões de quartzo, alongadas paralelamente ao prisma, e tem cor variável, num mesmo cristal, em manchas não bem definidas.

Os xistos exibem boa foliação, devido à orientação planar de micas. As máculas de sillimanita são achatadas segundo o plano de xistosidade.

Os contatos do xisto com granitos turmaliníferos são raramente observados, mas onde o são mostram turmalinização dos xistos, como já descrito para os pegmatitos, mas não tão intensa a ponto de formar turmalinitos. Estes contatos não permitem consideração sobre as estruturas internas do granito.

Anfibolitos

Corpos de anfibolitos ocorrem na área com dimensões não superiores a 50 por 250 m. São constituídos de hornblenda e plagioclásio (andesina-labradorita), que perfazem cerca de 90% da rocha. Na parte sul da área, um desses corpos de anfibolito, com textura nematoblástica fina, exibe, nas proximidades do contato com o pegmatito, textura granoblástica, fato constatado também por Cordani *et al.* (1963). Em seção delgada do anfibolito em contato com o pegmatito, em espessura de milímetros, Hasui (1963) pôde observar empobrecimento em biotita em direção ao pegmatito. A biotita se

mostra progressivamente turmalinizada no mesmo sentido.

Rochas cálcio-silicáticas

As rochas cálcio-silicáticas (*hornfels*) da área formam, ao que parece, corpos de dimensões não superiores às dos corpos anfibolíticos. São rochas com bandas de espessura milimétrica a centimétrica, de cores cinza clara e cinza escura. Existem também delgadas faixas de flogopita. A granulação é fina e a textura orientada ou não. Mineralogicamente, segundo Cordani *et al.* (1963), consistem de tremolita, diopsídio, microclínio, plagioclásio (oligoclásio a labradorita) e flogopita; são acessórios: titanita, quartzo, turmalina e minerais do grupo do epidoto; e acidentais: calcita, apatita, muscovita, zircão, escapolita e vesuvianita. Longos cristais aciculares de vesuvianita de coloração azulada, dispostos radialmente, foram encontrados entre listras de uma amostra de *hornfels* (Franco 1958). Aparentemente, as rochas cálcio-silicáticas não apresentam continuidade em superfície, estando provavelmente relacionadas a um arqueamento das encaixantes causado pela intrusão do corpo granítico. Devido às dimensões e mobilidade da intrusão, a direção geral das rochas cálcio-silicáticas pode ter sido mantida, porém os seus arqueamentos provavelmente foram diferentes no centro e na borda da intrusão, resultando em diferentes mergulhos dos corpos de rochas cálcio-silicáticas (Coelho 1980). Franco (1958) e Cordani *et al.* (1963) associaram a ocorrência de rochas cálcio-silicáticas a metamorfismo de contato, causado pela atuação das rochas intrusivas graníticas sobre calcários impuros intercalados nas rochas pelíticas regionais.

Cordani *et al.* (1963) registraram também a ocorrência de uma rocha, que se refere a intercalação de cerca de 80 m de comprimento, macroscopicamente idêntica às rochas cálcio-silicáticas e situada em contato com turmalina granito. Constitui-se essencialmente de calcita recristalizada, com pequena quantidade de flogopita e magnetita. Trata-se de rocha análoga (quanto a cor, modo de ocorrência, textura, etc.) às rochas cálcio-silicáticas, que não apresenta, porém, constituição mineralógica semelhante, ou por estar relativamente afastada (1,5 km) do Granito Pirituba, ou por se tratar originalmente de calcário quase puro, não tendo havido possibilidade de formação de silicatos, com simples recristalização. Durante a presente pesquisa, registrou-se, próximo a um anfibolito, um veio de poucos centímetros de rocha composta praticamente por calcita, mas com cristais bem desenvolvidos, não lembrando as rochas cálcio-silicáticas da área.

Quartzito

Uma pequena ocorrência de quartzito foi assinalada por Hasui (1963), a sul da pedreira de Di Sandro, com alongamento também concordante com a xistosidade.

Os corpos de anfibolito, de rochas cálcio-silicáticas e de quartzito têm os contatos com os xistos normalmente encobertos, mas mostram um alongamento na direção E-W, concordante com a xistosidade.

Granito Pirituba

O Granito Pirituba aflora no morro ao norte do Córrego Andando, bem como a SE da área estudada. Naquele morro, constitui uma bossa. Atualmente, existe uma pedreira extraindo granito Pirituba no centro da área estudada.

De acordo com Coelho (1980), as relações de contato são discutíveis, principalmente observando-se os diques de pegmatito que cortam as rochas metabásicas locais, e até mesmo as rochas cálcio-silicáticas em relação aos corpos de turmalina granito.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA DE ESTUDOS

Foram realizadas várias visitas a afloramentos do turmalina granito e do pegmatito de Perus, o que permitiu, além de descrições de campo, coleta de amostras de minerais de preenchimento de fraturas e rochas associadas. As amostras receberam a sigla PS, seguida de um número que representa a ordem de coleta. Foram coletadas 550 amostras, a quase totalidade nas duas únicas pedreiras em atividade no momento, uma delas de propriedade de Domingas Dell'Antonia Tosold & Cia. Ltda., localizada à Avenida Raimundo Pereira de Magalhães, número 15.221, e a outra da Mineração Botuquara Ltda., situada a oeste da primeira, adjacente a esta (Figura 1).

Os materiais secundários foram descritos quanto a cor, hábito e susceptibilidade a radiação ultravioleta de ondas curtas (254 nm) e longas (366 nm). Estas informações foram armazenadas em banco de dados DBase 3, o que permitiu um agrupamento preliminar de amostras semelhantes para estudos posteriores.

As amostras obtidas foram caracterizadas petrográfica, mineralógica, química e texturalmente por meio de vários métodos, descritos a seguir, alguns dos quais aplicados especificamente para o mineral furcalita.

Testes de dureza, densidade e solubilidade

Medidas de dureza foram efetuadas para a furcalita de Perus, utilizando-se microdurímetro Vickers, instalado no Agrupamento de Petrografia da Divisão de Minas e Geologia Aplicada do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo - IPT. Foram efetuados dois testes de indentação (peso de 5 p, tempo de indentação de 13 s). A dureza de Mohs foi calculada com base na equação:

$$\log \text{ Mohs} = \frac{(\log \text{ VHN}) - 1}{2,5}$$

(Young & Millman 1964).

A determinação da densidade foi efetuada com cristais de furcalita de Perus, usando-se solução de Clérici diluída em água destilada, e obtendo-se a média resultante de quatro determinações.

A solubilidade da furcalita foi verificada em água, e em ácidos inorgânicos (HCl , HNO_3 e H_2SO_4) em concentração 1:1 a frio.

Microscopia óptica

Para o estudo das constantes ópticas dos minerais, foi utilizado microscópio polarizador. Determinaram-se índices de refração, birrefringência, ângulo $2V$, pleocroísmo, dispersão, orientação, absorção e alongação. A morfologia dos cristais foi, em geral, analisada ao microscópio, devido às pequenas dimensões dos cristais. Os índices de refração foram medidos pelo método de imersão, com luz branca.

Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X foi aplicada para análises qualitativas, apresentando-se útil na classificação dos minerais secundários, a maioria das vezes macroscopicamente muito semelhantes entre si e de granulação muito fina. Foram obtidos gráficos, filmes (em diversos tipos de câmaras) e tabelas de distâncias interplanares e intensidades, em diversos aparelhos de várias instituições (Instituto de Geociências da USP, Instituto de Física da USP, Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Instituto Astronômico e Geofísico da USP, e Instituto de Física e Química de São Carlos da USP, entre outros).

A qualidade dos diagramas não favoreceu, em geral, a definição de espécies nos casos de minerais de grupos como os da autunita, meta-autunita e weeksita, sendo a identificação complementada por dados ópticos e químicos. Quando necessário, foram obtidos gráficos mais precisos, com uso de monocromador e velocidades mais lentas, ou filmes em câmara de Guinier, a partir dos quais foi possível efetuar a indexação e o cálculo dos parâmetros de cela de determinados minerais. A leitura dos filmes obtidos em câmara de Guinier foi efetuada com o auxílio de densitômetro a laser LKB UltroScan XL, instalado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

A difração de raios X foi utilizada, também, para o estudo da estrutura cristalina da furcalita, descrito a seguir.

Estudo de estrutura cristalina

A partir da análise de dados da literatura, foram detectados alguns problemas na determinação da estrutura cristalina da furcalita. A obtenção de cristais de dimensões suficientes para novo estudo estrutural possibilitou a solução dos problemas observados, apresentando-se nova fórmula química para o mineral.

Selecionou-se um monocristal para medidas de intensidade no difratômetro automático CAD-4 (Enraf Nonius) do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, usando-se radiação $\text{MoK}\alpha$ e monocromador de grafita. Os parâmetros da cela unitária foram determinados pelo procedimento dos mínimos quadrados aplicado ao conjunto de ângulos de 25 reflexões intensas.

As intensidades de difração foram medidas pela técnica de varredura $\omega - 2\theta$. Duas reflexões foram monitoradas periodicamente com a finalidade de verificar se ocorriam mudanças significativas na intensidade. Os dados de intensidade foram corrigidos para Lorentz, polarização e absorção (Enraf Nonius Structure Determination Package). Os fatores de espalhamento para os átomos neutros e os coeficientes de dispersão anômala utilizados foram, respectivamente, de Cromer & Mann (1968) e Cromer & Liberman (1970). A posição do primeiro átomo de urânio foi determinada pelo método de Patterson e as dos outros dois, por mapas de Fourier diferença. Após refinamento por mínimos quadrados das coordenadas e dos fatores anisotrópicos de temperatura dos átomos de urânio, a posição dos demais átomos foi obtida por mapas de Fourier diferença. A função minimizada no refinamento foi:

$$\sum w (|F_o| - k|F_c|)^2$$

onde $w = [\sigma^2(F_o) + 0,001 F_o^2]^{-1}$ e k é o fator de escala.

As coordenadas das posições atômicas originalmente determinadas foram translacionadas, no sentido de permitir compará-las com aquelas do artigo de Piret & Declercq (1978). Foram obtidos fatores de temperatura anisotrópicos e uma seleção de ângulos, bem como de distâncias interatômicas

Valências de ligação empíricas foram calculadas usando-se parâmetros de Brown & Wu (1976) para ligações $\text{U}^{6+}-\text{O}^{2-}$ e de Brown & Altermatt (1985) para ligações $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$ e $\text{P}^{5+}-\text{O}^{2-}$.

Construiu-se uma tabela de fatores de estrutura observados e calculados. A maioria dos cálculos foi efetuada em um computador VAX 11/780. Os métodos de Patterson e de Fourier diferença, assim como o refinamento da estrutura, foram tratados com o programa SHELX-76 (Sheldrick 1976). Distâncias e ângulos de ligação foram calculados com o programa NRC-12 (Pippy & Ahmed 1968). As

projeções da estrutura foram desenhadas com o programa ORTEP (Johnson 1965), incorporado ao *Enraf-Nonius Structure Determination Package*.

Os métodos de Porai-Koshits & Aslanov (1972) e de Muetterties & Guggenberger (1974) foram utilizados para a determinação do poliedro formado ao redor de um dos átomos de cálcio.

Dados químicos

As amostras estudadas foram submetidas a análises de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS), em aparelho acoplado à microsonda eletrônica do Instituto de Geociências da USP. A preparação do material consistiu na sua fixação, na forma de fragmentos ou pó em lâmina circular de vidro com fita adesiva de dupla face e posterior metalização.

Os resultados obtidos permitiram verificar qualitativamente a presença dos elementos químicos com número atômico superior a 10. O pico mais intenso do potássio ($K\alpha$, 3,312 keV) coincide aproximadamente com o segundo pico mais intenso do urânio ($M\beta$, 3,336 keV), o que impede estimar sua proporção relativa na amostra. O segundo pico mais intenso do potássio ($K\beta$, 3,589 keV), por sua vez, confunde-se com o pico mais intenso do cálcio ($K\alpha$, 3,690 keV). Dessa forma, foi necessário, no caso do mineral weeksita, obter dados químicos quantitativos para potássio e sódio em fotômetro de chama (Micronal, modelo B-262) e para cálcio e bário em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss, ambos instalados no Laboratório de Química do Instituto de Geociências da USP.

No caso do mineral furcalita, foram efetuadas análises em cristais, utilizando-se microsonda eletrônica automatizada acoplada a analisador por energia dispersiva, instalada no Instituto de Mineralogia da Universidade de Berna, Suíça. Para correções, foi usado o programa COMIC.ED, versão de 1981.

A concentração de hidrogênio, posteriormente recalculada para H_2O , foi determinada para a furcalita de Perus, em um analisador de elementos Perkin-Elmer modelo 240B, instalado no Instituto de Química da USP,

Como complemento, foi também possível obter, no Instituto de Química da USP, um espectro de absorção de infravermelho para a furcalita.

Estudos térmicos

Finalmente, foram obtidas uma curva termo-diferencial e outra termogravimétrica para a amostra de furcalita de Perus em equipamento Rigaku,

modelo Thermoflex, instalado na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), São Paulo.

Cálculos de compatibilidade

Uma vez caracterizados química e mineralogicamente os minerais uraníferos secundários de Perus, foram efetuados cálculos usando-se a relação de Gladstone-Dale. As constantes utilizadas foram aquelas registradas por Mandarinó (1981), exceto a constante para $UO_3 = 0,134$, fornecida por Larsen (1921), e que apresenta melhor concordância para os fosfatos de uranila (Piret & Delliens 1989). Os resultados permitiram verificar a compatibilidade dos dados obtidos em comparação aos critérios estabelecidos por Mandarinó (1979).

CAPÍTULO 3

DESCRIÇÃO DOS MINERAIS URANÍFEROS DE PERUS

FOSFATOS

AUTUNITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tetragonal

Os cristais de autunita de Perus apresentam hábito tabular, conforme já ressaltou Camargo (1965), com dimensões da ordem de milímetros ou micra. Estão associados entre si, constituindo rosetas, agregados paralelos ou, ainda, agregados escamosos.

Os hábitos registrados por Camargo (1965) para a autunita de Perus são:

- a. cristais tabulares, com predominância do pinacóide basal. De acordo com a presença de outras formas, podem ser classificados como quadrados, octogonais e "circulares";
- b. cristais em barrilete, com predominância de (211);
- c. cristais prismáticos;
- d. cristais pseudo-cúbicos;
- e. cristais em almofada.

A autunita de Perus pode apresentar inclusões orientadas ou não de chernikovita, fosfuranilita, de provável óxido de manganês e possível bassetita (Camargo 1965).

A cor mais freqüente é o verde-limão, embora alguns cristais apresentem cor verde escura pela presença de inclusões pretas (provável óxido de ferro).

A autunita ocorre em fendas e diáclases, como agregados em forma de crostas, podendo, também, ser encontrada em planos de clivagem ou superfícies de fratura de feldspatos, mica, turmalina e apatita, formando vênulas no interior destes minerais. Nos feldspatos e micas, de clivagem fácil, a autunita pode se intercalar, como impregnações, entre os planos de clivagem. Nos cristais de turmalina e de apatita, a autunita preenche as fraturas, em geral perpendiculares ao eixo de maior desenvolvimento.

De acordo com Camargo (1965), a autunita está invariavelmente associada a outros minerais uraníferos: meta-autunita, chernikovita, fosfuranilita, furcalita, uranofânio-beta e opala. A autunita pura é extremamente rara, pois

apenas alguns poucos cristais absolutamente isentos de inclusões foram encontrados por Camargo (1965) em Perus. Via de regra, está total ou parcialmente transformada em meta-autunita, às vezes no mesmo cristal. A transformação em meta-autunita é pseudomórfica, não afetando o aspecto morfológico externo. A distinção entre uma e outra espécie só pode ser feita opticamente ou por difração de raios X.

Durante a presente pesquisa, autunita foi identificada nas amostras PS 25, PS 33, PS 43, PS 64, PS 180 e PS 187, sempre associada a meta-autunita e, às vezes, também a chernikovita. Na Figura 2, está representado o espectro de EDS da amostra PS 180, na qual a autunita predomina grandemente sobre meta-autunita e chernikovita.

Autunita
PS 180

Figura 2. Espectro de EDS da autunita de Perus
(amostra PS 180).

TORBERNITA - $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tetragonal

Camargo & Coutinho (1960a e b), Hasui (1963) e Gabelman (1963) notificaram a ocorrência de torbernita em Perus, cujos dados mineralógicos foram publicados por Camargo (1965).

Camargo (1965) realçou a raridade da torbernita em Perus, até hoje somente constatada em uma pequena ocorrência. Durante os trabalhos da presente pesquisa, não se constatou a presença desse mineral.

Os cristais de torbernita de Perus, em geral muito delgados, apresentam, de acordo com Camargo (1965), hábito tabular segundo (001) e as dimensões são, via de regra, 2 por 0,2 mm.

Normalmente, a torbernita se encontra associada a meta-torbernita. Esta associação, que por vezes se verifica no mesmo cristal, como pseudomorfose, foi revelada em diagramas de pó (Camargo (1965).

A torbernita de Perus apresenta, com frequência, segundo Camargo (1965), inclusões aciculares fibrorradiadas incolores não identificadas, com índice de refração de aproximadamente 1,620, e que não guardam qualquer orientação com respeito ao cristal hospedeiro. Camargo (1965) ressaltou, entretanto, que este índice de refração não difere daqueles observados para a meta-torbernita.

BASSETITA - $\text{Fe}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ monoclinico

Inclusões em autunita, com índices de refração mais elevados que os desta, e pleocroísmo verde-rosa, foram identificadas por Camargo (1965) e atribuídas a possível bassetita. Durante os trabalhos da presente tese, não foi verificada a ocorrência de bassetita nas amostras provenientes de Perus.

META-AUTUNITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tetragonal

A meta-autunita de Perus aparece em íntima associação com a autunita, muitas vezes no mesmo cristal, sob forma de pseudomorfose, sendo possível distinguir entre as duas espécies pelas propriedades ópticas e por difratometria de raios X. A meta-autunita pode exibir inclusões hieroglíficas de chernikovita, indicando a formação de fases diferentes durante o crescimento cristalino (Camargo 1965).

Meta-autunita foi agora verificada nas amostras PS 25, PS 33, PS 43, PS 64, PS 98, PS 174, PS 180, PS 187, PS 263, PS 282, PS 498, PS 501, PS 504 e PS 505, sempre em associação com autunita e/ou chernikovita. O padrão de EDS da amostra PS 282, na qual a meta-autunita predomina grandemente sobre chernikovita, é apresentado na Figura 3.

Figura 3. Espectro de EDS da meta-autunita de Perus
(amostra PS 282).

META-TORBERNITA - $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tetragonal

De acordo com Camargo (1965), a meta-torbernita ocorre, em Perus, em íntima associação com torbernita, fazendo com frequência parte do mesmo cristal, como pseudomorfose total ou parcial, ou ainda como inclusões lenticulares, acompanhando a clivagem (001).

Meta-torbernita foi agora identificada por difratometria de raios X, EDS e propriedades ópticas, constituindo alguns poucos cristais placóides, de cor verde escura e até 2 mm de largura, preenchendo superfície de fratura da amostra PS 507, constituída por feldspato, quartzo e turmalina preta. Nesta amostra, a meta-torbernita é o único mineral secundário presente.

A meta-torbernita da amostra PS 507 é uniaxial positiva, com $\omega = 1,626$ e $\epsilon = 1,627$.

O espectro de EDS da amostra PS 507 está representado na Figura 4. Devido à pequena quantidade de material disponível, não foi possível obter dados químicos quantitativos para a meta-torbernita de Perus.

O padrão de difração de raios X para a amostra PS 507 está registrado na Tabela 1. Os parâmetros de cela unitária calculados para a meta-torbernita de Perus são: $a = 6,935(1)$ e $b = 17,19(2)$.

Figura 4. Espectro de EDS da meta-torbernita de Perus
(amostra PS 507).

Tabela 1. Padrão de difratometria de raios X da meta-torbernita de Perus (amostra PS 507)

$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0	$d_{calc.}$ (Å)	h	k	l
8,614	15	8,594	0	0	2
6,393	10	6,431	1	0	1
5,387	30	5,397	1	0	2
4,892	45	4,904	1	1	0
4,259	30	4,297	0	0	4
3,657	25	3,653	1	0	4
3,463	45	3,468	2	0	0
3,213	100	3,216	2	0	2
3,052	10	3,052	2	1	1
2,917	75	2,917	2	1	2
2,656	< 5	2,648	1	0	6
2,517	10	2,515	2	1	4
2,452	15	2,452	2	2	0
2,359	35	2,358	2	2	2
2,271	< 5	2,291	3	0	1
2,233	15	2,232	3	0	2
2,193	50	2,193	3	1	0
2,126	50	2,125	3	1	2
2,039	10	2,036	3	0	4
1,973	5	1,968	1	1	8
1,878	30	1,877	3	2	2
1,811	< 5	1,826	2	0	8
		1,766	2	1	8
1,758	15	1,756	3	2	4
		1,734	4	0	0
1,735	70	1,719	0	0	10
1,701	5	1,700	4	0	2
1,652	10	1,651	4	1	2
1,636	60	1,627	3	3	1
1,607	5	1,608	4	0	4
1,568	10	1,566	4	1	4
1,552	70	1,551	4	2	0

continua

Tabela 1. Padrão de difratometria de raios X da meta-torbernita
de Perus (amostra PS 507)
(continuação)

$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{calc.}$ (Å)	h	k	l
1,528	10	1,535	3	1	8
		1,524	1	0	11
1,371	25	1,379	3	0	10
1,361	30	1,369	4	3	2
1,344	5	1,343	5	1	2
1,322	5	1,324	2	0	12
1,303	5	1,300	2	1	12
1,275	5	1,274	5	2	2
1,236	10	1,234	5	2	4
1,213	10	1,221	4	0	10
		1,209	1	0	14
1,179	10	1,175	5	2	6

CHERNIKOVITA - $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tetragonal

O nome "hidrogênio autunita" foi proposto para um produto sintético estudado por vários autores, entre os quais Lienau (1898), Frondel (1950) e Ross (1955). Uma substância de ocorrência natural na União Soviética, com propriedades análogas ao produto sintético, foi identificada por Chernikov (1958). Camargo (1965) descreveu a segunda ocorrência mundial de "hidrogênio autunita" em Perus, enquanto uma terceira ocorrência foi registrada por Kashirtseva & Valuyeva (1979), desta vez novamente na União Soviética.

A Comissão de Novos Minerais e Nomes de Minerais da Associação Mineralógica Internacional (CNMMN - IMA) nunca se pronunciou a respeito do nome "hidrogênio autunita" e este nome não consta do *Glossary of Mineral Species* (Fleischer 1987). A seguir, é apresentada a descrição formal completa desse mineral, com o novo nome proposto, chernikovita, em homenagem a A. A. Chernikov, que foi o primeiro a descrever a espécie. Tanto a descrição formal do mineral, quanto seu novo nome, foram aprovados pela CNMMN - IMA, recomendando-se o abandono do nome "hidrogênio autunita" (Atencio 1985 e 1988). O nome chernikovita já vem sendo empregado na literatura mineralógica (Vochten 1990).

Ocorrência

A chernikovita de Perus ocorre como inclusões em autunita e meta-autunita, que preenchem cavidades do turmalina granito, localmente pegmatítico. O material soviético estudado por Kashirtseva & Valuyeva (1979) ocorre em fissuras de quartzo sienito e ao redor de madeira fóssil contida em conglomerados, associada a autunita, meta-autunita e sódio-autunita. Tanto Chernikov (1958), quanto Kashirtseva & Valuyeva (1979), não forneceram a indicação da localidade exata das ocorrências soviéticas.

Durante esta pesquisa, chernikovita foi identificada por difratometria de raios X nas amostras PS 25, PS 43, PS 98, PS 174, PS 180, PS 187, PS 263, PS 269, PS 282, PS 498, PS 504 e PS 505, nas quais está presente sempre em associação com autunita e/ou meta-autunita. A chernikovita predomina sobre estas somente na amostra PS 269, na qual constitui material muito fino, de cor amarela esverdeada, tapetando superfície de fratura de rocha com quartzo, feldspato e turmalina. Apenas meta-autunita acompanha, em proporção muito pequena, a chernikovita nesta amostra.

Hábito e propriedades físicas

Camargo (1965) descreveu os principais hábitos da chernikovita de Perus, a qual ocorre como inclusões orientadas, fornecendo aspecto nitidamente zonado, em autunita e meta-autunita (Figura 5a). É comum as inclusões desenvolverem formas de bastonetes em orientação paralela ao hospedeiro, exibindo, no conjunto, aspecto hieroglífico (Figura 5b). Existem também pequenas placas com contornos irregulares ou geométricos, cujo tamanho não excede 10 μm (Figura 5c). Inclusões de chernikovita são observadas em crescimento paralelo ao plano (001) de clivagem da autunita (Figura 5d).

Figura 5. (a) Distribuição zonada de inclusões orientadas de chernikovita em autunita. (b) Inclusões hieroglíficas de chernikovita em autunita. (c) Placa idiomórfica de chernikovita em autunita. (d) Inclusões de chernikovita orientadas paralelamente ao plano (001) de clivagem da autunita. (Camargo 1965).

A chernikovita soviética descrita por Chernikov (1958) forma placas micáceas finas e transparentes, alongadas segundo [001], com clivagem perfeita {001} e imperfeita {100}. Apresenta cor amarela-pálida, com brilho vítreo e intensa fluorescência verde-amarelada sob luz ultravioleta. O análogo sintético descrito por Ross (1955) consiste de placas microscópicas de contorno quadrado ou octogonal. A densidade calculada para a fórmula ideal é $3,264 \text{ g/cm}^3$ para o material sintético de Ross (1955), $3,258 \text{ g/cm}^3$ para a chernikovita soviética de Chernikov (1958), e $3,264 \text{ g/cm}^3$ para a chernikovita de Perus, estudada por Camargo (1965).

Propriedades ópticas

A chernikovita é uniaxial negativa. O material de Perus estudado por Camargo (1965) tem cor verde-limão e é ligeiramente pleocróico. As placas maiores podem ser anormalmente biaxiais, com $2V \approx 5$ a 10° .

A chernikovita presente na amostra PS 262 apresenta-se, ao microscópio petrográfico, como cristais placóides de cor amarela-clara, uniaxiais negativos. O mineral tem aspecto turvo ao microscópio.

Na Tabela 2, são apresentados os índices de refração registrados para a chernikovita e seu análogo sintético.

Tabela 2. Índices de refração para a chernikovita.

	1	2	3	4
$\epsilon = X$	1,568(1)	1,569	1,570	1,567(2)
$\omega = Y$	1,579(1)	1,583	1,580	1,582(2)

1. Produto sintético (Ross 1955).
2. União Soviética (Chernikov 1958).
3. Perus, São Paulo, Brasil (Camargo 1965).
4. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 262)

A chernikovita de Perus pode ser facilmente reconhecida pelos seus índices de refração, que são inferiores aos dos hospedeiros autunita e meta-autunita (Camargo 1965).

Dados químicos

Na Tabela 3, acham-se, a título de comparação, os valores calculados para a fórmula ideal $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e aqueles obtidos para o análogo sintético da chernikovita, estudado por Ross (1955).

Tabela 3. Dados químicos para a chernikovita (% em peso).

	1	2
UO_3	65,29	65,08
P_2O_5	16,20	16,03
H_2O	18,51	19,33
Total	100,00	100,44

1. Calculado para a fórmula ideal, $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Produto sintético (Ross 1955).

Da água de hidratação total, 9,28% em peso são perdidos a 110°C (Ross 1955). Análises espectrográficas da amostra soviética (Chernikov 1958) resultaram em U e P como elementos principais e traços de outros elementos considerados como impurezas. Dados de espectrografia de infravermelho para autunita de Perus com inclusões de meta-autunita e chernikovita indicaram a presença de ions fosfato e uranila e de água. Nenhum pico de impurezas foi detectado (Camargo 1965).

Na Figura 6, acha-se representado o padrão de EDS obtido para a amostra PS 269 de chernikovita de Perus. Potássio pode substituir isomorficamente H_3O . Devido à exigüidade de material disponível, não foi possível obter dados quantitativos para a amostra PS 269.

Figura 6. Espectro de EDS da chernikovita de Perus
(amostra PS 269).

Cristalografia

Os dados de difração de raios X para a chernikovita (Tabela 4) podem ser indexados em cela unitária tetragonal, provavelmente pertencente ao grupo espacial $P4/nmm$. O conteúdo atômico da cela é $(H_3O)_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$, com $Z = 1$. Os parâmetros de cela unitária, refinados pelo método dos mínimos quadrados (Tabela 5), podem, entretanto, representar uma pseudo-cela. Por analogia com os minerais do grupo da meta-autunita estudados por Ross & Evans (1964), a dimensão c pode ser duplicada e o grupo espacial seria, então, $P4/ncc$. Por outro lado, se as relações da cela da chernikovita forem as mesmas da meta-autunita-(I) (Ross 1963), a verdadeira cela será gerada pela rotação da pseudo-cela de 45° ao redor do eixo c e o grupo espacial seria $P4_22_2$.

Os padrões de difração de raios X da chernikovita exibem, devido a sua fácil clivagem segundo (001), uma reflexão (001) muito forte, localizada entre o pico (002) da autunita e o pico (001) da meta-autunita. Quando os três minerais ocorrem associados, a identificação das fases é muito fácil (Camargo 1965). O pico de $9\text{\AA}$, freqüentemente mencionado na literatura para a autunita, pode corresponder, na realidade, a chernikovita em mistura, conforme foi claramente descrito por Camargo (1965) no caso de amostras de Perus.

Tabela 4. Dados de difração de raios X para a chernikovita

1		2		3		4			
$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d(\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{obs.}}(\text{\AA})$	I/I_0	$d_{\text{calc.}}(\text{\AA})$	$h k l^*$
9,032	100	8,89	40	9,00	100	9,073	90	8,938	001
5,556	50	5,51	90	5,59	60	5,507	40	5,506	101
4,971	40	4,99	100	4,96	60	4,929	45	4,942	110
4,542	5			4,51	5	4,418	15	4,469	002
4,360	30	4,29	50	4,34	50	4,291	65	4,325	111
3,799	90	3,82	80	3,78	90	3,776	20	3,765	102
3,511	70	3,54	100	3,50	70	3,487	75	3,495	200
3,270	80	3,26	100	3,27	80	3,255	100	3,255	201
2,964	60	2,96	60	2,96	50	2,951	60	2,951	211
								2,741	103
2,765	70	2,77	40	2,77	70	2,806	5		
								2,753	202
2,57	30	2,57	40	2,58	10	2,595	5	2,561	212
						2,543	15	2,552	113
2,488	30	2,49	50	2,49	30	2,469	10	2,471	220
2,397	40	2,40	60	2,40	30	2,382	100	2,382	221
2,267	20	2,27	60	2,26	30	2,227	25	2,234	004
2,216	30			2,22	30	2,210	25	2,210	310
								2,163	222
2,163	50	2,16	70	2,17	30	2,145	40	2,157	213
								2,146	311
						2,130	25	2,128	104
2,075	40	2,09	70	2,08	30	2,070	15	2,066	302
		2,01	50			2,035	5	2,036	114
						1,973	10	1,981	312
								1,894	321
1,902	20	1,906	40	1,900	20	1,886	10		
								1,883	204
1,844	30	1,850	40	1,847	10	1,842	5	1,835	303
						1,812	5	1,818	214
1,789	30	1,795	50	1,786	20	1,785	10	1,775	313

continua

Tabela 4. Dados de difração de raios X para a chernikovita.
(continuação)

1		2		3		4			
d(Å)	I/I _o	d(Å)	I/I _o	d(Å)	I/I _o	d _{obs.} (Å)	I/I _o	d _{calc.} (Å)	h k l *
1,755	20	1,749	20	1,753	20	1,748	15	1,747	400
						1,742	20	1,732	105
1,722	20	1,727	20	1,722	20	1,715	15	1,715	401
1,697	30	1,680	20	1,699	20	1,666	10	1,681	115
						1,648	5	1,647	330
1,633	30	1,642	30	1,630	20				
						1,621	10	1,620	331
1,61-		1,618	30						
1,57	30	1,570	50	1,590	30	1,586	10	1,585	412
						1,564	20	1,563	420
1,546	10	1,550	20	1,543	20	1,540	15	1,540	421
1,477	10	1,473	10	1,478	5				106, 324, 413, 422
1,439	10			1,441	10				116
1,401	20	1,401	10	1,401	15				315
1,383	10	1,381	40	1,385	10				206, 404, 431, 501
1,359	10			1,360	10				216, 414, 511
1,338	5	1,335	10	1,339	10				334, 432, 502
1,288	5			1,288	5				226, 424, 521
1,270	10	1,271	10	1,270	10				107, 306, 433, 503
1,249	20	1,245	10	1,248	10				117, 316, 513, 522
1,221	5	1,221	20	1,223	5				335
		1,201	10						530
1,194	30	1,192	20	1,193	20				217, 326, 434, 442, 504, 523, 531
		1,172	50						
		1,109	20						

continua

Tabela 4. Dados de difração de raios X para a chernikovita.
(continuação)

1		2		3		4			
$d(\text{\AA})$	I/I_o	$d(\text{\AA})$	I/I_o	$d(\text{\AA})$	I/I_o	$d_{obs.}(\text{\AA})$	I/I_o	$d_{calc.}(\text{\AA})$	$h k l^*$
		1,097	20						
		1,064	20						
		1,021	10						
		1,006	10						

* para cela com grupo espacial $P4/nmm$.

1. Produto sintético (Ross 1955, PDF 8-296).
2. União Soviética (Chernikov 1958).
3. Perus, São Paulo, Brasil (Camargo 1965).
4. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 269).

Tabela 5. Parâmetros de cela unitária da chernikovita.

	1	2	3	4
$a(\text{\AA})$	7,020(5)	7,030(6)	7,016(3)	6,989(1)
$c(\text{\AA})$	9,043(5)	9,034(8)	9,055(4)	8,938(2)
$V(\text{\AA}^3)$	445,6	446,5	445,7	436,6
$c:a$	1,288	1,285	1,291	1,279

1. Produto sintético (Ross 1955, PDF 8-296).
2. União Soviética (calculado a partir dos dados de Chernikov 1958).
3. Perus, São Paulo, Brasil (calculado a partir dos dados de Camargo 1965).
4. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 269).

Cálculos de compatibilidade usando-se as relações de Gladstone-Dale foram efetuados para a fórmula ideal, a densidade calculada, os índices de refração medidos e as constantes registradas por Mandarino (1981), exceto a constante para $UO_3 = 0,134$, fornecida por Larsen (1921), e que apresenta melhor concordância para os fosfatos de uranila (Piret & Delliens 1989).

Os resultados obtidos foram: $K_P = 0,176$ para o material sintético, $K_P = 0,177$ para a chernikovita de Perus e também para a soviética de Chernikov (1958), e $K_C = 0,179$ para os três materiais. Como consequência, $1 - (K_P/K_C) = 0,0168$ para o material sintético, e $0,0112$ para a chernikovita de Perus e para a da União Soviética estudada por Chernikov (1958), indicando, segundo os critérios estabelecidos por Mandarino (1979), compatibilidade superior em todos os casos.

Nomenclatura e relação com outras espécies

O nome chernikovita foi escolhido em homenagem ao Dr. A. A. Chernikov, do Instituto de Mineralogia, Geoquímica e Cristalografia de Elementos Raros de Moscou, União Soviética, que primeiramente descreveu o mineral (Chernikov 1958).

O nome "hidrogênio autunita" deve ser abandonado por várias razões:

(1) O mineral contém, na realidade, o íon oxônio (H_3O^+).

(2) O termo "autunita" é reservado para aplicação a minerais com 10 a 12 moléculas de água, enquanto o grau de hidratação da chernikovita é o mesmo observado para minerais do grupo da meta-autunita. O nome "hidrogênio autunita" contraria esse uso.

(3) O nome "hidrogênio autunita" tem sido utilizado também para outros compostos naturais (Belova 1975) e artificiais (Harris & Scott 1949, Weiss *et al.* 1957, Moroz *et al.* 1973). Estas substâncias incompletamente estudadas apresentam diferentes propriedades, incluindo-se índices de refração, densidade e dimensão c de suas celas unitárias. Tais compostos podem ser, na realidade, polimorfos da chernikovita (Moroz *et al.* 1973); alternativamente, podem representar compostos com diferente grau de hidratação (conforme sugerido por Chernikov 1958) ou fases em que os dois íons H_3O^+ são substituídos por um UO_2^{2+} , como pode ser o caso entre trögerita e "hidrogênio uranospinita" (Shchipanova *et al.* 1971).

Uma amostra do material-tipo (estudado por Chernikov 1958) está depositada no Museu de Mineralogia A. E. Fersman da Academia de Ciência da União Soviética, em Moscou (Chernikov, comunicação pessoal).

A chernikovita apresenta padrão de difração de raios X similar àqueles dos minerais meta-ankoleíta $[K_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O]$, uramphita $[(NH_4)_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ e abernathyíta $[K_2(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O]$ e dos produtos sintéticos $(NH_4)_2(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e $K(H_3O)(UO_2)_2(AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$, estudados por Mrose (1953) e Ross & Evans (1964). Estes compostos são, provavelmente, iso-estruturais com a chernikovita. Um mineral sem nome, citado como "análogo de fósforo da trögerita", e ao qual atribuiu-se a fórmula $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, foi registrado por Belova et al. (1963). O padrão de difração de raios X, representado na ficha PDF 26-887, é, aparentemente, resultante de uma mistura entre duas fases, uma das quais apresenta picos indexados, enquanto a outra apresenta picos que ainda não o foram. O material cujos picos foram indexados é, possivelmente, o análogo natural do composto sintético $(UO_2)_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, citado por Belova et al. 1963), e o outro corresponde, provavelmente à chernikovita.

META-URANOCIRCITA I- $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ tetragonal

Os termos meta-uranocircita I e meta-uranocircita II, introduzidos por Walenta (1963), representam duas estruturas distintas. A meta-uranocircita I, de fórmula $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, é tetragonal, com grupo espacial $P4_2/n$ (Walenta 1963), enquanto a meta-uranocircita II apresenta fórmula $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e pertence ao sistema monoclinico, segundo estudos de Moroz (1971), Khosrawan-Sazedj (1981 e 1982) e Zolensky & Smith (1983).

Durante esta pesquisa, verificou-se a presença de meta-uranocircita I em Perus, antes não mencionada por nenhum autor. Este mineral foi identificado por difratometria de raios X, EDS e propriedades ópticas nas amostras PS 62, PS 385 e PS 499, nas quais é o único mineral secundário.

Na amostra PS 62, a meta-uranocircita I ocorre na forma de material verde claro muito fino, aparentemente preenchendo cavidades de 1 a 5 mm e contornos arredondados, deixadas por cristais dissolvidos, em rocha composta por feldspato caulinizado, quartzo e turmalina preta. Ao microscópio petrográfico, observa-se de boa a ótima clivagem basal, mas com desenvolvimento morfológico mais expressivo, em alguns cristais, perpendicular à mesma clivagem. Apresenta, portanto, tendência prismática, e não placóide basal (Figura 7).

Figura 7. Hábito prismático da meta-uranocircita I de Perus, observado ao microscópio petrográfico (amostra PS 62).

É biaxial negativa, com a bissetriz aguda aproximadamente perpendicular à clivagem, $2V_x$ entre 20 e 30°, $\alpha = 1,638$ a 1,640, $\beta \approx \gamma = 1,640$ a 1,642. A cor ao microscópio petrográfico é, também, verde clara, com pleocroísmo inexistente a muito fraco. Apresenta cores de interferência levemente anômalas. Na Figura 8 está representado o padrão de EDS para a amostra PS 62, que é praticamente igual aos obtidos para as amostras descritas a seguir.

Figura 8. Espectro de EDS da meta-uranocircita I de Perus
(amostra PS 62).

Na amostra PS 385, a meta-uranocircita I está presente na forma de material pulverulento ou formando raros cristais placóides de, no máximo, 1 mm de largura e cor verde clara, preenchendo fraturas de rocha com quartzo, feldspato caulinizado e turmalina, tendo granada avermelhada como acessório. Ao microscópio, a meta-uranocircita I é biaxial negativa, com $\alpha = 1,615$ (calculado por determinação de atrasos), $\beta = 1,617$ e $\gamma = 1,618$, $\alpha \perp (001)$, $2V_x = 0$ a 30° , dispersão $r > v$. Apresenta geminação de contato a 45° das faces prismáticas, freqüentemente gerando setores como os representados na Figura 9, com γ (Z) paralelo à linha de borda do tablete pseudo-tetragonal, e β (Y) perpendicular a esta linha, como acontece com a meta-autunita.

Figura 9. Desenho esquemático de cristal de meta-uranocircita I de Perus (amostra PS 385).

Na amostra PS 499, observam-se cristais placóides de meta-uranocircita I de largura média de 1 mm e cor verde clara, preenchendo plano de fratura de rocha composta por quartzo, feldspato e turmalina. Apresenta α entre 1,610 e 1,611, e $\gamma = 1,623$. É uniaxial negativa a biaxial negativa, com $2V_x$ entre 0 e 30° , variável por setores (zonas ou placas geminadas).

A meta-uranocircita I de Perus apresenta fluorescência intensa de cor verde sob radiação ultravioleta de ondas curtas (254 nm) e longas (366 nm).

Na Tabela 6, acham-se representados os resultados de difratometria de raios X obtidos para a amostra PS 499, que são semelhantes aos das amostras PS 62 e PS 385. Os parâmetros da cela unitária da meta-uranocircita I são apresentados na Tabela 7.

Tabela 6. Padrão de difratometria de raios X da meta-uranocircita I
de Perus (amostra PS 499)

$d_{obs.}$ (Å)	I/I_0	$d_{calc.}$ (Å)	h	k	l
8,803	70	8,806	0	0	2
6,468	35	6,471	1	0	1
5,453	70	5,460	1	0	2
4,918	65	4,920	1	1	0
4,726	25	4,739	1	1	1
4,392	15	4,403	0	0	4
4,287	70	4,295	1	1	2
3,717	65	3,721	1	0	4
3,474	90	3,479	2	0	0
3,411	45	3,413	2	0	1
3,234	100	3,236	2	0	2
2,990	5	2,993	2	0	3
		2,935	0	0	6
2,934	65				
		2,934	2	1	2
2,746	15	2,749	2	1	3
2,703	15	2,705	1	0	6
2,540	10	2,541	2	1	4
2,457	10	2,460	2	2	0
2,430	25	2,436	2	2	1
		2,369	2	2	2
2,371	35				
		2,366	1	0	7
2,298	5	2,300	3	0	1
		2,243	3	0	2
2,241	10				
		2,240	1	1	7
2,199	50	2,201	0	0	8
2,182	45	2,183	3	1	1
2,133	60	2,135	2	1	6
2,052	10	2,052	3	0	4
2,026	10	2,009	1	1	8

continua

Tabela 6. Padrão de difratometria de raios X da meta-uranocircita I
de Perus (amostra PS 499)
(continuação)

$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{calc.}$ (Å)	h	k	l
1,939	5	1,937	3	0	5
		1,885	2	2	6
1,886	10	1,884	1	0	9
1,834	20	1,833	3	2	3
1,798	5	1,797	2	1	8
1,762	5	1,761	0	0	10
1,732	30	1,731	4	0	1
1,705	5	1,706	2	0	9
1,659	10	1,658	1	1	10
		1,618	4	0	4
1,615	10	1,613	3	2	6
1,593	5	1,597	3	0	8
1,579	5	1,571	2	0	10
1,548	30	1,550	4	2	1
1,533	15	1,531	2	2	9
1,460	10	1,463	4	1	6
1,362	10	1,375	3	1	10
		1,354	4	3	3
1,361	10	1,352	2	0	12
		1,342	2	2	11
1,340	5	1,339	4	1	8
		1,330	1	0	13
1,327	5	1,327	2	1	12

Tabela 7. Parâmetros da cela unitária da meta-uranocircita 1.

	1	2	3
a (Å)	6,94	6,9526(5)	6,958(1)
c (Å)	17,65	17,6342(9)	17,61(2)

1. Menzenschwand, Alemanha (Walenta 1963)
2. Streuberg, Bergen, Vogtland, Alemanha Ocidental (PDF 36-407)
3. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 499).

META-TYUYAMUNITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico

Gabelman (1963) citou a ocorrência de meta-tyuyamunita em Perus. Entretanto, como não existem pormenores sobre a determinação do mineral (constantes ópticas, diagramas de pó ou análises químicas), é provável que a meta-tyuyamunita, de cor amarela, tenha sido confundida macroscopicamente com fosfuranilita ou uranofânio-beta, minerais relativamente comuns em Perus (Camargo 1965). Nenhum mineral contendo vanádio foi encontrado durante a presente pesquisa.

FOSFURANILITA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico

A fosfuranilita de Perus ocorre, segundo Camargo (1965), em íntima associação com autunita, na qual se apresenta sob a forma de inclusões orientadas ou não. Aparentemente, a fosfuranilita é produto de alteração da autunita. A fosfuranilita, de cor amarelo-canário, distingue-se macroscopicamente da autunita, verde limão. Os agregados de fosfuranilita são, em geral, muito finos, sendo seus cristais somente identificados ao microscópio. Convém, entretanto, salientar que, pela cor, a fosfuranilita pode ser confundida com uranofânio-beta ou uranofânio-alfa, sendo distinguida destes por difração de raios X. Inclusões de fosfuranilita foram também registradas em meta-autunita por Camargo (1965).

Durante os trabalhos desta tese não se localizou fosfuranilita. Algumas considerações a respeito das semelhanças entre fosfuranilita e furcalita são efetuadas no item relativo à furcalita.

FURCALITA - $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico

Camargo (1965) descreveu e registrou dados morfológicos, ópticos e de difração de raios X de um mineral similar à fosfuranilita, que ocorria como preenchimento de fratura em xisto encaixante do turmalina granito, localmente pegmatítico, de Perus. A pequena quantidade de material disponível, no entanto, impediu a realização de análises químicas quantitativas. Mesmo assim, aquele autor concluiu que se tratava de uma nova espécie e a denominou "mineral X". Fleischer (1974) e Fleischer *et al.* (1984) referiram-se ao "mineral X" de Perus como "unnamed uranyl phosphate".

Lencastre e Vairinho (1970) registraram a presença de um mineral associado a saleeita, em superfícies de fraturas, fissuras e planos de xistosidade de rocha xistosa, na localidade de Nisa, Alto Alentejo, Portugal, ao qual atribuíram informalmente os nomes "nisaíta", "nisita", e "mineral N", verificando semelhança com o "mineral X" de Perus. A identidade entre "nisaíta" e furcalita foi demonstrada por Braithwaite *et al.* (1989).

Deliens & Piret (1978) descreveram formalmente um mineral supostamente novo, que denominaram furcalita, associado a hematita especular, em geodo de quartzo no interior de rocha granítica, na localidade de Bergen an der Trieb, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental.

Outras ocorrências de furcalita foram descritas:

- em Streuberg, próximo a Bergen an der Trieb (PDF 30-285);
- com heterogenita, na superfície de bloco de rocha cloritosa, em Shinkolobwe, Shaba, Zaire (Deliens & Comblain 1978);
- associada com meta-autunita, constituindo película fina em diatomito, em Kern County, Califórnia, Estados Unidos (Crook 1980, Pemberton 1983, Braithwaite *et al.* 1989). O termo "bowerita" foi utilizado para a amostra de furcalita estudada por Crook (1980);
- junto de fosfuranilita, preenchendo fraturas de quartzito, em Riverside County, Califórnia, Estados Unidos (Chew 1982);
- no sudoeste da Inglaterra (Braithwaite *et al.* 1989), com autunita, em granito da pedreira de Merrivale, Dartmoor.

A comparação entre os dados já publicados para o "mineral X" de Perus e para a furcalita sugere a identidade entre estes dois minerais. A coleta de nova amostra do "mineral X", agora em superfície de fratura do pegmatito, permitiu estudos suplementares para comprovar este fato. Perus é, na realidade, a primeira ocorrência descrita de furcalita e seus cristais são os mais bem formados entre todos os da espécie. Novos dados são apresentados a

seguir para melhor definir as propriedades do mineral, incluindo, ao mesmo tempo, uma fórmula química que revela maior concordância com novas interpretações estruturais.

A estrutura cristalina da furcalita foi previamente estudada por Piret & Declercq (1978), sendo a fórmula obtida $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, com índice residual final R de 12%, pouco favorável. Esse estudo, entretanto, apresenta algumas incorreções, que serão tratadas a seguir. Considerações sobre valências de ligação derivadas de distâncias de ligação determinadas por Piret & Declercq (1978) sugerem claramente que:

- (i) O(14) e O(17) são O^{2-} isolados e não constituintes de grupos OH^- ;
- (ii) O(24) a O(29) são todos pertencentes a grupos H_2O ;
- (iii) deveria existir um átomo adicional de oxigênio ligado a Ca(5).

Para solucionar estes problemas, novo estudo de estrutura cristalina da furcalita foi levado a efeito a partir de um cristal proveniente da ocorrência de Perus. Alguns dos resultados preliminares deste estudo foram incluídos nos trabalhos de Atencio *et al.* (1989 e 1990b), Silva (1990), Silva *et al.* (1990) e Atencio *et al.* (1991b).

Hábito e propriedades físicas

Apenas uma amostra de mão contendo o mineral foi coletada (PS 2), na pedreira da Mineração Botuquara Ltda., e serviu de base para o presente estudo. Nesta amostra, nenhum outro mineral uranífero associa-se diretamente com a furcalita.

A furcalita de Perus forma agregados de cristais euedrais radiados, tabulares segundo [010] e alongados segundo [001] (Figuras 10 e 11).

Figura 10. Agregado de cristais radiados de furcalita de Perus
(amostra PS 2).

Figura 11. Cristal de furcalita de Perus
(amostra PS 2).

Estudos morfológicos desenvolvidos por Camargo (1965) mostraram a presença de pinacóides $\{010\}$ e $\{100\}$, prisma rômboico $\{110\}$ e bipirâmide rômbrica $\{111\}$, que são mostrados, com algumas modificações, na Figura 12.

Figura 12. Hábito da furcalita de Perus (modificado de Camargo 1965). O hábito mais freqüente é a, sendo b o mais raro. As faces $\{010\}$ e $\{100\}$ foram trocadas entre si para concordarem com a orientação proposta por Deliens & Piret (1978).

Os cristais agora coletados atingem até 5 mm de comprimento, o que permitiu efetuar estudos mais detalhados, inclusive de estrutura cristalina. Aqueles primeiramente descritos por Camargo (1965) e todos os demais citados na literatura não ultrapassam 1 mm.

A furcalita tem cor amarela viva. Seus cristais são transparentes e apresentam brilho vítreo, gradando a adamantino nos cristais maiores e a sedoso nos agregados finos. A cor do traço é amarela clara. Os cristais aqui estudados não fluorescem sob radiação ultravioleta de ondas curtas (254 nm) ou longas (366 nm). Camargo (1965), no entanto, verificou fluorescência verde pálida, de fraca intensidade, apenas sob radiação ultravioleta de ondas curtas. A furcalita apresenta boa clivagem em {001} e {100} e clivagem perfeita em {010}. É quebradiça e possui fratura conchoidal.

Medidas de dureza foram efetuadas com microdurímetro Vickers. Dois testes de indentação (peso de 5 p, tempo de indentação de 13 s) forneceram valores de 86 e 95 (média: 90,5) kg/mm². Com base na equação $\log \text{Mohs} = [(\log \text{VHN}) - 1] / 2,5$ (Young & Millman 1964), a dureza de Mohs calculada é 2,4. Deliens & Piret (1978) estimaram a dureza de Mohs em torno de 3.

A determinação da densidade foi efetuada com cristais, usando-se solução de Clérici diluída em água destilada. A média resultante de quatro determinações é 4,22(4) g/cm³, sendo a densidade calculada 4,22 g/cm³.

Propriedades ópticas

Os dados ópticos foram determinados sob luz branca. A furcalita é biaxial negativa, apresenta dispersão $r > v$, média; orientação $X = b$, $Y = a$ e $Z = c$; absorção $X < Y < Z$; e alongação positiva. Outras propriedades ópticas são apresentadas na Tabela 8 e o esquema óptico na Figura 13.

Tabela 8. Propriedades ópticas da furcalita

	1	2	3	4	5	6
α	1,690(calc.)	1,670(5)	1,690(2)	1,670	1,680	1,677(2)
β	1,730(1)	1,720(5)	1,730(2)	1,725	1,732	1,732(2)
γ	1,749(1)	1,770(5)	1,750(2)	1,775	1,775	1,766(2)
Birref.	0,059	0,100	0,060	0,105	0,095	0,089
$2V_x$ med.	68°	84°	70°	82(2)°	80°	75°
$2V_x$ calc.	-	90°	69°	84,4°	84(3)°	74°
X	incolor	amarelo claro	incolor a amarelo claro	amarelo claro	incolor	amarelo claro
Pleoc. Y	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo claro	amarelo	amarelo
Z	amarelo vivo	amarelo escuro	amarelo	amarelo escuro	amarelo ouro	amarelo ouro

1. Bergen an der Trieb, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental (Deliens & Piret 1978).
2. Nisa, Alto Alentejo, Portugal (Lencastre & Vairinho 1970).
3. Shale Hills, Kern County, Califórnia, Estados Unidos (Crook 1980); X e Y trocados entre si.
4. Pedreira de Merrivale, Dartmoor, sudoeste da Inglaterra (Braithwaite *et al.* 1989).
5. Perus, São Paulo, Brasil (Camargo 1965).
6. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 2).

Figura 13. Esquema óptico da furcalita (amostra PS 2).

Dados químicos

Foram efetuadas 19 análises em dois cristais de furcalita, utilizando-se microsonda eletrônica automatizada conectada a um analisador por energia dispersiva, instalada no Instituto de Mineralogia da Universidade de Berna, Suíça. As condições operacionais foram: voltagem 15 kV e corrente de amostra 3 nA. Para correções, foi usado o programa COMIC.ED, versão de 1981. Utilizaram-se os seguintes padrões: urânio metálico para U, wollastonita para Ca e Si, apatita para P, adulária para K e pirrotita para S. Para evitar oxidação, o padrão de urânio metálico foi polido e metalizado imediatamente antes da análise. Os resultados analíticos (Tabela 9) mostram composição química bastante homogênea.

Tabela 9. Análises por microsonda eletrônica da furcalita de Perus
(amostra PS 2)
(% em peso)

ponto	K ₂ O	CaO	UO ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃
1	0,19	9,10	71,73	11,78	0,39	0,00
2	0,22	9,34	69,21	11,41	0,33	0,00
3	0,20	9,10	69,79	11,53	0,21	0,00
4	0,23	9,65	70,95	10,97	0,28	0,00
5	0,20	9,46	69,78	11,63	0,13	0,00
6	0,20	9,36	68,56	11,51	0,22	0,00
7	0,19	9,44	70,25	11,40	0,25	0,00
8	0,18	8,73	69,19	12,05	0,23	0,00
9	0,18	9,52	69,99	11,10	0,18	0,00
10	0,24	9,18	70,08	11,43	0,19	0,00
11	0,19	9,16	70,26	11,44	0,17	0,00
12	0,19	9,61	69,77	11,46	0,27	0,00
13	0,19	9,53	70,42	11,69	0,21	0,04
14	0,20	9,49	70,93	11,50	0,27	0,00
15	0,16	9,65	69,20	11,47	0,18	0,00
16	0,23	9,06	70,18	11,70	0,28	0,00
17	0,18	9,87	68,81	11,15	0,25	0,00
18	0,18	9,66	69,86	11,70	0,22	0,00
19	0,21	9,71	68,85	11,92	0,18	0,00

Nenhum outro elemento químico com número atômico superior a 10 foi detectado por varredura. A Figura 14 apresenta o espectro de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDS) para a furcalita de Perus.

Furcalita
PS 2

Figura 14. Espectro de EDS da furcalita de Perus
(amostra PS 2).

Uma porção separada da amostra foi utilizada para determinar, em um analisador de elementos Perkin-Elmer modelo 240B, a concentração de hidrogênio, posteriormente recalculada para H_2O . Na Tabela 10, a média dos resultados das análises químicas para a furcalita de Perus (com a variação entre parênteses) é comparada com aquelas de outras ocorrências.

Tabela 10. Dados químicos para a furcalita
(% em peso)

	1	2	3	4
CaO	9,06	8,3	8,7	9,40 (8,73- 9,87)
K_2O	-	-	-	0,20 (0,16- 0,24)
UO_3	69,30	70,9	72,0	69,88 (68,56-71,73)
P_2O_5	11,46	11,5	9,4	11,52 (10,97-12,05)
As_2O_5	-	-	1,4	-
SiO_2	-	-	-	0,23 (0,13 - 0,39)
H_2O	10,18	(9,3)	8,5(5)	11,62
Total	100,00	(100,0)	100,0	102,85

1. Fórmula ideal, $Ca_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$.
2. Bergen an der Trieb, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental (Deliens & Piret 1978).
3. Pedreira de Merrivale, Dartmoor, sudoeste da Inglaterra (Braithwaite et al. 1989).
4. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 2, média das 19 análises da Tabela 9).

A fórmula empírica da furcalita, calculada com base nos novos resultados químicos e de estrutura cristalina (23 átomos de oxigênio), é:

Dados termais foram obtidos para a furcalita de Perus a partir de 39,5 mg, em aparelho Rigaku, modelo Thermoflex, instalado na Associação Brasileira de Cimento Portland. As condições operacionais foram: taxa de aquecimento, 10°C/min; sensibilidade DTA, 50 µV; sensibilidade TGA, 20 mg, escalas do registrador, DTA: 10 mV, temperatura: 20 mV, TGA: 1 mV; inerte utilizado, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; cadinho e termopar, platina-ródio; capacidade do cadinho: 0,05 cm³ (aproximadamente 40 mg); velocidade do registrador, 2,5mm/min.

A curva termo-diferencial (DTA) revela intenso pico com máximo em 150°C, correspondente a perda de água, confirmada pela curva termogravimétrica (TGA). Uma pequena irregularidade na curva de DTA a aproximadamente 550°C pode corresponder a lenta volatilidade de óxido a partir de 500°C sugerida pela curva de TGA obtida por Braithwaite *et al.* (1989). Nenhuma mudança posterior tem lugar até aproximadamente 900°C, quando a fusão tem início (Figura 15).

Figura 15. Dados termais da furcalita de Perus:
(amostra PS 2)
a) curva termogravimétrica;
b) curva termo-diferencial.

Obteve-se um espectro de absorção de infravermelho para a furcalita de Perus (Figura 16), mais detalhado que o fornecido por Camargo (1965). Os seguintes máximos de absorção (em cm^{-1}) foram observados: 3400, 1615, 1140, 1055, 960, 885, 575, 540, 385 e 255. A banda muito larga centrada em 3400 cm^{-1} é devida à vibração de estiramento da molécula de H_2O . A banda em 1615 cm^{-1} é consequência da vibração de deformação da molécula de H_2O . Os picos observados entre 960 e 1140 cm^{-1} são, provavelmente, aqueles das vibrações de estiramento do tetraedro PO_4 e a banda em 885 cm^{-1} é devida ao agrupamento UO_2 .

Figura 16. Espectro de absorção infravermelha da furcalita de Perus (amostra PS 2).

A furcalita é muito lentamente solúvel (praticamente insolúvel) em água, mas solúvel em ácidos inorgânicos em concentração 1:1, a frio. Em HCl, dissolve-se facilmente, com efervescência; com HNO_3 , também dissolve-se com facilidade, e com H_2SO_4 lentamente, produzindo precipitado de cor cinza.

Cristalografia e estrutura cristalina

Foram obtidos dados de difração de raios X para a furcalita de Perus utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ e monocromador de grafita. Na Tabela 11, os resultados são comparados com os de amostras de outras ocorrências.

Tabela 11. Padrão de difração de raios X da furcalita.

[illegible]

Tabela 11. Padrão de difração de raios X da furcalita
(continuação).

[illegible]

d: espaçamento em Å, I: intensidade relativa, b: banda difusa.

1. Bergen an der Trieb, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental.
 $d_{obs.}$ e $I_{obs.}$ de Deliens & Piret (1978)*, $d_{calc.}$ e $I_{calc.}$ de
PDF 30-284.
2. Streuberg, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental (PDF 30-285)*.
3. Riverside County, Califórnia, Estados Unidos (Chew 1982).
4. Nisa, Alto Alentejo, Portugal (Lencastre & Vairinho 1970).
Picos em 10 e 6,85 Å são devidos, provavelmente, a misturas.
5. Nisa, Alto Alentejo, Portugal (Braithwaite *et al.* 1989)*.
6. Pedreira de Merrivale, Dartmoor, sudoeste da Inglaterra
(Braithwaite *et al.* 1989)*.
7. Perus, São Paulo, Brasil (Camargo 1965)*.
8. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 2).

* alguns erros menores na indexação foram aqui corrigidos;
para a indexação, foram considerados os fatores de estrutura.

Solução e refinamento da estrutura

Para medidas de intensidade, seleccionou-se um monocristal de dimensões $0,03 \times 0,10 \times 0,45$ mm, livre de fraturas ou de qualquer outra irregularidade visível ao microscópio de luz polarizada. O trabalho foi efetuado no difratômetro automático CAD-4 (Enraf-Nonius) do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, usando-se radiação $\text{MoK}\alpha$ e monocromador de grafita.

Os parâmetros de cela unitária (Tabela 12) foram determinados pelo procedimento dos mínimos quadrados aplicado ao conjunto de ângulos de 25 reflexões intensas no intervalo $9,45^\circ < \theta < 20,53^\circ$. A cela unitária é ortorrômbica com grupo espacial $Pbca$, e $Z = 8$. A relação dos parâmetros da cela unitária é $1,086 : 1 : 0,848$ para a amostra de Perus.

Tabela 12. Parâmetros de cela unitária da furcalita

	1	2	3	4	5
a (Å)	17,426(3)	17,366	17,33(4)	17,44(2)	17,415(2)
b (Å)	16,062(3)	15,957	15,94(2)	15,87(2)	16,035(3)
c (Å)	13,592(3)	13,548	13,56(6)	13,56(3)	13,598(3)
V (Å ³)	3803	3754*	3746*	3753*	3797(2)

1. Bergen an der Trieb, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental (Deliens & Piret 1978).
2. Streuberg, Vogtland, Saxônia, Alemanha Ocidental (PDF 30-285), a trocado com b.
3. Nisa, Alto Alentejo, Portugal (Braithwaite et al. 1989).
4. Pedreira de Merrivale, Dartmoor, sudoeste da Inglaterra (Braithwaite et al. 1989).
5. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 2).

* volume calculado neste trabalho.

Foram efetuados cálculos usando-se a relação de Gladstone-Dale para a furcalita de Perus, a partir dos dados químicos, densidade medida e índices de refração registrados para a amostra PS 2. As constantes utilizadas foram aquelas registradas por Mandarino (1981), exceto a constante para UO_3 (= 0,134), fornecida por Larsen (1921), e que apresenta melhor concordância para os fosfatos de uranila (Piret & Deliens 1989). Estes cálculos resultaram em $K_p = 0,172$ e $K_c = 0,175$. Então, $1 - (K_p/K_c) = 0,017$, o que indica, de acordo com Mandarino (1979), compatibilidade superior.

As intensidades de difração foram medidas pela técnica de varredura $\omega - 2\theta$, com θ variando de 0 a 25° no intervalo $0 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 19$ e $-2 \leq l \leq 20$, com taxa variável de varredura, dependente da intensidade, entre $2,88^\circ \text{e.min}^{-1}$ e $10,00^\circ \text{e.min}^{-1}$. O ângulo de varredura variou segundo a equação $0,80 + 0,35 \tan \theta$.

Foram medidas, no modo zig-zag, um total de 3.298 reflexões únicas. Destas, 2.065 apresentaram intensidade maior que $3\sigma(I)$. Duas reflexões ($0\bar{1}8$ e

1200) monitoradas periodicamente (1.800 s) não sofreram mudanças significativas na intensidade. Os dados de intensidade foram corrigidos para Lorentz, polarização e absorção (*Enraf Nonius Structure Determination Package*), devido à forma alongada do cristal e ao alto coeficiente de absorção linear ($251,91 \text{ cm}^{-1}$). Após a correção para absorção, o índice de consistência interna R_{int} decresceu de 10,2 para 5,8%.

Os fatores de espalhamento utilizados para os átomos neutros e os coeficientes de dispersão anômala foram, respectivamente, de Cromer & Mann (1968) e Cromer & Liberman (1970). A posição do átomo de urânio U(1) foi determinada pelo método de Patterson e as dos átomos U(2) e U(3), por mapas de Fourier diferença.

Após refinamento por mínimos quadrados das coordenadas e dos fatores anisotrópicos de temperatura dos átomos de urânio, a posição dos demais átomos foi obtida por mapas de Fourier diferença. O refinamento isotrópico de todos os trinta átomos [U(1), U(2) e U(3) anisotrópicos] convergiu para um índice R de 4,2% e R_w de 4,4%, onde $R = \sum(|F_o| - k|F_c|) / \sum|F_o|$.

A função minimizada no refinamento foi $\sum w(|F_o| - k|F_c|)^2$, onde $w = [\sigma^2(F_o) + 0,001 F_o^2]^{-1}$ e k é o fator de escala. O refinamento com todos os fatores de temperatura anisotrópicos, exceto O(10) e O(19), que se apresentaram não positivos definidos. Por esta razão, estes dois átomos foram incluídos no modelo com fatores de estrutura isotrópicos.

Alguns ciclos adicionais de refinamento por mínimos quadrados utilizando matriz completa (261 parâmetros) geraram um índice R final de 3,8% e R_w de 4,0%.

A maioria dos cálculos foi efetuada em computador VAX 11/780. Os métodos de Patterson e de Fourier diferença, assim como o refinamento da estrutura, foram tratados com o programa SHELX-76 (Sheldrick 1976). Distâncias e ângulos de ligação foram calculados com o programa NRC-12 (Pippy & Ahmed 1968). As projeções da estrutura foram desenhadas com o programa ORTEP (Johnson 1965), incorporado ao Enraf-Nonius Structure Determination Package.

As posições atômicas finais são fornecidas na Tabela 13. As coordenadas não são as originalmente determinadas, tendo sido efetuadas translações no sentido de permitir compará-las com aquelas do artigo de Piret & Declercq (1978).

Tabela 13. Coordenadas atômicas e parâmetros termais isotrópicos equivalentes (B_{eq})* da furcalita (amostra PS 2).

Átomo	X	Y	Z	B_{eq} (Å)
U(1)	0,3433(1)	0,2137(1)	0,6123(1)	0,91(2)
U(2)	0,4515(1)	0,2171(1)	0,8688(1)	0,91(3)
U(3)	0,2374(0)	0,2348(1)	0,8661(1)	0,87(2)
Ca(4)	0,1456(2)	0,0453(3)	0,0313(3)	1,4(1)
Ca(5)	0,0898(3)	0,1098(3)	0,2884(3)	2,2(2)
P(6)	0,1576(3)	0,2466(4)	0,6205(4)	1,2(2)
P(7)	0,0316(3)	0,1928(4)	0,8877(4)	0,9(2)
O(8)	0,3418(8)	0,3978(9)	0,094(1)	1,5(5)
O(9)	0,3416(7)	0,1744(9)	0,131(1)	1,7(5)
O(10)	0,4394(8)	0,1143(9)	0,916(1)	1,6(5)
O(11)	0,4721(8)	0,3182(9)	0,818(1)	1,4(5)
O(12)	0,2293(7)	0,3727(9)	0,405(1)	1,7(5)
O(13)	0,2328(8)	0,3438(9)	0,828(1)	1,7(5)
O(14)	0,3443(7)	0,302(1)	0,275(1)	1,4(5)
O(15)	0,2063(8)	0,2044(8)	0,702(1)	1,1(4)
O(16)	0,2110(8)	0,267(1)	0,031(1)	1,7(5)
O(17)	0,3458(7)	0,2669(9)	0,947(1)	1,2(4)
O(18)	0,4747(8)	0,241(1)	0,546(1)	2,1(5)
O(19)	0,4834(8)	0,168(1)	0,704(1)	2,3(6)
O(20)	0,0984(7)	0,2488(9)	0,358(1)	1,2(5)
O(21)	0,0846(8)	0,1973(9)	0,6058(9)	1,5(5)
O(22)	0,1417(7)	0,1604(9)	0,141(1)	1,2(4)
O(23)	0,0605(8)	0,115(1)	0,937(1)	2,5(6)
O(24)	0,4712(9)	0,066(1)	0,139(1)	3,3(7)
O(25)	0,0346(9)	0,480(1)	0,647(1)	2,7(6)
O(26)	0,363(1)	0,045(1)	0,393(1)	3,4(7)
O(27)	0,2807(9)	0,472(1)	0,564(1)	3,0(6)
O(28)	0,3263(9)	0,008(1)	0,775(1)	3,0(6)
O(29)	0,140(1)	0,462(1)	0,218(1)	4,1(8)
O(30)	0,608(1)	0,427(1)	0,537(1)	2,8(6)

* $B_{eq} = 4/3 \sum B_{ij} (a_i \cdot a_j)$.

Os fatores de temperatura anisotrópicos acham-se listados na Tabela 14, enquanto uma seleção de distâncias interatômicas e ângulos encontram-se na Tabela 15. As várias notas de rodapé da Tabela 15 devem-se às translações efetuadas na Tabela 13.

Tabela 14. Parâmetros de vibração térmica da furcalita
(amostra PS 2)

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
U(1)	0,0132(4)	0,0147(5)	0,0068(4)	-0,0002(3)	-0,0002(3)	-0,0010(3)
U(2)	0,0083(4)	0,0169(5)	0,0094(4)	0,0014(4)	-0,0004(3)	-0,0007(3)
U(3)	0,0093(4)	0,0181(4)	0,057(4)	-0,0005(4)	-0,0003(3)	0,0009(3)
Ca(4)	0,015(2)	0,017(3)	0,020(2)	-0,001(2)	0,000(2)	0,003(2)
Ca(5)	0,041(3)	0,026(3)	0,016(2)	-0,004(2)	0,004(2)	-0,008(3)
P(6)	0,008(2)	0,026(3)	0,010(3)	-0,002(2)	-0,002(3)	0,004(3)
P(7)	0,003(2)	0,019(3)	0,015(3)	0,000(2)	-0,001(2)	0,001(2)
O(8)	0,022(8)	0,009(8)	0,024(8)	-0,004(6)	0,000(7)	-0,002(7)
O(9)	0,021(8)	0,008(8)	0,034(9)	-0,010(8)	0,004(8)	-0,005(6)
O(10)	0,021(4)					
O(11)	0,018(7)	0,011(8)	0,026(9)	0,005(7)	-0,005(7)	0,004(7)
O(12)	0,012(7)	0,019(9)	0,03(1)	-0,003(7)	-0,004(7)	0,001(7)
O(13)	0,037(9)	0,016(8)	0,009(7)	-0,006(6)	-0,008(7)	0,001(8)
O(14)	0,007(6)	0,03(1)	0,017(7)	-0,008(7)	0,002(6)	0,000(7)
O(15)	0,025(8)	0,002(7)	0,015(8)	0,000(6)	0,009(6)	-0,005(6)
O(16)	0,018(8)	0,04(1)	0,011(7)	-0,004(7)	0,010(6)	0,005(7)
O(17)	0,016(7)	0,016(8)	0,014(7)	-0,005(7)	-0,009(6)	0,002(7)
O(18)	0,020(8)	0,04(1)	0,019(9)	0,001(8)	-0,009(7)	-0,007(8)
O(19)	0,027(4)					
O(20)	0,007(7)	0,015(8)	0,022(9)	-0,007(7)	-0,005(6)	-0,006(6)
O(21)	0,030(9)	0,013(9)	0,013(8)	-0,010(7)	-0,001(7)	0,005(7)
O(22)	0,008(7)	0,016(8)	0,023(8)	-0,001(7)	0,002(6)	0,006(6)
O(23)	0,025(8)	0,05(1)	0,023(9)	0,003(9)	0,008(7)	0,001(9)
O(24)	0,04(1)	0,04(1)	0,04(1)	0,00(1)	-0,02(1)	0,000(9)
O(25)	0,05(1)	0,04(1)	0,01(1)	-0,023(9)	0,008(8)	-0,006(9)
O(26)	0,06(1)	0,02(1)	0,05(1)	0,009(9)	0,02(1)	0,008(9)
O(27)	0,026(9)	0,04(1)	0,05(1)	-0,01(1)	0,016(9)	-0,003(8)
O(28)	0,05(1)	0,02(1)	0,05(1)	-0,012(9)	-0,008(9)	-0,007(9)
O(29)	0,09(2)	0,03(1)	0,03(1)	-0,005(9)	-0,02(1)	0,00(1)
O(30)	0,05(1)	0,04(1)	0,03(1)	-0,005(9)	-0,002(8)	0,013(9)

Tabela 15. Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) selecionados da furcalita (amostra PS 2)

U(1)-O(8)A	1,81(1)	Ca(4)-O(8)C	2,52(2)
-O(9)A	1,81(1)	-O(12)A	2,61(1)
Média	1,81	-O(22)	2,37(1)
		-O(23)	2,26(2)
U(1)-O(14)A	2,23(1)	-O(25)A	2,53(2)
-O(15)	2,68(1)	-O(26)B	2,38(2)
-O(16)A	2,57(1)	-O(27)A	2,41(2)
-O(17)A	2,27(1)	Média	2,44
-O(18)	2,50(1)		
-O(19)	2,84(2)	Ca(5)-O(11)D	2,76(1)
Média	2,51	-O(13)A	2,65(2)
		-O(20)	2,43(1)
U(2)-O(10)	1,78(1)	-O(22)	2,34(1)
-O(11)	1,80(1)	-O(24)B	2,39(2)
Média	1,79	-O(25)A	2,59(2)
		-O(28)E	2,40(2)
U(2)-O(14)A	2,28(1)	-O(30)D	2,47(2)
-O(17)	2,27(1)	Média	2,50
-O(18)A	2,53(1)		
-O(19)	2,44(1)	P(6)-O(15)	1,55(1)
-O(21)B	2,36(1)	-O(16)A	1,55(1)
Média	2,38	-O(21)	1,51(1)
		-O(22)A	1,54(2)
U(3)-O(12)A	1,81(2)	Média	1,54
-O(13)	1,82(1)		
Média	1,81	P(7)-O(18)B	1,55(2)
		-O(19)B	1,55(1)
U(3)-O(14)A	2,31(1)	-O(20)A	1,54(1)
-O(15)	2,35(1)	-O(23)	1,50(2)
-O(16)	2,35(1)	Média	1,53
-O(17)	2,24(1)		
-O(20)A	2,44(1)		
Média	2,34		
O(15)-P(6)-O(16)A	99,9(8)	O(18)B-P(7)-O(19)B	104,4(9)
O(15)-P(6)-O(21)	109,1(8)	O(18)B-P(7)-O(20)A	109,4(8)
O(15)-P(6)-O(22)A	113,0(8)	O(18)B-P(7)-O(23)	111,7(9)
O(16)A-P(6)-O(21)	109,2(8)	O(19)B-P(7)-O(20)A	110,6(8)
O(16)A-P(6)-O(22)A	112,7(8)	O(19)B-P(7)-O(23)	109,0(9)
O(21)A-P(6)-O(22)	112,3(8)	O(20)A-P(7)-O(23)	111,5(9)
Média	109,3	Média	109,4

continua

Tabela 15 (continuação). Distâncias de ligação (Å) e ângulos (°)
selecionados da furcalita (amostra PS 2)

O(24)-O(9)	2,85(2)	O(9)-O(24)-O(29)C	80,1(6)
-O(11)A	3,06(2)	O(9)-O(24)-O(30)A	129,8(8)
-O(29)C	2,77(3)	O(11)A-O(24)-O(29)C	93,5(7)
-O(30)A	2,76(2)	O(11)A-O(24)-O(30)A	111,8(7)
O(25)-O(11)B	2,85(2)	O(11)B-O(25)-O(28)C	110,2(7)
-O(22)A	2,92(2)	O(22)A-O(25)-O(28)C	67,6(5)
-O(23)F	2,95(2)	O(23)F-O(25)-O(28)C	124,3(7)
-O(28)C	3,02(2)		
O(26)-O(8)A	2,91(2)	O(8)A-O(26)-O(25)D	109,4(7)
-O(23)E	2,95(3)	O(8)A-O(26)-O(29)C	166,4(9)
-O(25)D	3,06(2)	O(23)E-O(26)-O(25)D	58,8(5)
-O(29)C	2,73(2)	O(23)E-O(26)-O(29)C	76,2(7)
O(27)-O(9)A	2,73(2)	O(9)A-O(27)-O(29)E	83,1(7)
-O(12)	2,83(2)	O(9)A-O(27)-O(30)G	112,4(7)
-O(29)E	2,72(2)	O(12)-O(27)-O(29)E	165,2(8)
-O(30)G	2,88(2)	O(12)-O(27)-O(30)G	99,5(7)
O(28)-O(8)A	2,90(2)	O(8)A-O(28)-O(25)C	60,9(5)
-O(13)C	2,92(2)	O(13)C-O(28)-O(25)C	106,9(7)
-O(25)C	3,02(2)		
O(29)-O(15)A	2,92(2)	O(15)A-O(29)-O(24)C	143,0(8)
-O(24)C	2,77(3)	O(15)A-O(29)-O(26)C	121,3(8)
-O(26)C	2,73(2)	O(15)A-O(29)-O(27)E	95,6(7)
-O(27)E	2,72(2)	O(24)C-O(29)-O(26)C	91,8(8)
		O(24)C-O(29)-O(27)E	79,8(7)
		O(26)C-O(29)-O(27)E	119,4(8)
O(30)-O(21)D	2,81(2)	O(21)D-O(30)-O(24)A	104,5(7)
-O(24)A	2,76(2)	O(21)D-O(30)-O(27)G	99,6(7)
-O(27)G	2,88(2)		

A: X, $1/2 - Y$, Z - $1/2$;

B: $1/2 + X$, Y, $1/2 - Z$;

C: $1/2 - X$, Y - $1/2$, Z;

D: $1/2 + X$, $1/2 - Y$, - Z;

E: $1/2 - X$, - Y, $1/2 + Z$;

F: - X, $1/2 + Y$, $1/2 - Z$;

G: - X, - Y, - Z.

Valências de ligação

Foram calculadas valências de ligação empíricas (Tabela 16), usando-se parâmetros de Brown & Wu (1976) para ligações $U^{6+}-O^{2-}$ e de Brown & Altermatt (1985) para ligações $Ca^{2+}-O^{2-}$ e $P^{5+}-O^{2-}$. Originalmente, esta tabela foi obtida utilizando todas as constantes de Brown & Altermatt (1985), mas as somas de valências de ligação envolvendo urânio pareciam menos acuradas que aquelas envolvendo outras ligações entre cátion e oxigênio.

Brown & Shannon (1973) registraram desvio quadrático médio de 5% para o método da valência de ligação. Entretanto, os valores para todos os átomos de urânio da furcalita desviavam-se do ideal (6 v.u.) numa extensão muito maior (até 10%) quando eram usadas as constantes de Brown & Altermatt (1985) ($R_o = 2,075$ e $B = 0,37$).

Usando as constantes mais antigas para ligações $U^{6+}-O^{2-}$ de Brown & Wu (1976) ($R_o = 2,059$, e $N = 4,3$), obteve-se melhor resultado não apenas para U^{6+} , mas também para todos os íons oxigênio ligados a U^{6+} . Deve-se notar que os valores para R_o citados por Brown & Wu (1976) e Brown & Altermatt (1985) representam a média de valores para estruturas estudadas e podem diferir devido a variações do ambiente catiônico. Brown & Altermatt (1985) registraram desvio padrão de 0,046 para $R_o = 2,075$. O valor para $R_o = 2,059$ de Brown & Wu (1976) enquadra-se no intervalo determinado por este desvio padrão.

Tabela 16. Valências de ligação da furcalita*
(amostra PS 2).

	U(1)	U(2)	U(3)	Ca(4)	Ca(5)	P(6)	P(7)	Σ	grupo químico
O(8)	1,78			0,22				2,00	UO ₂ ²⁺
O(9)	1,74							1,74	UO ₂ ²⁺
O(10)		1,87						1,87	UO ₂ ²⁺
O(11)		1,83			0,12			1,95	UO ₂ ²⁺
O(12)			1,78	0,18				1,96	UO ₂ ²⁺
O(13)			1,70		0,16			1,86	UO ₂ ²⁺
O(14)	0,72	0,65	0,61					1,98	O ²⁻
O(15)	0,32		0,58			1,20		2,10	PO ₄ ³⁻
O(16)	0,39		0,58			1,21		2,18	PO ₄ ³⁻
O(17)	0,66	0,66	0,70					2,02	O ²⁻
O(18)	0,44	0,41					1,21	2,06	PO ₄ ³⁻
O(19)	0,25	0,49					1,18	1,92	PO ₄ ³⁻
O(20)			0,49		0,29		1,21	1,99	PO ₄ ³⁻
O(21)		0,56				1,34		1,90	PO ₄ ³⁻
O(22)				0,33	0,36	1,22		1,91	PO ₄ ³⁻
O(23)				0,46			1,36	1,82	PO ₄ ³⁻
O(24)					0,31			0,31	H ₂ O
O(25)				0,22	0,19			0,41	H ₂ O
O(26)				0,33				0,33	H ₂ O
O(27)				0,30				0,30	H ₂ O
O(28)					0,31			0,31	H ₂ O
O(29)								0,00	H ₂ O
O(30)					0,26			0,26	H ₂ O
Σ	6,30	6,47	6,44	2,04	2,00	4,97	4,96		

* valências de ligação em v.u. (unidades de valência), calculadas a partir das constantes de Brown & Wu (1976) e Brown & Altermatt (1985).

Fatores de estrutura

Os fatores de estrutura observados e calculados são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17

Fatores de estrutura observados e calculados da furcalita
(amostra PS 2)

$[(I > 3 \sigma(I))]$.

As colunas fornecem valores de h , $5 F_{obs.}$, $5 |F_{calc.}|$ e

$5 \sigma(F_{obs.})$

k= 0 l= 0	4 884 884 34	6 1068 1067 53	7 399 445 37
2 1330 1371 10	6 1825 1832 32	8 1466 1392 67	8 526 548 32
4 582 628 27	8 741 755 29	10 1860 1853 63	10 2134 2210 33
6 634 574 26	10 1941 1980 38	k= 15 l= 0	11 806 825 30
8 397 348 32	12 1029 982 40	2 2862 2541 42	13 377 421 56
10 6981 6943 30	14 620 634 47	6 709 667 81	15 2042 2039 44
12 974 1021 44	18 542 522 62	8 1907 2027 77	16 804 815 42
14 670 634 39	k= 7 l= 0	12 1532 1511 65	18 597 585 53
16 2372 2282 42	2 418 449 54	k= 16 l= 0	20 1003 1034 45
18 1049 1059 49	4 866 871 39	0 2061 2013 64	k= 5 l= 1
20 2317 2270 50	6 489 551 43	4 538 496 79	2 1523 1525 26
k= 1 l= 0	8 1803 1888 39	6 677 723 73	3 2098 2037 30
2 2706 2711 10	10 580 614 49	10 1777 1893 78	5 425 409 36
4 1430 1433 20	12 730 772 51	k= 17 l= 0	6 443 470 36
6 326 299 30	14 1726 1760 46	2 1566 1450 50	7 2098 2083 31
8 6722 6742 26	16 1186 1121 56	4 581 528 76	8 3110 3107 31
10 2234 2342 31	18 1064 987 43	6 992 905 59	10 826 820 36
12 497 508 40	k= 8 l= 0	8 1629 1618 74	12 1032 1009 46
14 1817 1841 40	0 998 898 53	k= 18 l= 0	13 1925 1888 41
18 3292 3248 45	2 1885 1965 36	0 1805 1757 69	14 753 790 40
20 2222 2184 51	4 1759 1720 42	k= 1 l= 1	15 1131 1112 43
k= 2 l= 0	6 2399 2414 39	1 343 382 16	16 740 648 43
0 8161 9825 28	8 697 757 40	2 1109 1217 12	17 667 676 50
2 1572 1527 13	12 1106 1102 44	3 1152 1232 19	18 1479 1527 58
4 2406 2419 20	16 641 730 56	4 337 345 26	19 507 508 68
6 489 435 25	k= 9 l= 0	5 335 282 27	k= 6 l= 1
10 5094 5168 30	2 1990 1997 39	7 1488 1469 27	0 4784 5009 43
12 1026 1034 42	4 1129 1082 37	8 562 576 30	5 3465 3600 32
14 1211 1188 43	8 1030 1021 45	9 447 439 35	8 632 624 34
16 1286 1284 50	10 479 400 53	10 650 670 32	9 880 826 42
18 1307 1243 53	12 2068 2153 48	11 486 459 37	10 2591 2673 36
20 1785 1864 56	14 1256 1372 59	13 788 830 41	11 645 712 43
k= 3 l= 0	16 1339 1207 48	k= 2 l= 1	13 651 677 42
2 3482 3395 15	k= 10 l= 0	0 2077 1918 40	14 571 521 48
4 1977 1923 23	0 1068 993 51	4 594 631 26	15 1865 1844 46
6 633 570 29	2 1932 1981 39	5 2448 2336 22	16 893 813 50
8 4523 4416 27	4 1128 1173 52	6 685 624 27	18 626 743 61
10 1973 1927 32	6 1283 1292 56	7 386 415 32	k= 7 l= 1
12 466 443 42	8 2159 2210 48	8 565 550 27	1 411 490 63
14 1491 1518 44	10 607 592 52	9 564 600 30	2 1761 1770 32
18 2975 2951 46	12 504 498 62	10 1558 1597 32	3 2949 3060 39
20 1410 1423 61	16 956 941 46	13 780 768 42	4 804 746 30
k= 4 l= 0	k= 11 l= 0	15 970 920 42	5 833 771 39
0 6845 7122 36	2 2203 2295 39	18 669 603 47	7 2044 2013 35
2 2329 2316 20	4 971 1063 62	20 459 523 75	8 2720 2685 35
4 1558 1446 26	8 1711 1700 53	k= 3 l= 1	10 1173 1181 45
6 420 419 32	12 2252 2316 54	2 1897 1881 17	12 852 896 41
8 607 630 29	14 729 757 59	3 1438 1477 24	13 2588 2587 42
10 4217 4170 32	16 1479 1600 66	4 442 443 26	14 789 842 48
12 433 525 50	k= 12 l= 0	5 978 938 30	15 1209 1143 43
14 893 862 46	0 2515 2545 55	6 325 351 38	18 1888 1964 55
16 775 761 41	2 1110 1128 41	7 1189 1130 30	k= 8 l= 1
18 867 808 42	4 1548 1421 52	8 1573 1586 30	0 4733 4831 46
20 1496 1478 49	6 1443 1345 58	9 424 414 37	1 781 804 42
k= 5 l= 0	8 1418 1566 62	10 613 608 32	2 720 766 33
2 720 670 21	10 2073 2093 55	12 895 928 39	4 793 828 42
4 1540 1531 31	14 500 533 80	13 1310 1305 41	5 4456 4529 39
6 597 569 28	16 926 965 56	15 923 923 45	7 507 551 46
8 2262 2261 31	k= 13 l= 0	18 1191 1146 56	10 3341 3430 40
10 1243 1271 38	2 2488 2390 40	k= 4 l= 1	11 619 656 44
12 432 432 50	6 676 714 61	0 4635 4772 38	13 588 603 52
14 1509 1605 48	8 1902 1915 59	1 716 693 27	15 2459 2479 49
18 1763 1742 50	12 1602 1640 68	2 547 527 24	16 571 560 61
k= 6 l= 0	k= 14 l= 0	3 447 338 29	18 977 892 47
0 3639 3766 43	0 1562 1617 62	4 538 514 27	k= 9 l= 1
2 1514 1558 30	2 703 679 45	5 3000 3088 26	1 657 630 46

2 2216 2304 39	4 880 826 58	4 728 654 31	6 367 221 61
3 1908 2213 53	9 720 674 68	5 1013 965 28	7 2452 2498 44
4 1252 1265 52	12 866 930 64	6 318 332 38	9 1557 1597 48
5 769 780 42	k= 16 l= 1	7 1634 1578 29	11 826 816 41
7 1069 1080 49	1 1255 1249 44	8 647 619 31	17 1573 1553 56
8 2554 2595 42	2 834 847 44	9 1720 1755 32	k= 10 l= 2
9 590 629 46	3 809 727 62	13 3261 3267 37	0 539 565 64
10 1199 1299 54	4 1237 1339 70	15 1753 1792 43	1 1732 1760 40
13 2202 2219 47	6 929 1067 66	19 1533 1620 56	3 1929 1950 55
14 728 739 49	8 737 827 80	k= 4 l= 2	5 1044 1071 52
15 1216 1328 52	11 1048 1025 60	0 466 484 66	7 1573 1571 51
18 1959 1944 58	k= 17 l= 1	1 1006 977 29	9 429 489 69
k= 10 l= 1	2 690 744 55	3 1262 1237 30	11 1287 1363 56
0 3562 3717 51	3 650 614 73	4 381 454 37	13 1112 1064 43
2 794 841 39	7 990 1012 68	5 4330 4423 26	15 877 785 45
4 857 849 42	9 745 768 91	6 382 371 36	k= 11 l= 2
5 3272 3520 49	k= 18 l= 1	7 1350 1392 31	3 2260 2310 61
7 805 796 40	1 1173 1110 42	8 332 232 43	7 2278 2389 54
10 2589 2693 45	2 1085 986 42	9 1420 1427 35	9 844 867 59
13 512 623 68	3 1046 954 58	15 2640 2604 41	11 1120 1084 47
15 1709 1780 57	4 961 973 58	16 480 556 62	13 1335 1316 60
k= 11 l= 1	6 1157 1174 58	19 559 534 63	k= 12 l= 2
2 856 828 35	k= 0 l= 2	k= 5 l= 2	0 567 484 62
3 2155 2222 63	0 285 26 27	1 858 846 26	1 1432 1424 42
4 1092 1105 52	1 1012 1001 12	3 1401 1357 34	3 1548 1572 69
6 466 407 67	2 385 369 15	5 590 618 30	5 2078 2063 59
7 1005 956 39	3 701 659 24	6 359 402 43	7 1210 1176 51
8 1921 1982 52	4 945 862 24	9 1857 1916 35	11 1208 1154 53
9 621 641 57	7 2260 2203 25	13 2101 2043 40	13 1294 1283 62
10 741 757 47	9 1052 1036 33	15 1323 1417 51	15 1502 1458 65
13 2091 2125 53	10 559 581 33	17 704 721 49	k= 13 l= 2
14 1016 999 47	11 574 582 33	19 1409 1416 62	3 2132 2153 66
15 787 786 55	13 665 622 36	k= 6 l= 2	7 2264 2232 62
k= 12 l= 1	14 627 648 41	0 1095 1001 41	11 1002 1068 69
0 2303 2230 56	15 4089 4139 38	1 1904 1940 35	13 1606 1565 67
1 576 606 46	k= 1 l= 2	3 827 873 39	k= 14 l= 2
2 533 573 50	1 694 629 19	5 2858 2886 33	1 974 954 36
3 522 515 73	2 470 454 15	6 948 1001 43	3 842 905 61
4 963 984 50	3 4057 4080 18	7 1901 1906 35	5 1928 1994 71
5 1633 1855 65	4 529 495 23	9 815 826 31	7 668 737 71
6 1049 1046 60	5 1643 1612 23	11 709 759 38	11 701 805 72
7 720 770 52	6 312 344 36	15 1332 1317 52	13 1315 1299 63
10 1380 1376 64	7 1511 1540 26	k= 7 l= 2	k= 15 l= 2
14 493 537 80	8 305 329 43	2 849 911 37	1 591 658 55
15 1013 987 48	9 2272 2263 30	3 631 725 40	3 2330 2366 66
k= 13 l= 1	13 4010 4095 35	7 868 848 34	7 1968 1966 71
1 454 528 70	14 529 574 48	8 572 484 36	11 956 928 60
3 585 603 68	15 2747 2728 39	9 1508 1578 42	k= 16 l= 2
4 578 605 72	19 1727 1717 52	11 693 662 38	1 728 717 47
8 1233 1219 57	k= 2 l= 2	13 1131 1173 50	3 629 685 80
9 795 819 56	1 1318 1284 19	14 621 611 50	5 1970 2026 73
13 1314 1115 61	3 1019 965 24	15 789 847 45	k= 17 l= 2
14 930 1019 59	4 359 362 30	17 988 924 54	1 650 640 64
15 715 600 65	5 7878 8043 21	19 1393 1256 59	3 1589 1696 64
k= 14 l= 1	6 656 645 24	k= 8 l= 2	7 1017 1113 69
0 1020 983 52	7 1184 1225 30	1 2248 2303 37	k= 18 l= 2
1 800 768 40	8 473 455 36	3 1330 1378 48	5 1730 1607 74
2 718 744 45	9 1934 1927 30	4 539 619 49	k= 1 l= 3
3 816 761 56	11 519 567 37	5 993 882 48	1 519 554 19
4 940 987 55	13 542 576 42	6 401 357 54	2 467 495 18
5 1075 1013 54	15 3351 3385 39	7 1679 1718 43	5 373 412 30
6 999 916 55	19 751 725 51	9 649 586 39	6 549 579 33
7 837 811 59	k= 3 l= 2	11 1359 1442 50	8 1158 1233 33
10 633 719 71	1 1087 1092 27	k= 9 l= 2	9 466 486 35
11 625 536 76	2 318 287 38	1 425 381 50	12 461 510 46
k= 15 l= 1	3 3461 3301 22	3 1244 1240 44	k= 2 l= 3

0 2612 2745 41	10 2496 2586 38	0 1597 1590 64	7 833 849 30
1 294 254 44	14 727 719 40	1 1344 1296 41	8 4259 4246 28
2 526 510 20	15 2054 2130 45	2 1083 1071 36	9 1242 1276 36
5 1450 1470 26	16 823 850 46	4 845 875 59	10 2232 2254 33
6 653 644 29	18 759 768 55	5 2151 2306 62	12 565 602 40
7 295 350 42	k= 7 l= 3	7 711 707 58	13 382 407 59
8 868 873 37	1 1326 1281 42	9 776 697 50	14 2066 2106 41
9 448 511 38	2 2398 2503 33	10 1429 1421 64	18 3180 3220 46
10 1361 1330 36	3 2419 2443 40	15 1018 973 50	19 789 706 57
13 402 417 53	7 853 828 39	k= 13 l= 3	20 1858 1839 56
15 1072 1108 43	8 2534 2554 37	3 1070 1158 50	k= 2 l= 4
16 558 554 51	9 1412 1360 43	4 1060 1003 49	0 7982 8528 40
20 544 413 66	10 1020 1031 35	8 667 673 65	1 1034 1056 28
k= 3 l= 3	11 627 639 45	9 1063 1087 46	2 1602 1576 19
1 315 360 46	12 1005 1014 44	13 1422 1382 56	3 400 324 30
2 1157 1163 23	13 2226 2206 44	k= 14 l= 3	4 540 558 25
3 1607 1503 25	15 1054 1064 44	0 699 710 65	5 817 792 32
4 522 521 30	18 1809 1804 57	1 1505 1519 42	6 561 518 26
5 580 581 33	k= 8 l= 3	2 942 896 38	9 794 817 29
7 1712 1725 30	0 5430 5383 49	3 719 713 68	10 5160 5226 32
8 1644 1668 30	1 1033 1069 31	5 885 944 66	11 642 603 34
9 623 569 28	4 381 327 56	8 588 523 74	12 1044 1065 48
10 718 746 39	5 3688 3648 40	9 879 870 59	14 993 968 41
12 655 727 36	6 642 653 40	11 872 814 58	16 993 999 40
13 1303 1328 44	8 373 294 56	k= 15 l= 3	18 1121 1063 43
15 504 460 52	9 1245 1327 51	7 894 782 63	k= 3 l= 4
17 505 440 56	10 3134 3149 40	9 806 878 68	1 951 975 31
18 1087 1051 51	12 471 503 61	11 685 601 72	2 859 848 25
19 669 660 57	13 712 769 47	12 560 642 87	4 944 1006 32
20 555 732 73	15 1894 1819 49	k= 16 l= 3	6 837 830 35
k= 4 l= 3	16 1072 992 53	1 1129 1082 38	7 638 640 28
0 4416 4374 44	18 823 798 54	3 1412 1392 64	8 3279 3213 30
1 902 893 26	k= 9 l= 3	4 906 1071 88	9 1010 1013 38
3 524 524 30	1 1110 1167 39	6 1090 1266 71	10 1754 1700 35
5 1915 1954 29	2 1472 1518 43	7 943 806 62	14 2038 2157 43
6 662 688 28	3 2328 2393 47	9 609 557 88	17 719 677 47
9 883 905 41	5 774 851 44	k= 17 l= 3	18 2488 2495 48
10 2520 2580 34	6 508 465 48	2 1170 1083 37	19 504 504 75
13 954 946 39	7 905 978 51	7 965 1052 69	k= 4 l= 4
15 1243 1308 53	8 2804 2762 43	k= 18 l= 3	0 5477 5472 48
16 981 987 42	9 1084 1161 46	1 1522 1452 44	1 1261 1231 34
19 643 616 58	10 777 827 42	2 756 622 58	2 755 765 25
k= 5 l= 3	12 499 518 60	3 1112 1070 54	3 374 322 39
2 2042 1968 26	13 2271 2332 47	4 1165 1031 56	4 1446 1394 31
3 1324 1395 37	14 667 528 48	k= 0 l= 4	5 638 629 37
4 468 469 33	15 982 955 42	1 2222 2061 15	6 1498 1417 31
5 483 521 35	k= 10 l= 3	2 853 865 19	7 394 352 39
7 1076 1010 35	0 3587 3550 52	3 297 298 35	8 421 404 40
8 2099 1993 34	1 768 798 37	4 1987 1972 24	9 769 767 40
9 1114 1138 40	3 644 663 63	6 617 495 26	10 3320 3357 35
10 862 850 38	5 3354 3458 48	9 652 661 33	11 600 598 38
11 495 526 45	9 913 963 42	10 5820 5929 31	12 919 918 36
12 1039 967 45	10 2320 2257 47	11 1006 1093 47	14 1124 1098 42
13 1817 1840 42	12 649 566 50	12 728 688 32	18 764 797 52
15 914 976 50	15 1786 1669 57	13 455 493 51	k= 5 l= 4
17 451 440 69	k= 11 l= 3	14 1342 1332 46	2 1575 1483 29
18 1648 1603 55	1 996 1045 39	16 1127 1117 52	3 490 516 43
19 959 929 45	2 1445 1423 44	17 646 641 53	4 830 878 36
k= 6 l= 3	3 1464 1584 68	18 1343 1319 56	8 2595 2615 34
0 2380 2576 48	8 1975 2080 55	20 1817 1779 54	10 753 773 35
3 487 418 41	9 1330 1315 56	k= 1 l= 4	11 426 413 48
4 507 565 42	10 808 799 48	1 800 788 22	14 1735 1682 42
5 4381 4453 33	13 1740 1733 60	2 3031 2948 16	16 783 731 42
6 721 738 42	14 510 500 75	4 1317 1247 25	18 1857 1896 55
8 470 500 42	15 800 874 59	5 532 527 26	k= 6 l= 4
9 456 510 48	k= 12 l= 3	6 358 329 38	0 3097 2993 49

2 1588 1661 34	2 2528 2479 42	11 1286 1261 44	10 725 702 43
4 1502 1494 39	6 763 859 64	13 633 687 47	13 2330 2305 50
6 1065 1042 42	8 2149 2153 62	14 912 872 39	14 1486 1393 54
8 736 706 32	12 1504 1640 72	15 1409 1418 54	15 1114 1090 42
10 2076 2073 39	k= 14 l= 4	18 694 705 55	17 646 602 66
12 857 929 47	0 2108 2246 65	k= 5 l= 5	k= 10 l= 5
14 663 672 46	2 979 1012 39	2 1586 1626 31	0 3255 3318 56
k= 7 l= 4	4 594 673 83	3 2708 2660 36	2 502 608 73
2 462 470 44	6 734 922 76	4 1384 1357 36	4 1136 1100 47
4 1605 1603 44	7 621 576 77	5 1232 1216 40	5 2878 2977 52
7 603 613 38	8 1098 1122 55	6 727 792 33	6 624 730 60
8 552 610 43	10 1864 1893 68	7 1847 1862 36	7 907 919 46
10 934 927 41	k= 15 l= 4	8 1660 1649 39	10 2410 2407 50
12 1422 1411 48	1 604 650 56	9 484 443 43	15 1488 1515 65
14 1465 1388 50	2 1933 1789 46	10 620 587 38	k= 11 l= 5
16 718 824 55	3 659 617 68	12 476 414 52	2 888 835 38
18 921 864 48	6 897 1014 69	13 1746 1721 45	3 1456 1416 70
k= 8 l= 4	8 1796 1809 76	14 1179 1173 51	4 1091 1071 52
0 777 793 51	k= 16 l= 4	15 788 833 46	6 565 528 68
2 1991 1975 39	0 1968 1916 64	18 1511 1588 61	8 1515 1555 58
4 1209 1221 52	6 621 642 79	k= 6 l= 5	9 563 540 64
5 541 450 46	8 787 939 80	0 3972 4063 52	10 978 881 44
6 1474 1487 45	k= 17 l= 4	1 1226 1213 37	13 1446 1529 62
7 515 521 49	2 1985 1926 51	3 579 590 43	14 1235 1204 55
8 1349 1342 46	k= 18 l= 4	4 784 790 33	15 673 646 67
10 653 617 45	0 1377 1281 64	5 3818 3770 35	k= 12 l= 5
12 789 768 48	k= 1 l= 5	6 560 561 41	0 2248 2417 63
16 547 596 70	1 499 464 23	10 2975 3001 39	2 670 704 49
k= 9 l= 4	2 305 261 32	11 1685 1715 43	3 811 748 60
2 1410 1471 41	3 1483 1373 27	13 691 688 44	4 994 954 60
3 593 591 59	4 413 334 30	15 2138 2117 48	5 1358 1446 62
4 666 751 59	6 729 723 28	18 743 798 57	6 751 773 61
6 617 649 49	13 392 531 63	k= 7 l= 5	10 1955 1894 58
8 411 371 68	15 547 477 47	2 1137 1177 36	14 618 561 70
12 1567 1483 51	k= 2 l= 5	3 2737 2729 43	k= 13 l= 5
14 1147 1186 50	0 1162 1186 55	4 1131 1175 49	1 497 474 71
16 1357 1354 65	3 432 425 32	5 747 794 38	2 580 579 63
k= 10 l= 4	5 3067 2950 27	6 824 788 44	3 739 732 67
0 889 898 58	6 406 387 37	7 1771 1823 41	4 728 687 66
2 1700 1694 44	7 326 281 45	8 2007 2046 42	8 1144 1256 57
4 1120 1148 46	10 809 812 34	10 1182 1184 48	10 776 679 60
5 636 699 57	11 1052 982 43	13 2125 2056 48	13 831 912 65
6 1691 1750 54	15 790 792 46	14 1470 1458 53	k= 14 l= 5
8 1295 1352 58	k= 3 l= 5	15 1107 1018 45	0 1186 1121 54
10 1154 1116 47	2 1328 1273 25	17 622 667 65	1 728 774 59
12 755 795 50	3 2400 2304 29	18 1643 1702 64	2 1010 984 40
16 841 846 57	4 471 429 32	k= 8 l= 5	4 1322 1214 49
k= 11 l= 4	5 591 577 37	0 3999 3929 53	6 1141 1167 54
1 452 499 60	7 987 950 39	1 485 466 56	8 579 537 82
2 2289 2361 41	8 1379 1415 36	4 1209 1082 49	10 866 834 60
3 652 599 65	10 548 479 36	5 3561 3506 43	11 656 582 71
5 787 802 49	12 604 713 43	6 773 781 40	k= 15 l= 5
8 1339 1324 60	13 1574 1617 42	7 627 721 46	7 639 650 87
11 689 648 54	14 900 895 36	10 2677 2672 44	9 628 703 81
12 1885 1910 57	15 864 854 38	11 1133 1029 53	k= 16 l= 5
14 846 807 54	17 628 714 58	13 738 802 50	0 658 727 77
16 1104 1215 70	18 995 1013 53	14 943 936 43	1 1015 980 44
k= 12 l= 4	k= 4 l= 5	15 1883 1876 51	2 1182 1194 41
0 1653 1684 65	0 2360 2325 58	k= 9 l= 5	4 784 850 70
2 1327 1392 41	2 777 769 27	2 1516 1494 45	6 931 908 69
3 586 641 75	4 1269 1294 37	3 2509 2574 54	8 992 957 63
6 1091 1179 63	5 3007 2974 31	4 1210 1241 51	k= 17 l= 5
8 1414 1506 66	6 538 510 36	5 638 675 48	2 834 748 46
10 1466 1477 53	8 796 793 37	6 611 628 52	3 802 728 72
12 567 630 73	9 635 596 34	7 1362 1337 52	6 783 703 78
k= 13 l= 4	10 2012 2000 38	8 2306 2459 47	k= 18 l= 5

1 1256 1158 40	15 1886 1953 49	7 2296 2334 56	k= 4 l= 7
2 1233 1228 48	16 616 607 53	8 734 771 55	0 2893 2888 60
k= 0 l= 6	k= 5 l= 6	9 491 650 81	1 875 883 33
0 331 275 39	2 727 744 34	10 599 502 61	5 2502 2468 36
1 946 937 22	3 2320 2226 38	11 838 810 58	6 850 842 39
3 1810 1685 28	4 665 691 42	13 942 919 65	7 489 469 45
4 2131 2006 28	5 566 577 39	k= 12 l= 6	8 429 433 51
5 6975 6809 27	9 1466 1491 42	0 984 996 55	9 869 779 35
6 1809 1719 31	10 409 389 52	1 749 732 47	10 2040 2088 40
7 1073 1008 34	13 2409 2400 44	3 1292 1193 66	12 409 462 65
8 619 625 31	14 842 915 46	5 1091 1181 52	13 552 646 58
9 1750 1780 35	15 1140 1032 52	7 976 1011 51	15 1355 1284 52
11 1050 1029 44	k= 6 l= 6	11 1035 922 52	16 1008 1003 56
12 806 837 45	1 1442 1528 47	12 706 677 61	18 701 528 56
13 1143 1237 51	2 411 416 50	13 1282 1395 61	k= 5 l= 7
14 723 735 43	3 1508 1487 47	k= 13 l= 6	1 1241 1221 37
15 3116 3141 42	4 728 689 36	3 1970 2073 73	2 2118 2043 34
16 873 891 58	5 2612 2497 38	4 676 755 78	3 1883 1834 42
k= 1 l= 6	6 988 869 45	6 653 678 76	4 876 831 42
1 1036 1011 26	7 1109 1056 43	7 1948 1956 67	5 918 930 41
2 1151 1138 22	9 1066 1087 49	11 920 982 57	7 811 814 38
3 4567 4358 26	11 609 636 48	13 1573 1528 58	8 1916 1894 40
4 2014 2019 29	15 1186 1200 48	k= 14 l= 6	9 1264 1311 46
5 1892 1826 30	k= 7 l= 6	1 901 883 41	10 763 792 39
6 817 850 32	1 977 1008 36	3 1066 1076 61	12 1146 1075 43
7 1559 1592 33	5 632 672 42	5 2169 2174 74	13 1627 1569 46
9 1583 1586 36	6 412 374 54	11 663 729 78	15 517 562 65
12 1080 1090 50	7 1127 1095 41	k= 15 l= 6	k= 6 l= 7
13 3508 3572 39	9 1642 1599 46	1 616 638 69	0 3879 3856 60
14 1344 1400 47	11 543 628 55	3 1913 1850 74	1 1189 1231 41
15 1873 2022 47	13 783 803 44	7 1298 1321 64	4 982 1001 45
19 1320 1306 63	15 581 640 63	k= 16 l= 6	5 3120 3204 40
k= 2 l= 6	17 1402 1311 60	3 757 758 74	6 1466 1516 47
1 778 742 26	k= 8 l= 6	5 1786 1726 74	7 609 623 44
2 449 426 26	1 1314 1269 37	k= 17 l= 6	9 1383 1421 48
3 901 880 37	2 457 486 57	1 618 637 69	10 2860 2873 42
4 1757 1673 30	3 1613 1617 55	3 1772 1699 71	12 643 634 46
5 7514 7399 27	5 943 943 47	k= 1 l= 7	13 868 858 41
6 1925 1851 31	7 1332 1324 51	3 898 871 40	15 1757 1764 52
7 963 972 40	9 814 787 41	6 357 374 47	16 1327 1307 56
9 879 785 41	11 711 709 47	8 428 435 44	k= 7 l= 7
11 1132 1141 46	13 642 659 54	10 618 586 37	1 1429 1483 38
14 543 550 50	k= 9 l= 6	13 541 492 51	2 1946 1995 42
15 3211 3273 44	4 541 582 61	k= 2 l= 7	3 1727 1757 50
16 835 914 46	6 577 651 57	0 2810 2702 48	4 740 695 46
k= 3 l= 6	7 1584 1586 54	1 898 846 29	5 523 494 53
1 363 393 54	8 475 372 60	3 772 777 36	8 2212 2224 43
2 494 451 37	9 1097 1141 44	4 489 438 36	9 1893 1812 45
3 3342 3154 31	10 680 620 49	5 1007 1035 39	10 820 858 43
4 1225 1176 35	11 781 744 48	6 538 543 39	11 583 580 52
5 658 618 34	k= 10 l= 6	9 530 514 41	12 1223 1229 44
9 2053 2010 36	0 1292 1253 57	10 1475 1484 41	13 1965 1928 50
12 598 592 44	1 1896 1903 46	16 817 847 44	15 687 704 55
13 2977 2927 41	2 709 695 48	k= 3 l= 7	k= 8 l= 7
14 1172 1216 53	3 854 872 56	1 984 1005 33	0 3369 3227 58
15 1755 1788 48	5 1260 1076 57	2 1815 1851 29	1 1472 1444 47
k= 4 l= 6	7 1237 1259 52	3 1254 1120 37	4 706 699 52
0 707 691 64	9 589 649 61	4 619 587 34	5 3201 3195 47
1 1953 1936 36	11 1418 1318 59	6 554 491 35	6 967 980 53
3 521 425 35	12 743 718 55	8 1972 1963 37	7 467 127 58
4 1199 1256 39	13 1049 1032 49	9 970 1038 40	8 505 425 57
5 4969 4795 32	15 1090 1023 52	10 594 640 43	9 793 802 45
6 1574 1572 35	k= 11 l= 6	11 553 610 49	10 2340 2398 49
7 1610 1536 36	3 1816 1885 70	12 1061 1067 42	12 833 809 46
9 959 964 43	4 710 736 64	13 1099 1082 53	15 1536 1611 63
14 453 413 60	6 591 530 63	18 1243 1166 51	16 947 950 54

k= 9 l= 7	10 4455 4557 37	2 1240 1299 36	8 1139 1070 55
1 862 806 41	11 1591 1554 44	4 1454 1553 49	k= 15 l= 8
2 2393 2444 47	12 735 644 39	6 1085 1058 43	1 736 621 59
3 1263 1315 58	14 990 1015 44	8 665 742 47	2 1757 1664 45
8 2446 2406 48	16 880 810 45	9 829 809 47	6 1030 875 60
9 1765 1778 51	17 884 807 48	10 1556 1554 49	k= 16 l= 8
10 736 760 47	k= 1 l= 8	11 714 748 50	0 1708 1577 77
11 663 693 55	1 1419 1392 29	12 533 574 59	2 657 625 65
12 1181 1158 48	2 2011 1980 24	14 574 546 57	k= 1 l= 9
13 1874 1777 55	3 603 574 32	k= 7 l= 8	2 487 522 32
15 974 941 49	4 1114 1070 39	4 1310 1247 55	3 373 448 52
k= 10 l= 7	7 1140 1129 44	5 523 451 51	7 371 392 60
0 2617 2552 61	8 2952 2941 35	8 499 601 63	8 492 548 50
1 1273 1320 46	9 1860 1851 39	10 487 518 64	k= 2 l= 9
2 656 665 66	10 1782 1783 43	11 793 731 44	1 639 642 39
5 2515 2553 56	12 582 528 46	12 1037 1100 46	3 440 497 48
6 741 656 50	14 1846 1807 46	14 1143 1181 47	4 726 740 39
9 978 1026 46	17 970 970 43	16 797 761 55	5 1439 1393 41
10 2175 2101 53	k= 2 l= 8	k= 8 l= 8	6 773 782 41
11 664 657 57	0 5556 5737 50	2 1462 1488 43	10 422 463 58
12 759 693 49	1 2488 2451 32	4 1111 1157 56	11 845 759 36
15 1438 1381 63	2 1095 1119 33	6 1174 1149 47	14 564 576 58
k= 11 l= 7	4 978 937 44	8 1021 1020 46	15 849 818 47
1 849 857 47	6 785 740 30	9 781 785 47	k= 3 l= 9
2 987 894 39	9 1358 1304 42	k= 9 l= 8	3 1300 1290 44
3 1161 1159 69	10 4034 3932 37	2 1328 1361 40	4 1034 1083 48
8 1227 1217 55	11 1673 1710 44	4 744 765 58	5 719 693 37
9 1386 1408 56	12 672 643 44	12 1396 1382 59	6 776 808 48
10 586 666 71	14 838 831 45	14 893 946 53	7 1381 1280 42
13 1565 1602 66	16 737 641 48	15 649 724 69	8 763 779 38
k= 12 l= 7	17 752 743 55	k= 10 l= 8	10 400 275 60
0 1332 1296 61	k= 3 l= 8	2 1176 1226 50	13 991 1015 50
1 1351 1309 37	1 595 582 43	4 813 790 57	14 1119 1103 48
2 764 738 46	2 1182 1130 33	5 1137 1110 61	15 747 739 51
3 757 787 75	4 833 909 42	6 1257 1266 55	k= 4 l= 9
5 1720 1911 76	7 790 763 38	7 917 921 60	0 2356 2482 71
9 1251 1193 51	8 2699 2627 37	8 1189 1065 51	1 458 478 66
10 1028 1236 70	9 1592 1551 44	10 798 750 48	4 993 952 42
11 791 806 62	10 1455 1408 46	13 670 606 59	5 2290 2250 42
k= 13 l= 7	13 600 632 53	k= 11 l= 8	6 580 595 48
1 769 745 48	14 1796 1784 50	1 1054 1047 44	10 1815 1884 46
2 595 616 57	k= 4 l= 8	2 1865 1851 51	11 1117 1008 45
3 638 594 76	0 4617 4748 60	8 1187 1194 63	12 671 636 47
5 631 535 75	1 1676 1677 43	12 1507 1460 66	15 1133 1110 42
8 940 891 62	2 885 841 36	13 586 558 75	k= 5 l= 9
9 1139 1081 52	4 1105 1134 46	k= 12 l= 8	2 1079 1190 38
k= 14 l= 7	5 696 614 33	0 1502 1496 63	3 1653 1649 50
1 1368 1279 41	6 1091 1002 37	2 1172 1211 41	4 1820 1753 45
3 772 839 72	7 437 455 52	6 1002 1073 56	6 1019 1014 45
5 1195 1219 63	9 571 578 47	7 1075 1029 52	7 1186 1217 53
9 1003 1069 58	10 2971 3023 40	8 1098 1046 59	8 1453 1468 48
k= 15 l= 7	11 1301 1284 49	10 1362 1345 63	10 516 474 58
4 700 633 72	12 692 729 46	12 648 527 68	13 1546 1542 52
9 718 896 85	14 879 789 41	k= 13 l= 8	14 1486 1401 52
k= 16 l= 7	k= 5 l= 8	1 839 750 54	15 827 852 51
1 1376 1319 46	2 577 557 44	2 2000 1958 53	k= 6 l= 9
3 990 952 65	4 1260 1226 47	3 796 731 69	0 2404 2372 75
k= 17 l= 7	7 669 625 42	6 908 911 63	1 1032 1077 39
2 892 834 48	8 2010 1959 41	8 1644 1715 72	4 1790 1760 51
k= 0 l= 8	9 1280 1243 46	9 848 880 62	5 2873 2897 46
0 6268 6007 30	10 907 903 41	11 622 627 80	6 1243 1212 44
1 1708 1699 22	14 1636 1531 53	k= 14 l= 8	8 560 517 51
2 1029 957 26	16 474 498 75	0 1866 1909 76	10 2018 1991 47
3 666 673 30	k= 6 l= 8	1 820 793 50	11 1214 1197 46
4 772 819 38	0 2539 2441 66	2 1030 1001 44	12 690 597 47
9 1055 1028 50	1 1065 1078 42	3 673 792 87	14 840 889 50

15 1510 1504 62	5 4897 4812 36	13 1366 1409 61	2 895 985 54
k= 7 l= 9	6 2236 2062 39	14 1226 1128 59	3 941 937 74
2 966 975 42	7 898 945 36	15 1121 1022 41	5 1183 1300 72
3 2016 2031 57	8 433 431 61	k= 6 l= 10	k= 1 l= 11
4 1804 1701 55	9 610 593 45	0 950 909 68	1 410 457 43
5 465 407 66	12 910 935 41	1 1118 1122 43	2 703 749 31
6 741 805 49	14 791 828 52	3 855 784 46	k= 2 l= 11
7 1598 1577 51	15 2647 2662 50	4 1272 1249 60	0 1074 1067 53
8 1572 1557 51	16 1309 1249 50	5 2054 2044 49	1 727 784 61
9 562 613 58	k= 1 l= 10	6 934 923 40	6 862 836 40
10 705 614 50	1 659 619 38	7 1119 1146 49	7 629 554 43
13 1633 1593 59	2 773 793 34	9 717 761 51	9 888 856 44
14 1705 1713 57	3 2011 1945 37	11 459 445 72	10 865 887 43
15 1065 896 55	4 1852 1955 40	14 511 516 75	k= 3 l= 11
k= 8 l= 9	5 718 626 38	k= 7 l= 10	1 1118 1042 46
0 3276 3216 67	6 992 929 40	3 522 621 78	2 1030 1044 39
1 917 902 48	7 823 862 38	7 533 553 65	3 631 626 49
4 1320 1252 62	9 1601 1581 45	8 509 588 72	8 1151 1127 55
5 2383 2401 52	12 1212 1213 57	9 1072 1022 53	9 1223 1225 57
6 1025 1027 48	13 2365 2433 47	13 1013 1008 56	10 644 639 53
10 2157 2215 52	14 1784 1782 49	k= 8 l= 10	12 623 572 57
11 1136 1144 54	15 1462 1547 56	0 969 1069 68	13 787 709 50
13 781 736 54	k= 2 l= 10	1 1248 1195 51	k= 4 l= 11
14 746 695 57	1 794 824 38	3 871 909 56	0 2812 2839 74
k= 9 l= 9	4 1728 1714 41	4 693 660 61	1 1144 1228 47
3 1797 1902 65	5 4175 4160 38	7 972 955 47	4 776 786 47
4 1563 1610 66	6 2158 2185 41	11 732 703 58	5 1728 1628 46
5 588 548 67	7 704 679 42	k= 9 l= 10	6 1171 1112 54
6 1076 1067 50	9 1232 1317 50	3 817 767 67	9 643 798 60
7 1399 1435 64	12 446 509 69	4 574 613 78	10 1669 1598 51
8 1538 1507 59	13 573 573 57	6 804 756 53	11 680 686 53
13 1452 1596 66	14 656 787 62	7 1203 1262 61	k= 5 l= 11
14 1768 1689 59	15 2220 2239 53	8 608 662 69	1 1187 1233 45
k= 10 l= 9	16 1126 1160 54	10 707 605 57	2 1286 1225 44
0 2550 2600 71	k= 3 l= 10	11 576 484 72	3 905 881 46
1 721 661 53	1 706 726 45	k= 10 l= 10	4 1045 965 41
4 1388 1402 59	2 542 500 41	0 1611 1537 69	8 1822 1819 52
5 1796 1906 65	3 2090 2100 44	1 534 540 83	9 1865 1847 54
6 1211 1238 54	4 1363 1357 49	2 867 843 48	10 633 637 56
10 1740 1674 61	5 907 834 42	3 1164 1223 57	11 696 685 54
11 558 609 75	6 519 499 51	7 1016 976 52	12 1148 1173 48
13 572 500 76	7 933 941 40	11 548 618 83	13 1176 1215 56
k= 11 l= 9	9 1321 1308 49	12 806 836 71	14 486 451 77
2 800 737 50	12 654 767 55	k= 11 l= 10	k= 6 l= 11
3 1288 1301 54	13 2337 2357 48	3 1211 1162 61	0 2854 2866 78
4 1052 1135 61	14 1728 1699 56	4 746 906 78	1 1570 1680 42
8 1495 1507 72	15 1227 1206 54	6 822 769 62	4 631 585 55
10 560 649 81	k= 4 l= 10	7 1219 1236 66	5 2018 2129 54
k= 12 l= 9	0 1023 1160 65	8 1175 1126 56	6 907 873 44
0 2139 2002 70	1 966 938 38	11 959 893 57	7 502 496 67
2 716 712 53	3 918 886 42	k= 12 l= 10	8 570 620 63
4 1410 1468 63	4 1645 1605 45	0 1145 1131 62	9 1219 1203 48
5 1092 1264 85	5 3635 3616 42	1 750 848 58	10 1589 1559 57
6 1083 1123 58	6 1764 1738 46	2 1045 972 45	11 872 908 49
10 1478 1476 58	7 705 699 46	3 938 944 78	12 516 577 77
k= 13 l= 9	9 884 994 53	5 1237 1353 82	13 497 468 77
4 1185 1045 62	14 681 666 59	7 712 782 79	k= 7 l= 11
8 739 844 79	15 1867 1937 59	k= 13 l= 10	1 1533 1490 44
k= 14 l= 9	k= 5 l= 10	1 573 588 81	2 1838 1747 47
0 1629 1587 68	1 860 839 47	2 573 556 73	3 1067 1031 49
2 1130 1116 43	2 509 521 74	3 1450 1467 71	4 623 651 70
4 1080 1157 69	3 851 829 50	4 1120 1000 64	8 1942 1935 54
6 1073 1097 63	4 868 878 48	6 1011 995 65	9 1778 1853 58
k= 0 l= 10	5 531 476 55	7 1454 1363 66	10 698 656 60
1 505 549 31	9 1527 1489 52	8 633 699 87	11 622 662 67
4 2087 2098 38	12 612 703 59	k= 14 l= 10	12 1137 1133 53

13 1394 1411 65	8 1986 1957 48	6 564 593 62	4 1695 1694 54
k= 8 l= 11	9 2028 2010 50	7 774 838 51	5 2898 2846 48
0 2339 2287 81	10 1054 1047 56	8 559 556 66	6 2069 2100 53
1 1345 1343 51	k= 4 l= 12	9 472 532 75	7 468 381 71
4 774 807 64	0 3199 3265 74	k= 4 l= 13	9 682 686 59
5 2094 2156 62	1 1983 2090 50	0 1383 1358 60	k= 3 l= 14
6 1475 1368 60	2 899 950 41	1 1069 1093 48	1 714 768 67
9 1147 1151 47	4 1045 1080 40	4 1446 1444 58	3 1072 1079 52
10 1988 1926 57	9 1239 1239 48	5 1766 1811 57	4 1692 1713 55
11 979 929 50	10 2361 2442 53	6 1126 1149 54	5 585 530 64
k= 9 l= 11	11 1400 1365 61	10 835 838 62	9 1150 1223 59
1 1253 1233 44	k= 5 l= 12	11 1050 1120 64	k= 4 l= 14
2 1514 1516 47	4 1276 1142 62	k= 5 l= 13	1 885 816 53
3 635 619 80	7 587 566 60	3 1473 1469 53	4 1867 1846 56
8 1310 1370 57	8 1239 1254 60	4 1820 1669 57	5 2295 2214 54
9 1735 1739 65	9 1260 1298 60	6 1091 1093 46	6 1550 1662 65
10 640 714 69	10 879 872 47	7 1497 1429 62	9 797 800 55
k= 10 l= 11	12 571 579 69	8 1092 1137 56	k= 5 l= 14
0 1619 1624 56	k= 6 l= 12	9 742 757 55	3 765 720 66
1 1418 1354 45	0 2210 2106 89	k= 6 l= 13	4 717 826 70
2 545 560 73	1 1375 1426 54	0 2284 2073 89	k= 6 l= 14
5 1913 1961 70	2 759 836 56	1 876 1070 53	1 762 920 74
6 677 771 76	4 780 850 57	4 1031 1156 67	3 661 619 78
9 1085 1140 57	5 562 673 70	5 1718 1738 66	4 1173 1151 52
10 1404 1270 68	6 866 920 52	6 1390 1336 62	5 1298 1215 52
k= 11 l= 11	8 616 510 58	10 1402 1333 65	6 1321 1333 59
1 727 630 57	9 940 944 53	k= 7 l= 13	k= 8 l= 14
2 1036 1019 49	10 1170 1160 57	1 646 560 67	0 1192 1308 76
3 959 889 66	11 774 720 54	3 1453 1514 67	1 538 689 88
8 1355 1339 53	k= 7 l= 12	4 1883 1850 69	3 656 716 96
9 1502 1313 70	8 938 782 47	6 1062 1017 49	k= 2 l= 15
k= 12 l= 11	k= 8 l= 12	7 1454 1462 71	0 864 801 72
0 953 998 76	1 695 519 85	8 832 840 55	k= 3 l= 15
1 1242 1300 48	2 836 884 57	9 877 868 52	1 753 812 71
5 1713 1747 82	4 832 736 60	k= 8 l= 13	2 545 608 76
k= 13 l= 11	5 966 910 55	0 1548 1560 70	4 642 652 67
2 424 146 57	6 1008 965 52	1 1159 1156 50	k= 4 l= 15
k= 0 l= 12	7 622 566 70	4 1847 1748 67	0 1016 1187 88
0 5249 5075 40	8 677 587 64	5 1849 1843 65	1 1207 1279 50
1 2580 2803 32	k= 9 l= 12	6 1489 1376 57	4 594 625 80
4 644 584 45	2 701 785 80	k= 9 l= 13	5 890 788 53
9 1268 1250 56	3 648 628 83	3 1062 1283 80	6 832 897 60
10 2887 2903 45	k= 10 l= 12	4 1540 1663 72	k= 5 l= 15
11 2319 2338 50	2 858 913 72	6 635 682 82	1 1194 1207 53
k= 1 l= 12	3 738 800 85	7 1013 930 53	2 1173 1165 48
1 1272 1299 43	5 884 844 66	k= 10 l= 13	k= 6 l= 15
2 1011 1002 35	7 852 894 66	0 1644 1694 77	0 1360 1401 93
3 595 584 48	8 1006 930 54	1 731 704 82	1 1306 1398 56
4 991 1046 42	k= 11 l= 12	4 1404 1402 61	k= 7 l= 15
7 1384 1475 50	1 1004 985 50	5 1112 1148 62	1 1508 1439 48
8 2458 2438 45	2 979 928 55	k= 0 l= 14	k= 0 l= 16
9 2247 2291 48	k= 12 l= 12	1 729 758 48	0 2005 1981 57
10 930 970 49	0 1053 1135 72	4 2060 2085 49	1 2112 2269 43
k= 2 l= 12	1 687 657 65	5 2855 2860 47	k= 1 l= 16
0 4093 3953 60	2 742 805 82	6 2579 2648 49	1 1140 1258 49
1 2505 2528 46	3 931 916 81	9 808 848 53	2 843 796 33
2 584 564 42	k= 1 l= 13	k= 1 l= 14	k= 2 l= 16
4 1258 1264 53	3 464 549 67	1 627 592 58	0 2421 2536 83
9 1311 1300 54	4 653 654 50	2 940 925 32	1 2086 2185 52
10 2768 2726 46	k= 2 l= 13	3 1327 1273 56	
11 1645 1720 53	4 783 816 48	4 1727 1793 54	
k= 3 l= 12	5 743 750 54	6 872 849 47	
1 1144 1177 50	10 709 679 54	7 502 459 68	
2 1466 1445 41	k= 3 l= 13	9 1281 1242 60	
4 1343 1300 53	3 594 610 63	k= 2 l= 14	
7 1268 1184 54	4 1269 1262 58	1 632 686 62	

k= 1 l= 0	k= 4 l= 1	2 346 303 119	12 315 399 90
16 74 148 220	6 110 170 68	5 107 243 273	14 177 354 108
k= 2 l= 0	9 181 154 113	6 428 221 123	16 78 19 150
8 241 87 74	14 394 415 91	7 249 326 179	17 438 292 100
k= 3 l= 0	17 318 31 120	10 261 335 170	18 103 83 152
16 375 250 97	19 209 189 181	11 268 76 79	20 111 33 159
k= 5 l= 0	k= 5 l= 1	12 384 501 148	k= 4 l= 2
16 259 321 141	1 201 179 110	k= 14 l= 1	2 284 138 55
k= 8 l= 0	4 142 189 116	8 385 572 164	10 60 299 190
10 313 160 66	9 265 292 58	9 395 397 151	11 260 141 88
14 391 469 118	11 289 326 99	12 332 439 178	12 116 162 102
18 239 203 176	k= 6 l= 1	13 384 194 97	13 343 168 92
k= 9 l= 0	1 270 209 128	k= 15 l= 1	14 303 381 115
6 257 295 87	2 280 272 75	1 325 30 115	17 310 269 131
18 263 172 177	3 191 24 101	2 286 249 68	18 208 225 109
k= 10 l= 0	4 36 90 103	3 56 115 140	20 203 46 104
14 261 110 148	6 158 86 63	5 179 130 82	k= 5 l= 2
k= 11 l= 0	7 188 122 59	6 229 94 69	2 277 214 70
6 468 396 105	12 251 320 130	7 433 357 143	4 55 42 163
10 53 109 142	17 352 83 121	8 277 158 70	7 130 167 71
k= 12 l= 0	19 502 626 122	10 417 349 155	8 91 158 96
12 296 658 188	k= 7 l= 1	11 248 486 219	10 178 236 67
k= 13 l= 0	6 249 106 62	k= 16 l= 1	11 186 117 77
4 151 333 247	9 142 191 82	0 172 125 93	12 108 156 108
14 349 406 168	11 69 233 130	5 424 49 140	14 182 364 97
k= 14 l= 0	16 436 561 115	7 424 675 176	16 196 214 103
4 388 384 145	17 147 516 222	9 446 729 171	18 136 279 143
12 148 564 284	19 375 461 137	10 236 160 227	k= 6 l= 2
14 488 143 120	k= 8 l= 1	k= 17 l= 1	2 138 95 36
k= 15 l= 0	3 211 215 46	1 94 15 98	4 181 139 48
4 168 242 166	6 219 171 81	4 105 466 149	8 152 21 72
10 369 439 175	8 183 345 100	5 428 222 150	10 197 171 125
k= 16 l= 0	9 295 247 69	6 235 424 241	12 111 66 103
2 269 314 108	12 122 60 76	8 142 488 130	13 192 62 81
8 591 838 147	14 358 363 118	k= 18 l= 1	14 106 158 185
k= 18 l= 0	17 340 263 142	0 554 293 134	16 242 175 144
2 159 291 106	k= 9 l= 1	5 311 218 75	18 323 65 142
4 154 186 115	6 326 349 105	k= 0 l= 2	19 121 276 114
6 515 168 129	11 193 360 88	6 332 810 57	k= 7 l= 2
k= 1 l= 1	12 347 194 111	8 182 56 59	1 222 302 130
6 134 48 55	16 341 310 121	12 232 194 99	4 298 363 104
12 124 159 149	17 176 114 114	16 362 316 88	5 131 136 67
14 141 87 95	k= 10 l= 1	17 218 219 159	6 254 287 105
15 187 137 146	1 351 476 76	18 186 98 102	10 301 38 88
16 148 126 169	3 98 300 83	19 435 562 79	12 259 30 65
17 376 434 107	6 312 227 120	20 323 131 83	16 352 152 110
18 431 501 112	8 129 44 90	k= 1 l= 2	18 280 88 159
19 204 137 171	9 422 481 100	10 95 193 110	k= 8 l= 2
20 244 142 164	11 75 142 139	12 62 227 197	0 354 181 118
k= 2 l= 1	12 278 143 130	16 149 68 168	2 328 195 94
1 84 58 55	14 174 519 210	17 161 134 114	8 129 244 85
2 98 76 41	17 248 123 169	18 267 65 137	10 73 30 219
3 113 223 90	k= 11 l= 1	20 210 71 124	12 153 345 175
11 107 142 94	1 243 177 114	k= 2 l= 2	13 407 578 110
12 265 142 85	5 82 249 106	0 423 363 114	14 378 96 101
16 218 181 92	11 205 140 86	2 87 240 59	15 332 13 121
17 241 75 88	12 177 78 189	10 222 243 97	17 330 233 138
19 220 205 106	16 315 99 156	12 187 269 83	18 327 176 138
k= 3 l= 1	k= 12 l= 1	14 316 109 94	k= 9 l= 2
1 62 222 77	8 162 251 208	16 308 257 107	2 146 88 57
11 177 209 74	9 162 538 91	17 120 130 93	4 397 441 94
14 196 308 130	11 203 421 140	18 84 86 163	5 236 153 88
16 107 260 214	12 374 362 88	20 90 179 124	8 275 38 117
17 399 309 104	13 328 88 138	k= 3 l= 2	10 268 272 86
19 422 331 110	16 65 37 189	10 203 294 107	12 200 123 84
20 391 559 126	k= 13 l= 1	11 194 221 117	13 96 126 134

14	197	139	97	7	523	357	123	13	255	349	145	k=	15	l=	3
15	322	353	91	8	194	17	98	17	395	383	110	1	119	181	80
16	217	213	188	9	249	260	81	19	90	310	269	2	308	310	125
18	132	156	251	10	393	85	168	k=	7	l=	3	3	36	13	119
k=	10	l=	2	k=	17	l=	2	4	70	126	196	4	458	626	147
2	307	76	100	2	391	196	112	5	304	456	98	5	504	555	93
4	432	394	100	4	105	80	129	6	84	298	99	6	278	103	65
6	266	215	138	5	115	193	297	14	110	223	129	8	414	432	145
8	245	107	147	6	215	78	81	16	401	488	119	10	62	286	175
12	84	146	243	8	509	75	154	17	163	71	84	k=	16	l=	3
14	411	174	108	k=	18	l=	2	k=	8	l=	3	0	212	113	204
16	62	179	181	0	362	38	158	2	212	294	64	2	509	611	98
17	377	163	91	1	395	49	110	3	216	278	149	5	521	480	92
k=	11	l=	2	2	334	209	72	7	322	164	87	8	345	357	137
1	427	385	85	3	404	447	182	11	204	18	81	10	64	310	177
2	417	408	91	4	301	177	178	14	73	98	183	k=	17	l=	3
4	189	75	60	6	506	295	142	17	62	197	190	1	253	69	88
5	407	33	104	k=	1	l=	3	k=	9	l=	3	3	567	480	130
6	272	176	58	3	201	156	67	4	291	386	86	4	481	602	155
8	223	189	74	4	130	166	88	11	275	83	125	5	205	402	101
10	247	181	108	7	226	245	74	16	418	344	120	6	293	246	72
12	212	136	83	10	216	242	108	17	209	63	107	8	527	425	107
14	130	156	221	11	192	140	101	k=	10	l=	3	k=	18	l=	3
15	280	25	157	13	147	145	98	2	124	377	72	0	381	375	183
16	394	232	129	14	183	292	149	4	277	346	98	5	538	300	135
k=	12	l=	2	15	237	254	89	6	226	209	158	k=	0	l=	4
2	298	268	112	16	96	24	140	7	119	194	95	5	113	141	112
4	348	136	143	17	282	75	125	8	299	204	120	7	153	49	100
6	98	363	258	18	420	529	75	11	202	118	85	8	246	48	79
8	298	291	148	19	446	208	108	13	442	325	110	15	318	498	126
9	362	381	137	20	410	250	125	14	331	263	136	19	330	400	156
10	437	462	81	k=	2	l=	3	16	472	424	82	k=	1	l=	4
12	399	237	128	3	182	27	41	17	164	168	224	3	31	73	102
14	204	186	103	4	246	246	43	k=	11	l=	3	11	351	369	80
k=	13	l=	2	11	151	216	139	4	493	632	111	15	216	41	92
1	439	578	76	12	265	362	114	5	299	451	155	16	295	34	115
2	106	119	98	14	280	250	115	6	260	77	166	17	434	447	107
4	449	302	132	17	176	210	165	7	238	130	157	k=	2	l=	4
5	91	261	109	18	400	424	69	11	356	271	130	7	139	111	113
6	404	40	123	19	231	130	105	12	324	82	136	8	317	250	73
8	100	183	235	k=	3	l=	3	16	90	81	163	13	205	348	138
9	450	436	83	6	158	214	95	k=	12	l=	3	15	320	210	69
14	109	73	147	11	299	167	54	3	516	420	120	17	436	446	101
k=	14	l=	2	14	250	412	94	6	261	242	169	k=	3	l=	4
0	267	108	171	16	405	414	98	8	343	190	135	3	271	230	64
2	365	53	108	k=	4	l=	3	11	377	362	143	5	153	164	99
4	276	218	127	2	263	138	47	12	329	233	145	11	47	36	141
6	168	129	59	4	52	136	163	13	160	59	108	12	94	135	177
8	152	167	227	7	213	46	87	14	435	262	130	13	160	171	95
9	352	208	156	8	157	128	77	k=	13	l=	3	15	94	103	133
10	103	200	135	11	154	357	86	1	313	178	123	16	205	31	144
12	472	362	90	12	222	85	110	2	435	413	96	k=	4	l=	4
k=	15	l=	2	14	199	294	104	5	487	129	111	13	174	143	150
2	412	190	96	17	101	263	144	6	120	91	91	15	108	79	204
4	340	475	118	18	413	475	77	7	211	171	77	16	426	496	105
5	321	174	167	k=	5	l=	3	10	490	483	131	17	245	263	154
6	215	154	72	1	77	343	49	11	347	293	151	19	277	64	165
8	323	441	201	6	173	154	75	12	348	496	169	k=	5	l=	4
9	85	95	143	14	234	265	138	14	448	557	93	1	298	290	88
10	403	120	142	16	389	356	106	k=	14	l=	3	5	144	20	64
12	307	286	133	k=	6	l=	3	4	504	662	90	6	205	188	106
k=	16	l=	2	1	190	401	57	6	516	578	130	7	283	111	77
0	237	84	72	2	199	189	94	7	549	657	132	9	220	265	79
2	386	194	85	7	197	51	107	10	438	642	150	12	50	103	144
4	111	211	290	11	276	270	108	12	153	187	117	13	315	358	70
6	392	261	150	12	326	259	99	13	428	85	135	15	374	65	95

17	250	85	148	11	427	476	136	4	142	53	96	16	255	72	84
19	113	372	191	13	168	99	232	8	172	144	110	k=	11	l=	5
k=	6	l=	4	14	272	115	81	12	278	103	103	1	219	237	75
1	430	541	86	15	399	356	141	13	198	132	136	5	438	485	125
3	250	63	100	k=	13	l=	4	14	75	321	149	7	476	551	118
5	219	311	77	1	444	446	93	16	358	194	108	11	275	32	154
7	170	110	125	3	432	382	139	17	334	188	119	12	393	357	124
9	340	401	91	4	184	18	75	18	119	272	174	k=	12	l=	5
11	272	155	103	5	191	68	214	19	63	46	194	1	319	290	108
13	106	295	148	7	104	60	279	k=	3	l=	5	7	434	555	137
15	240	113	138	9	419	285	126	1	133	93	46	8	111	308	118
16	234	194	85	10	101	29	138	6	199	167	93	9	218	286	212
18	422	553	125	11	268	156	162	9	245	36	95	11	376	184	142
k=	7	l=	4	13	469	303	122	11	177	181	87	12	458	306	130
1	384	339	91	14	310	405	185	16	274	276	94	13	406	305	145
3	265	215	106	k=	14	l=	4	19	316	74	139	k=	13	l=	5
5	63	19	153	1	357	104	117	k=	4	l=	5	5	419	281	138
6	97	251	185	3	344	146	149	1	157	349	58	6	56	215	138
9	239	343	83	5	185	242	82	3	282	246	57	7	424	15	120
11	175	31	86	9	405	273	137	7	247	254	60	9	327	522	177
13	93	114	135	11	484	461	92	12	348	324	65	11	252	204	193
15	394	427	125	12	199	419	110	16	302	29	77	12	412	272	150
17	175	58	209	13	129	207	147	17	332	380	131	k=	14	l=	5
k=	8	l=	4	k=	15	l=	4	19	154	292	231	3	429	459	160
1	392	314	85	4	319	331	173	k=	5	l=	5	5	559	432	133
3	365	340	105	5	82	142	130	1	182	233	48	7	473	561	95
9	247	164	115	7	315	218	66	11	269	163	112	9	325	547	130
11	347	406	67	9	87	507	146	16	449	456	103	12	64	451	182
13	341	424	84	10	177	193	104	17	432	602	80	k=	15	l=	5
14	139	229	122	11	64	167	166	k=	6	l=	5	1	213	273	85
15	120	137	211	k=	16	l=	4	2	153	151	68	2	122	193	113
17	177	112	122	1	290	429	80	7	166	97	74	3	353	111	164
18	182	103	131	2	388	480	119	8	356	328	84	4	344	442	177
k=	9	l=	4	3	401	104	141	12	74	322	218	5	102	189	131
1	435	507	79	4	322	395	205	14	305	419	125	6	158	311	104
5	203	197	151	5	351	65	166	16	356	118	116	8	118	473	330
7	224	248	100	7	138	273	95	17	346	362	139	10	447	569	176
9	274	235	126	9	155	267	116	k=	7	l=	5	11	304	121	210
10	113	332	207	k=	17	l=	4	1	166	148	48	k=	16	l=	5
11	379	412	104	1	321	62	88	9	145	94	90	3	446	310	99
13	340	347	89	3	225	131	228	11	150	175	176	5	394	97	172
15	264	323	143	4	108	366	141	12	317	274	117	9	111	361	128
17	321	120	163	5	333	19	169	16	283	468	109	k=	17	l=	5
k=	10	l=	4	6	567	614	163	k=	8	l=	5	1	153	262	85
1	258	47	122	7	181	100	99	2	201	43	137	4	308	179	193
3	197	724	213	k=	18	l=	4	3	115	165	79	5	110	160	135
7	417	341	102	1	228	322	92	8	279	189	74	k=	18	l=	5
9	347	123	102	2	362	170	126	9	410	275	94	0	357	93	171
11	391	286	107	3	361	117	177	12	196	36	159	k=	0	l=	6
13	248	148	167	4	385	45	168	16	443	95	103	2	200	163	55
14	400	321	124	k=	1	l=	5	17	474	428	117	10	193	179	74
15	224	153	184	5	112	131	116	k=	9	l=	5	17	393	371	114
k=	11	l=	4	7	302	265	69	1	198	455	72	18	139	294	149
4	142	378	237	8	64	132	83	9	162	130	175	19	489	638	111
6	71	525	134	9	102	58	151	11	397	376	75	k=	1	l=	6
7	354	202	130	10	204	36	109	12	290	239	130	8	271	120	80
9	401	389	113	11	143	190	152	16	290	121	151	10	155	10	84
10	411	118	111	12	130	191	106	k=	10	l=	5	11	229	257	116
13	133	393	122	14	322	458	115	1	335	25	99	16	224	117	165
15	405	423	130	16	410	288	96	3	302	284	143	17	296	102	123
k=	12	l=	4	17	186	178	112	8	422	141	97	18	390	74	115
1	59	256	114	18	417	229	110	9	332	285	131	k=	2	l=	6
4	340	595	182	19	229	12	183	11	418	365	70	0	385	355	108
5	545	744	124	k=	2	l=	5	12	172	139	112	8	276	255	87
7	350	461	96	1	165	190	51	13	481	678	111	10	242	166	68
9	378	308	87	2	136	80	47	14	375	542	133	12	310	526	111

13	91	239	140	12	171	45	176	7	200	56	108	4	247	352	184
17	248	185	150	13	195	35	172	9	280	378	97	7	305	322	136
18	88	56	172	14	178	43	195	11	227	218	121	8	144	152	96
19	395	383	123	15	107	223	154	12	208	123	80	13	373	231	124
k=	3	1=	6	16	384	274	133	14	242	90	78	14	125	115	140
6	210	250	100	k=	10	1=	6	15	320	140	73	k=	11	1=	7
7	231	199	99	4	459	276	125	17	385	220	131	4	152	380	181
8	301	257	84	6	365	198	115	18	411	296	77	5	397	509	94
10	278	108	56	8	385	347	116	k=	2	1=	7	6	122	314	110
11	167	266	144	10	466	596	117	2	187	185	134	7	175	201	91
16	176	225	111	14	245	119	176	7	147	181	81	11	327	51	70
17	187	249	180	k=	11	1=	6	8	46	57	142	12	361	85	141
18	63	214	180	1	232	327	72	11	182	80	92	14	286	216	91
k=	4	1=	6	2	173	333	61	12	366	323	100	k=	12	1=	7
2	291	161	91	5	492	430	113	13	347	58	96	4	429	49	131
8	192	70	68	12	179	113	102	14	216	37	133	6	225	62	74
10	286	196	101	14	178	357	125	15	194	397	175	7	379	314	96
11	100	110	115	15	279	82	180	17	292	244	147	8	97	114	91
12	305	296	102	k=	12	1=	6	18	289	245	147	12	406	438	156
13	332	381	108	2	462	623	102	k=	3	1=	7	k=	13	1=	7
17	201	202	132	4	250	232	67	5	183	212	116	4	243	247	242
18	89	30	158	6	109	226	115	7	320	314	90	6	192	87	76
k=	5	1=	6	8	416	388	83	14	178	113	104	10	371	290	161
1	128	164	69	9	163	134	94	15	160	270	196	11	512	408	126
7	320	299	86	10	140	396	281	16	134	68	135	12	249	18	93
8	130	111	96	14	101	155	284	17	191	215	202	k=	14	1=	7
11	399	430	90	k=	13	1=	6	k=	4	1=	7	0	116	283	128
12	295	491	130	1	373	239	106	2	249	178	92	2	155	552	109
16	383	160	120	2	355	386	125	3	151	55	73	4	269	518	246
17	423	374	111	5	255	228	218	4	251	94	103	6	576	588	146
18	236	173	174	8	504	621	93	11	279	194	116	7	519	681	106
k=	6	1=	6	9	434	192	130	14	370	371	106	8	446	186	142
0	326	249	128	10	86	378	146	17	122	416	250	10	253	288	202
8	231	248	121	12	89	134	158	k=	5	1=	7	k=	15	1=	7
10	261	62	114	k=	14	1=	6	6	68	146	198	1	271	28	118
12	262	20	72	0	97	328	233	11	305	252	118	2	506	361	104
13	207	39	158	2	447	611	111	14	115	304	133	3	218	121	85
14	279	383	136	4	492	486	97	16	469	410	111	5	137	179	110
16	353	243	143	6	440	607	163	17	244	1	108	6	526	152	145
17	62	226	188	7	487	613	134	k=	6	1=	7	7	393	696	213
18	182	68	217	8	113	371	291	2	186	76	127	8	254	89	84
k=	7	1=	6	9	580	599	134	3	309	238	117	k=	16	1=	7
2	140	55	44	10	192	228	249	8	251	318	129	0	278	170	210
3	332	128	100	k=	15	1=	6	11	315	341	120	2	448	427	116
4	203	182	62	2	88	385	128	14	341	19	113	4	564	584	151
8	337	145	94	4	537	636	145	17	403	493	134	5	413	410	120
10	227	220	145	5	104	55	117	k=	7	1=	7	6	625	681	148
12	79	73	238	6	485	278	158	6	127	193	93	k=	17	1=	7
14	301	364	90	8	359	404	191	7	373	512	117	1	168	235	98
16	317	325	144	10	117	164	302	14	59	303	181	k=	0	1=	8
k=	8	1=	6	k=	16	1=	6	16	483	454	111	5	159	151	83
0	145	273	237	0	111	91	278	17	412	132	128	6	78	107	115
4	147	240	200	1	310	374	107	k=	8	1=	7	7	209	97	116
6	177	279	174	2	416	396	126	2	299	175	89	8	158	36	91
8	413	455	100	4	107	478	146	3	279	126	47	13	362	423	114
10	175	154	92	6	433	546	117	11	414	469	114	15	341	363	122
12	410	313	99	7	483	463	173	13	272	350	156	k=	1	1=	8
14	121	237	216	k=	17	1=	6	14	372	237	116	5	192	98	117
15	172	256	114	2	384	452	100	k=	9	1=	7	6	280	318	63
16	128	83	242	4	456	550	113	4	389	545	127	11	255	256	78
17	405	157	126	5	129	144	133	5	395	424	126	13	293	56	114
k=	9	1=	6	k=	1	1=	7	6	176	174	178	15	291	10	126
1	174	195	60	1	96	203	82	7	193	103	177	16	353	209	124
2	181	56	44	2	156	89	83	14	158	155	207	k=	2	1=	8
3	492	556	119	4	81	77	100	k=	10	1=	7	3	223	105	105
5	372	370	123	5	156	196	73	3	422	157	93	5	139	104	143

7	265	328	102	13	290	352	169	17	89	162	276	8	325	230	187
8	159	17	91	k=	10	1=	8	k=	3	1=	9	9	240	170	199
13	296	261	125	0	336	573	196	1	142	233	74	11	203	86	104
15	270	84	139	1	381	240	118	2	207	227	44	k=	13	1=	9
k=	3	1=	8	3	468	554	139	9	237	374	93	1	222	94	86
3	132	72	146	9	446	311	122	11	263	140	137	2	291	40	142
5	288	168	94	11	310	398	156	12	287	38	75	3	540	577	145
6	195	343	125	12	389	576	150	16	380	375	129	5	101	148	92
11	243	192	134	14	376	111	142	k=	4	1=	9	6	173	146	100
12	384	195	96	k=	11	1=	8	2	401	459	100	7	522	132	136
15	309	270	78	3	484	472	148	3	105	177	102	9	453	394	160
16	240	39	163	4	145	252	95	7	142	193	108	k=	14	1=	9
17	345	404	96	5	55	106	146	8	103	259	204	1	507	546	115
k=	4	1=	8	6	516	515	118	9	74	205	144	3	174	161	280
3	125	71	79	7	247	152	190	13	391	462	138	5	261	283	181
8	341	179	97	9	197	473	221	14	427	607	118	7	467	326	106
13	410	340	106	10	439	75	113	16	90	94	172	k=	15	1=	9
15	187	92	178	11	429	521	132	k=	5	1=	9	1	280	390	85
16	413	256	116	k=	12	1=	8	1	423	470	104	2	139	304	123
17	469	554	119	1	227	230	79	5	235	281	72	3	190	156	103
k=	5	1=	8	3	177	449	86	9	286	384	126	4	580	476	140
1	164	190	75	4	565	607	134	11	56	123	172	5	185	111	301
3	328	373	117	5	542	582	126	12	190	56	99	k=	0	1=	10
5	161	29	142	9	226	121	86	16	320	339	86	0	94	120	182
6	107	6	102	11	154	369	130	k=	6	1=	9	2	75	15	87
11	230	82	142	k=	13	1=	8	2	366	239	76	3	48	373	157
12	437	555	104	4	177	67	260	7	238	338	82	10	357	428	69
13	140	113	122	5	120	269	290	9	442	343	101	11	108	317	229
15	400	481	130	7	200	417	105	13	418	348	107	13	153	206	140
17	361	595	161	10	438	75	148	k=	7	1=	9	k=	1	1=	10
k=	6	1=	8	k=	14	1=	8	1	472	408	100	8	161	184	166
3	417	439	70	4	391	412	184	11	268	153	142	10	77	84	149
5	107	141	102	5	122	465	116	12	154	26	145	11	362	383	118
7	75	122	215	6	563	691	154	k=	8	1=	9	16	342	231	142
13	298	305	133	7	495	698	167	2	216	156	47	k=	2	1=	10
15	214	273	192	9	403	374	170	3	73	80	121	0	67	200	116
16	155	119	227	k=	15	1=	8	7	349	419	134	2	275	175	94
k=	7	1=	8	3	339	364	180	8	123	54	208	3	309	285	67
1	308	153	121	4	408	318	168	9	368	80	113	8	309	452	82
2	209	324	155	7	179	329	297	12	429	468	126	10	280	166	77
3	300	257	133	k=	16	1=	8	k=	9	1=	9	11	302	83	117
6	158	100	95	1	537	676	107	1	278	197	90	k=	3	1=	10
7	345	198	109	3	361	316	195	2	378	225	123	8	347	577	119
9	141	205	107	4	232	239	82	9	163	320	109	10	124	142	118
13	229	271	101	k=	1	1=	9	10	376	607	141	11	177	311	189
15	176	380	126	1	214	241	87	11	147	41	119	k=	4	1=	10
k=	8	1=	8	4	142	132	139	12	308	409	161	2	195	79	75
0	293	472	129	5	363	393	85	k=	10	1=	9	8	305	426	124
1	177	275	64	6	207	41	122	2	209	263	104	10	112	213	129
3	465	678	114	9	263	80	119	3	497	352	136	11	242	231	137
5	208	167	69	10	299	213	70	7	310	491	175	12	117	220	142
7	173	381	91	11	121	220	120	8	259	97	75	13	170	263	124
10	176	216	101	12	417	332	94	9	440	119	113	k=	5	1=	10
12	357	588	139	13	207	329	168	12	194	169	218	6	181	252	98
13	104	179	152	14	255	416	168	k=	11	1=	9	7	407	258	102
14	392	365	135	15	149	265	131	1	221	76	55	8	396	494	71
15	412	184	128	16	411	24	111	5	140	241	113	10	353	298	120
k=	9	1=	8	17	91	79	177	6	283	116	69	11	357	71	71
1	209	474	74	k=	2	1=	9	7	412	524	101	k=	6	1=	10
3	179	200	226	0	323	515	153	9	249	95	86	2	228	269	62
5	297	306	137	2	366	247	65	11	166	157	107	8	164	529	197
7	89	111	239	7	288	59	90	12	264	164	100	10	334	336	134
8	122	366	123	8	340	307	103	k=	12	1=	9	12	273	49	136
9	249	247	159	12	201	251	93	1	203	171	170	13	125	200	236
10	231	261	120	13	158	211	185	3	282	85	212	k=	7	1=	10
11	437	424	112	16	208	100	116	7	221	624	263	1	198	18	64

2	239	130	62	8	165	58	98	5	271	187	126	6	106	209	147
4	279	192	164	11	381	434	118	6	152	231	187	8	479	334	143
5	120	78	109	12	104	87	156	7	337	303	124	9	418	298	145
6	461	509	106	13	120	279	251	8	151	54	107	k= 10	l= 12		
10	173	391	205	14	246	61	169	12	170	299	207	0	311	298	163
11	412	553	86	k= 3	l= 11			13	219	216	114	1	434	239	130
12	367	373	143	4	116	245	112	k= 1	l= 12			4	425	483	116
14	207	300	206	5	129	85	116	5	154	84	115	6	112	391	297
k= 8	l= 10			6	76	326	233	6	277	441	132	k= 11	l= 12		
2	251	539	90	7	144	28	109	11	148	314	143	3	594	638	108
5	95	443	264	11	432	485	72	12	303	162	91	4	441	224	186
6	358	183	130	14	475	404	112	13	381	173	127	5	573	489	141
8	327	514	104	k= 4	l= 11			k= 2	l= 12			6	334	423	208
9	412	625	132	2	167	126	62	3	234	270	163	7	589	458	139
10	446	480	80	3	290	372	134	5	95	375	151	k= 12	l= 12		
12	206	309	203	7	278	330	95	6	419	392	98	4	143	547	123
13	265	561	182	8	211	152	161	7	293	218	80	k= 1	l= 13		
k= 9	l= 10			12	226	461	193	8	179	125	183	1	240	294	62
1	229	277	77	14	200	234	192	12	259	237	164	2	271	49	90
2	338	115	137	k= 5	l= 11			13	211	267	126	5	252	155	144
5	97	50	123	5	93	44	126	k= 3	l= 12			6	387	274	115
9	525	676	118	6	385	415	109	3	437	380	106	7	400	531	84
12	296	33	92	7	367	89	106	5	211	179	156	8	337	65	76
k= 10	l= 10			k= 6	l= 11			6	224	53	91	9	357	358	133
4	316	249	188	2	166	83	66	11	373	163	126	10	309	109	147
5	230	254	81	3	430	509	123	12	153	13	130	11	109	181	161
6	276	192	182	k= 7	l= 11			13	263	196	105	12	199	279	209
8	173	522	244	5	369	295	87	k= 4	l= 12			k= 2	l= 13		
9	183	188	112	6	273	425	157	3	305	548	157	1	438	589	84
10	443	529	138	7	199	87	95	5	204	236	182	2	289	141	107
k= 11	l= 10			k= 8	l= 11			6	216	363	121	3	377	76	108
1	269	266	223	2	487	529	89	7	281	32	78	6	383	368	119
2	91	267	84	3	224	48	76	8	144	208	226	8	156	89	87
5	161	109	258	7	340	339	137	12	89	196	174	9	172	99	113
9	139	347	139	8	168	295	113	13	369	277	83	11	490	518	116
10	607	648	137	12	234	490	218	k= 5	l= 12			12	158	556	153
k= 12	l= 10			k= 9	l= 11			1	127	373	109	k= 3	l= 13		
4	217	497	249	4	141	198	98	2	448	229	102	1	289	476	83
6	368	427	183	5	156	400	78	3	388	166	121	2	183	408	91
8	570	494	136	6	177	201	210	5	231	291	168	5	366	344	125
9	469	336	136	7	223	17	207	6	355	245	131	10	176	31	123
k= 13	l= 10			11	405	361	142	11	408	435	123	11	334	42	132
5	311	108	235	k= 10	l= 11			k= 6	l= 12			k= 4	l= 13		
k= 14	l= 10			3	347	263	176	3	403	498	151	2	439	472	110
0	383	412	190	4	419	381	165	7	155	250	209	3	128	48	124
1	465	450	82	7	211	10	99	12	360	446	156	7	398	384	134
4	508	531	184	8	124	204	135	k= 7	l= 12			8	123	367	244
k= 1	l= 11			k= 11	l= 11			1	150	221	58	9	417	428	82
3	213	98	140	4	300	89	205	2	87	365	125	k= 5	l= 13		
4	220	145	88	5	61	457	163	3	152	46	252	1	484	631	111
5	244	32	79	6	239	7	89	4	497	461	125	2	573	175	146
6	364	276	104	7	158	114	264	5	436	301	126	5	317	371	148
7	105	71	204	k= 12	l= 11			6	164	163	211	10	224	160	186
8	399	334	97	2	188	283	103	7	187	443	212	11	65	18	192
9	298	313	130	3	639	540	151	9	384	413	135	k= 6	l= 13		
10	140	302	126	4	263	219	77	10	234	218	104	2	202	323	58
11	114	51	219	6	268	42	70	11	267	382	187	7	209	407	212
12	169	368	132	7	332	505	140	k= 8	l= 12			8	246	219	188
13	438	300	106	k= 13	l= 11			0	621	468	153	9	154	277	140
14	473	276	112	1	173	324	101	3	571	564	131	k= 7	l= 13		
15	366	125	121	3	517	575	111	9	400	366	141	2	270	179	70
k= 2	l= 11			4	64	256	161	10	307	143	165	5	136	384	131
2	280	258	82	5	543	438	100	k= 9	l= 12			k= 8	l= 13		
3	74	151	223	k= 0	l= 12			1	527	698	133	2	498	213	124
4	343	139	102	2	353	388	71	4	471	390	151	3	86	59	147
5	408	607	104	3	286	90	132	5	379	344	173	7	397	434	146

8	239	279	92	1	148	458	92
k= 8 l= 13				2	333	64	88
1	86	186	97	3	151	117	128
2	393	384	156	4	339	341	144
5	302	186	189	5	273	27	99
k= 10 l= 13				6	276	126	101
2	460	106	109	7	220	190	171
3	89	38	142	k= 2 l= 15			
k= 11 l= 13				1	547	637	115
1	238	143	103	2	87	95	107
2	344	51	75	3	288	150	164
k= 0 l= 14				4	284	443	162
0	165	339	124	5	359	560	157
2	313	199	61	6	382	347	91
3	116	45	228	7	213	324	127
7	416	312	119	k= 3 l= 15			
8	224	162	109	3	383	314	143
10	257	54	107	5	245	12	104
k= 1 l= 14				6	92	167	278
5	104	448	169	k= 4 l= 15			
8	150	78	211	2	236	122	95
10	327	46	87	3	288	344	195
k= 2 l= 14				k= 5 l= 15			
0	352	298	124	3	405	408	165
2	120	226	88	4	546	572	140
3	278	307	86	5	413	19	139
8	504	518	113	k= 6 l= 15			
10	393	335	137	2	284	136	189
k= 3 l= 14				3	212	291	104
2	494	632	86	4	488	545	150
6	513	533	117	k= 0 l= 16			
7	107	253	161	2	344	136	74
8	235	98	103				
k= 4 l= 14							
0	238	325	74				
2	213	397	146				
7	340	446	151				
8	316	496	167				
k= 5 l= 14							
1	426	462	138				
2	464	211	103				
5	449	396	120				
6	298	70	172				
7	339	76	146				
8	188	325	211				
k= 6 l= 14							
0	617	798	142				
2	105	374	85				
7	507	576	127				
8	129	465	113				
k= 7 l= 14							
1	347	258	175				
2	394	394	160				
3	187	108	99				
4	221	58	239				
5	487	149	125				
6	231	258	225				
k= 8 l= 14							
2	494	544	155				
4	586	268	136				
5	325	395	131				
k= 9 l= 14							
1	148	57	117				
2	176	210	117				
3	584	402	144				
k= 1 l= 15							

Descrição da estrutura

A estrutura da furcalita consiste de camadas $[(UO_2)_3O_2(PO_4)_2]_n^{4n-}$, similares àquelas da dumontita (Piret & Piret-Meunier 1988). Os poliedros de coordenação constituem-se de: bipirâmide hexagonal para U(1), bipirâmides pentagonais para U(2) e U(3), e tetraedros para P(6) e P(7), (Figura 17).

Figura 17. Bipirâmides pentagonais e hexagonal ao redor do urânio e tetraedros ao redor do fósforo.

As camadas são paralelas a (010) e conectadas por dois íons cálcio e sete moléculas de água. O poliedro de coordenação para Ca(4), representado na Figura 18, é o prisma trigonal monoencapuzado (sete vértices).

Figura 18: Prisma trigonal monoencapuzado ao redor de $\text{Ca}(4)$.

Para a determinação do poliedro formado ao redor de Ca(5), utilizaram-se os métodos de Porai-Koshits & Aslanov (1972) e de Muetterties & Guggenberger (1974). O poliedro de oito vértices de referência é o dodecaedro, sendo dois poliedros alternativos o antiprisma quadrado e o prisma trigonal biencapuzado, que podem ser gerados a partir do dodecaedro. Em um dodecaedro, existem vértices formados pela intersecção de quatro (tipo A) e de cinco arestas (tipo B).

A união dos vértices tipo B dá origem a arestas tipo b. No caso da furcalita, as arestas tipo b são aquelas que interligam O(20), O(22), O(28) e O(24). Um critério importante na definição do poliedro de oito vértices é o cálculo dos ângulos δ , formados entre pares de faces que se intersectam ao longo das arestas tipo b.

Um dodecaedro é caracterizado, também, pela intersecção de dois trapezóides ortogonais. Distorções da forma dodecaédrica levam à deformação destes planos trapezoidais. A não-planaridade dos átomos que formariam os trapezóides é um parâmetro útil para definir poliedros de oito vértices. No caso da furcalita, os dois trapezóides ortogonais seriam formados, respectivamente, por O(24)-O(22)-O(30)-O(13) e O(20)-O(28)-O(25)-O(11).

A partir de cada trapezóide, são considerados dois triângulos: o primeiro formado pela base maior do trapezóide e pelo ponto médio da base menor, enquanto o segundo contém a base menor do trapezóide e passa pelo ponto médio da base maior. O ângulo entre estes triângulos, φ , caracteriza a não-planaridade dos átomos "trapezoidais".

Na Tabela 18, os ângulos δ e φ calculados para o poliedro ao redor de Ca(5), na furcalita, acham-se comparados aos do dodecaedro, do prisma trigonal biencapuzado e do antiprisma quadrado, todos ideais. A partir dos dados contidos nesta tabela, conclui-se que o poliedro ao redor do Ca(5), na furcalita, assemelha-se ao dodecaedro ideal. Na Figura 19, estão representados o dodecaedro triangulado ao redor de Ca(5) e os poliedros ideais.

Tabela 18. Ângulos ($^{\circ}$) em poliedros ideais de coordenação comparados aos do poliedro ao redor de Ca(5) na furcalita.

	1	2	3	4
δ_1	15,3	29,5	0,0	0,0
δ_2	27,9	29,5	21,8	0,0
δ_3	28,1	29,5	48,2	52,4
δ_4	28,7	29,5	48,2	52,4
φ_1	0,3	0,0	16,1	24,5
φ_2	5,4	0,0	16,1	24,5

1. Poliedro de coordenação ao redor de Ca(5) na furcalita de Perus (amostra PS 2).

Ângulos entre os triângulos:

δ_1 : O(24)-O(25)-O(28) e O(24)-O(28)-O(30)

δ_2 : O(20)-O(24)-O(30) e O(11)-O(20)-O(24)

δ_3 : O(13)-O(20)-O(22) e O(11)-O(20)-O(22)

δ_4 : O(22)-O(25)-O(28) e O(13)-O(22)-O(28)

φ_1 : O(24)-O(22)-O(30)-O(13) e O(30)-O(13)-O(24)-O(22)

2

2

φ_2 : O(20)-O(28)-O(25)-O(11) e O(25)-O(11)-O(20)-O(28)

2

2

2. Dodecaedro ideal.

3. Prisma trigonal biencapuzado ideal.

4. Antiprisma quadrado ideal.

Figura 19. Dodecaedro triangulado ao redor do Ca(5)
comparado a poliedros ideais.

As projeções da estrutura da furcalita paralelamente a (001), (100) e (010) são apresentadas, respectivamente, nas figuras 20, 21 e 22.

Figura 20. Estrutura da furcalita projetada paralelamente a (001). As moléculas de água não são representadas.

Figura 21. Estrutura da furcalita projetada paralelamente a (100). Para simplificar a figura, os tetraedros de PO_4^{3-} e as bipirâmides pentagonais ao redor do U(2) não foram mostradas e apenas um conjunto de moléculas de água foi representado.

Figura 22. Projeção da camada $[(UO_{2.3}O_2(PO_4)_{2.4})_n]^{4n-}$ sobre (010).

As posições atômicas finais (Tabela 13) são praticamente idênticas àquelas determinadas por Piret & Declercq (1978), exceto para o átomo adicional O(30), não encontrado por eles. Apesar dos átomos de hidrogênio não terem sido localizados diretamente pelos dados de difração de raios X, um sensível arranjo de ligações de hidrogênio pôde ser derivado a partir de necessidades locais de valências de ligação (Donnay & Allmann 1970). As variações em distâncias de ligação (Tabela 15) correlacionam-se bem com a análise de valências de ligação (Tabela 16). A ligação entre camadas é reforçada pelas ligações de hidrogênio dos grupos H_2O aos ânions oxigênio das camadas.

Os possíveis erros suspeitados na determinação da estrutura cristalina da furcalita por Piret & Declercq (1978) foram todos confirmados por este novo estudo. Os presentes resultados sugerem, para o mineral, a fórmula $Ca_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$.

Relação com outros fosfatos hidratados de urânio e cálcio

Em adição à furcalita, foram descritos na literatura vários outros fosfatos hidratados de urânio e cálcio, cujas fórmulas acham-se representadas na Tabela 19.

Tabela 19. Fosfatos hidratados de urânio e cálcio.

autunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O$
meta-autunita	$Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$
pseudo-autunita	$(H_3O)_4Ca_2(UO_2)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O (?)$
fosfuranilita	$Ca(UO_2)[(UO_2)_3(OH)_2(PO_4)_2] \cdot 12H_2O$
furcalita	$Ca_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$
composto I de Blinkoff(*)	$Ca_3H_2(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10H_2O (?)$
ningyoita	$Ca_{2-x}U_x(PO_4)_2 \cdot nH_2O, \quad x \leq 1$
tristramita	$(Ca,U)(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$
lermontovita	$(U,Ca)_3(PO_4)_4 \cdot 6H_2O (?)$

(*) citado por Ross (1956), PDF 11-207.

Atualmente, nenhum dado estrutural é disponível para pseudo-autunita, lermontovita e o composto I de Blinkoff. Tristramita é provavelmente isoestrutural a rabdofânio-(Ce), rabdofânio-(La) e brockita: o arranjo geral pode ser descrito como colunas construídas alternadamente por íons Ca^{2+} (ou U^{4+}) e PO_4^{3-} , estendendo-se ao longo do eixo *c*, cada coluna estando ligada a outras quatro colunas vizinhas; ningyoita tem estrutura semelhante (Atkin et al. 1983).

Não é esperado, cristalográfica e quimicamente, que o Ca^{2+} (raio iônico 0,99 Å) substitua U^{6+} (raio iônico 0,80 Å), ao contrário da substituição Ca^{2+} - U^{4+} (raio iônico 0,97 Å), que parece ocorrer na tristramita, na ningyoita e na lermontovita. Tanto as análises por microsonda, quanto as somas de valências de ligação não indicam a substituição U - Ca na furcalita de Perus.

Autunita e meta-autunita possuem camadas do tipo $(\text{UO}_2\text{PO}_4)_n^{n-}$; entre as camadas colocam-se moléculas de água e íons cálcio (Beitema 1938). Fosfuranilita é muito similar a furcalita: os parâmetros de cela unitária são os mesmos para os dois minerais e os padrões de difração de raios X diferem apenas por extinções sistemáticas.

O estudo da estrutura cristalina da fosfuranilita (Shashkin & Sidorenko 1975), que sugeriu a fórmula química $\text{Ca}(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tem pouco valor, pois o mineral estudado apresentava 3,0% Pb e 0,5% Ca, tratando-se, na realidade, de provável renardita com cálcio. Além disso, o valor final de R foi muito pouco favorável (15,7%) e nenhum íon oxigênio foi localizado.

Recentemente, Piret & Piret-Meunier (1991), por considerarem os resultados de Shashkin & Sidorenko (1975) pouco convincentes, efetuaram novo estudo de estrutura cristalina da fosfuranilita. A fórmula obtida foi $\text{Ca}(\text{UO}_2)[(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, aparentemente bastante diferente daquela da furcalita, o que sugere, a primeira vista, mudanças consideráveis na estrutura desses dois minerais. Entretanto, se a fórmula da furcalita for multiplicada por dois, obtém-se: $\text{Ca}_4(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Se 3 Ca^{2+} forem trocados por 1 U^{6+} , esta fórmula torna-se: $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, que equivale a $\text{Ca}_7\text{U}_7\text{O}_{30}\text{P}_4\text{O}_{20} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, a mesma fórmula bruta da fosfuranilita. Piret & Piret-Meunier (1991) obtiveram um valor de $R = 8,9\%$ para 963 reflexões observadas, o que representa progresso significativo sobre o estudo de Shashkin & Sidorenko (1974). Este valor de R não é, no entanto, suficientemente pequeno para garantir total exatidão à fórmula apresentada. Pode ter ocorrido imprecisão na distribuição dos íons oxigênio entre OH^- , O^{2-} e H_2O , de acordo com observações de Piret & Piret-Meunier (1991), que não apresentaram resultados de cálculos de valência de ligação, devido à precisão dos resultados não ser favorável.

Em resumo, de maneira esquemática, para passar de fosfuranilita para furcalita, 1 U^{6+} é trocado por 3 Ca^{2+} , com redistribuição (ou não) dos íons H^+ e pequenas modificações na estrutura cristalina.

SILICATOS

URANOFÂNIO-ALFA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ monoclinico

De acordo com Camargo (1965), o uranofânio-alfa ocorre em Perus em alguns pontos muito esparsos, como diminutos cristais fibrosos, de cerca de 10 μm na maior dimensão, estando associado a outros minerais secundários de urânio, como autunita, uranofânio-beta e fosfuranilita. O uranofânio-alfa ocorre também associado ao quartzo, tapetando agregados coloformes deste mineral, que, dado o seu aspecto morfológico, é provavelmente de origem secundária, tendo se derivado por cristalização da opala.

A cor do mineral de Perus é amarela-alaranjada a olho nu e verde oliva ao microscópio. Camargo (1965) obteve somente uma amostra em que foi possível efetuar algumas medidas ópticas. As demais amostras foram identificadas por difração de raios X.

Durante a presente pesquisa, uranofânio-alfa foi identificado nas amostras PS 185 e PS 280, nas quais têm grande predomínio sobre o uranofânio-beta associado. Nestas amostras, constitui crostas pulverulentas de cor amarela. Apenas na amostra PS 185, foi possível medir os índices $\beta = 1,667$ e $\gamma = 1,670$ em ripas alongadas de uranofânio-alfa. Na Figura 23, está representado o padrão de EDS do uranofânio-alfa, enquanto a Tabela 20 apresenta os dados de difração de raios X. As constantes da cela unitária calculadas para estes dados são: $a = 15,82(3)$, $b = 7,02(2)$, $c = 6,651(7)$, $\beta = 97,5(1)^\circ$.

Figura 23. Espectro de EDS do uranofânio-alfa de Perus
(amostra PS 280).

Tabela 20. Padrão de difratometria de raios X do uranofânio-alfa de Perus (amostra PS 280)

$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{calc.}$ (Å)	h	k	l
7,865	100	7,842	2	0	0
6,563	35	6,595	0	0	1
5,394	25	5,406	-2	0	1
4,777	50	4,751	2	0	1
4,267	15	4,283	-2	1	1
3,924	60	3,921	4	0	0
3,584	20	3,582	-4	0	1
3,485	45	3,511	0	2	0
3,401	5	3,382	3	1	1
3,326	< 5	3,297	0	0	2
3,186	50	3,190	-4	1	1
3,081	5	3,076	-1	2	1
2,976	55	2,985	0	1	2
2,901	35	2,906	-2	1	2
2,681	20	2,686	2	1	2
2,618	15	2,616	4	2	0
2,552	5	2,546	-6	0	1
2,520	5	2,523	-4	1	2
2,420	10	2,394	-6	1	1
2,262	5	2,250	4	1	2
2,192	15	2,198	0	0	3
2,092	20	2,098	0	1	3
2,046	5	2,048	2	0	3
1,966	10	1,961	7	1	1
1,901	15	1,903	-7	1	2
1,880	10	1,887	-2	3	2
1,861	10	1,863	0	2	3
1,819	5	1,819	4	0	3
1,761	10	1,761	4	1	3
1,745	10	1,745	-6	1	3
1,704	5	1,712	-8	2	0

continua

Tabela 20. Padrão de difratometria de raios X do uranofânio-alfa
de Perus (amostra PS 280)
(continuação)

$d_{obs.}$ (Å)	I/I_o	$d_{calc.}$ (Å)	h	k	l
1,656	5	1,657	-2	0	4
1,596	5	1,600	16	3	2
1,585	5	1,574	-3	3	3

URANOFÂNIO-BETA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ monoclinico

A ocorrência de uranofânio-beta em Perus foi descrita primeiramente por Camargo & Coutinho (1960a e b) em cavidades poliédricas, com 1 a 2 cm de diâmetro, lembrando moldes negativos de cristais que teriam se dissolvido. O mineral constituía agregados entrelaçados, crostas e tufos radiados isolados, implantados nas paredes da cavidade. Além do uranofânio-beta, podem ocorrer, em associação na mesma cavidade, opala e albita secundária, formando compartimentos que fornecem estrutura celular à cavidade. Apenas quatro pequenas drusas foram coletadas na amostra de rocha obtida. Em nenhuma delas, entretanto, encontrou-se, associado ao uranofânio-beta, qualquer vestígio de uraninita ou qualquer outro mineral uranífero primário. A cor dos cristais de Perus é amarelo-ovo.

Seria provável, segundo Camargo & Coutinho (1960a e b), que o uranofânio-beta tivesse se originado pela alteração hidrotermal de mineral uranífero primário, como, por exemplo, a uraninita.

Amostras adicionais de uranofânio-beta foram obtidas por Camargo (1965), nas quais se baseia a descrição que segue. Os cristais são, via de regra, muito pequenos, somente distintos com lupa binocular ou microscópio. Possuem hábito acicular e fibrorradiado, com as agulhas apresentando comprimento que oscila de 200 a 100 μm e largura de 10 a 50 μm . Os agregados fibrorradiados formam rosetas de cerca de 1 mm de diâmetro e alguns cristais são mais ou menos lamelares segundo (010), de contorno irregular, constituindo agregados semelhantes a asas de borboleta. Há ainda agregados macroscopicamente compactos, subjacentes aos agregados fibrorradiados. Os agregados compactos se revelam, entretanto, ao microscópio, como constituídos por entrelaçamento de cristais aciculares.

São relativamente comuns em Perus, agregados fibrorradiados de cristais em forma de ogiva ou ponta de agulha, com faces curvas, possivelmente resultantes de crescimento oscilatório.

As cores mais freqüentes do uranofânio-beta de Perus são amarela-clara e amarela-alaranjada ou amarela-ovo, podendo ser facilmente confundido macroscopicamente com uranofânio-alfa ou fosfuranilita. Entretanto, o uranofânio-beta pode ainda apresentar coloração verde clara, verde esbranquiçada ou verde quase incolor, principalmente nos agregados em asa de borboleta, que ocorrem tapetando fraturas de turmalina preta.

Este mineral pode ser diferenciado do uranofânio-alfa por difratometria de raios X, devido a algumas raias características. As duas espécies podem ser

também diferenciadas graças às suas propriedades ópticas, conforme ressaltou Camargo (1965). Na seção (010), o uranofânio-beta apresenta elevado ângulo de extinção, até 45° , o que não acontece com o uranofânio-alfa, cuja extinção é praticamente reta nessa seção. Na seção (100), os dois minerais exibem extinção reta, mas podem ser diferenciados pelo índice de refração ao longo da elongação do cristal., podendo-se efetuar uma boa seleção das duas espécies ao microscópio, com um líquido de índice igual a 1,680. O uranofânio-alfa apresenta índice inferior e o uranofânio-beta, índice mais elevado ao longo da elongação.

Os diagramas de pó demonstraram que o uranofânio-beta de Perus se encontra, em geral, raramente associado a outros minerais uraníferos secundários. É bem possível que isto indique condições de formação para o uranofânio-beta ligeiramente diferentes, em relação aos demais minerais uraníferos secundários (Camargo 1965). Contudo, segundo o mesmo autor, podem associar-se ao uranofânio-beta, o uranofânio-alfa e, mais raramente, a autunita e a meta-autunita. A associação com esses dois últimos minerais pode ser, entretanto, meramente casual. Associa-se ainda ao uranofânio-beta de Perus, com relativa freqüência, a saponita.

Durante os trabalhos da presente tese, uranofânio-beta foi o mineral uranífero mais comum, identificado nas amostras PS 10, PS 13, PS 16, PS 18, PS 25, PS 35, PS 39, PS 59, PS 60, PS 68, PS 128, PS 174, PS 266, PS 280, PS 292, PS 330, PS 384, PS 395, PS 396, PS 398, PS 401, PS 402, PS 404, PS 515, PS 433, PS 440, PS 497 e PS 498. Nestas amostras, o uranofânio-beta constitui crostas de cor amarela, nas quais os cristais só são visíveis ao microscópio. Os minerais associados são: saponita, weeksita, uranofânio-alfa, meta-autunita, chernikovita e autunita. A Figura 24 apresenta, de maneira esquemática, um aspecto da amostra PS 10, enquanto na Figura 25 está representado o padrão de EDS do uranofânio-beta de Perus.

Figura 24. Desenho esquemático de agregado de uranofânio-beta (amostra PS 10).

Figura 25. Espectro de EDS do uranofânio-beta de Perus
(amostra PS 39).

HAIWEEÍTA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{15} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico (?)

A haiweeíta, descrita em Perus por Camargo & Svisero (1966 e 1969) ocorre como agregados fibrorradiados zonados, de cor amarela-clara, tapetando superfícies de fratura em uma amostra de turmalina granito.

O mineral haiweeíta ainda constitui uma espécie problemática, inexistindo estudos de estrutura cristalina. Atualmente são disponíveis quatro padrões de difração de raios X (PDF 12-721, 13-118, 17-462 e 22-160). Destes, os materiais correspondentes às fichas 12-721, proveniente do reservatório de Haiwee, Montanhas Coso, Califórnia, Estados Unidos, e 22-160, proveniente de Perus, estudado por Camargo & Svisero (1969), são bastante semelhantes e foram indexados no sistema monoclinico. Entretanto, não foram indexadas as raiaas correspondentes à intensidade de 100%, além de algumas outras, o que sugere que não se trata apenas de um mineral ou que houve erro de indexação.

O mineral representado na ficha 13-118, originalmente denominado "ranquilita", foi estudado por Abeledo *et al.* (1960). Apesar de praticamente idêntico aos padrões das fichas 12-721 e 22-160, este material foi indexado no sistema ortorrômbico e os resultados obtidos foram melhores que aqueles para o sistema monoclinico. Já a substância da ficha 17-462, originalmente denominada "ursilita" e cujo padrão não foi indexado, é muito diferente das outras três, devendo tratar-se de espécie diferente.

Durante o presente trabalho, teve-se acesso à amostra estudada por Camargo & Svisero (1966 e 1969), agora catalogada como PS 530. Nesta amostra, ainda restam alguns dos esferulitos, associados a abundante opala de cor verde-clara. A partir destes esferulitos, foram obtidos, pela primeira vez, dados químicos da haiweeíta de Perus (Figura 26), confirmando-se qualitativamente a composição originalmente atribuída à haiweeíta.

Figura 26. Espectro de EDS da haiweeíta de Perus
(amostra PS 530).

A análise óptica do material confirmou os índices atribuídos por Camargo & Svisero (1969), verificando-se, entretanto, a presença adicional de outro mineral nos esferulitos, com propriedades semelhantes à haiweíta (biaxial negativo, $\beta \approx \gamma \approx 1,573$, $2V = 15$ a 30°), mas com diferente orientação óptica (γ paralelo ao alongamento) e com dispersão $v > r$.

Devido à exigüidade de material disponível, não foram possíveis estudos suplementares. Estas observações, entretanto, sugerem que os padrões de difração de raios X registrados na literatura podem, realmente, corresponder a misturas. A Tabela 21 apresenta dados de difratometria de raios X para a amostra PS 530, tentativamente indexados no sistema ortorrômbico. Os parâmetros de cela unitária correspondentes a esta indexação são: $a = 17,63(4)$, $b = 14,20(4)$ e $c = 18,49(3)$.

Tabela 21. Padrão de difratometria de raios X da halweeita
de Perus (amostra PS 530)

$d_{obs.} (\text{\AA})$	I/I_0	$d_{calc.} (\text{\AA})$	h	k	l
9,148	100	9,248	0	0	2
8,051	35	7,958	2	0	1
6,320	25	6,585	1	2	0
5,401	50	5,364	1	2	2
5,069	15	5,052	2	0	3
4,940	60	4,960	3	0	2
4,567	20	4,624	0	0	4
4,423	45	4,473	1	0	4
3,648	5	3,670	4	2	1
3,542	< 5	3,549	0	4	0
3,304	50	3,314	0	4	2
3,245	5	3,210	5	1	2
3,011	55	3,037	1	0	6
2,829	35	2,811	5	2	3
2,614	20	2,632	4	2	5
2,399	15	2,397	1	5	4
2,216	5	2,209	0	6	3
2,181	5	2,186	7	1	4
2,067	10	2,063	1	3	8
1,971	5	1,982	2	1	9
1,927	15	1,931	6	4	5
1,881	20	1,887	4	5	6
1,848	5	1,839	1	0	10
1,813	10	1,810	9	3	0
1,785	15	1,778	0	4	9
1,740	10	1,743	2	4	9

META-HAIWEEÍTA - $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_8\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ortorrômbico

Camargo & Svisero (1966) observaram, na parte central dos esferulitos da amostra em que foi descrita a haiweeíta, a presença de um mineral com índices de refração mais elevados, devendo corresponder a fase menos hidratada, supostamente, segundo os autores mencionados, meta-haiweeíta.

O nome meta-haiweeíta foi proposto por McBurney & Murdoch (1959), para designar um mineral associado a haiweeíta, que ocorre em superfícies de fratura de granito, no reservatório de Haiwee, montanhas Coso, Califórnia, Estados Unidos. McBurney & Murdoch (1959) também obtiveram um produto sintético análogo, a partir do aquecimento de haiweeíta coletada em depósitos lacustres adjacentes ao granito. Walenta (1960) sintetizou o mesmo produto a 300 e 400°C, mas sugeriu que o termo meta-haiweeíta fosse mais apropriadamente reservado para uma fase formada pela desidratação de haiweeíta a 100°C, que ocorre naturalmente e foi descrita por Haberlandt & Schiener (1951) como "gastunita 1".

A Comissão de Novos Minerais e Nomes de Minerais da Associação Mineralógica Internacional (CNMMN - IMA) nunca se pronunciou a respeito do nome meta-haiweeíta e este nome consta do *Glossary of Mineral Species* (Fleischer 1987) como uma espécie questionável. A seguir, é apresentada a descrição formal completa desse mineral, cujos dados existentes são suficientes para tornar válida a espécie, após aprovação pela CNMMN - IMA.

Hábito e propriedades físicas

A meta-haiweeíta das montanhas Coso ocorre na parte interior de esferulitos de estrutura fibrorradiada, formados de diminutos cristais lamelares e brilho perláceo, cuja parte exterior é constituída por haiweeíta. Estes esferulitos apresentam cor amarela-clara a amarela-esverdeada e tapetam superfícies de fratura de granito (McBurney & Murdoch 1959).

A densidade calculada para a fórmula ideal é de 3,897 g/cm³ para a amostra de McBurney & Murdoch (1959) e 3,951 g/cm³ para a amostra de Walenta (1960).

Propriedades ópticas

A meta-haiweeíta é biaxial positiva a negativa, apresenta dispersão $r > v$; absorção $X < Y < Z$. Outras propriedades ópticas estão sumarizadas na Tabela 22.

Tabela 22. Índices de refração para a meta-haiweeíta.

	1	2	3	4
α	1,611	1,611	1,618(3)	1,627(3)
β	1,620	1,620	1,632(3)	1,644(3)
γ	1,645	1,645	1,641(3)	1,655(3)
Birref.	0,034	0,034	0,023	0,028
$2V_x$	63(7)°*	63(7)°*	77°	71°

1. Montanhas Coso, Califórnia, Estados Unidos (McBurney & Murdoch 1959).
2. Produto sintético (McBurney & Murdoch 1959).
3. Produto sintético, obtido a 300°C (Walenta 1960).
4. Produto sintético, obtido a 400°C (Walenta 1960).

* $2V_x$ calculado por Fleischer *et al.* (1984).

A meta-haiweeíta das Montanhas Coso pode ser facilmente reconhecida pelos seus índices de refração, que são superiores aos da haiweeíta associada.

Dados químicos

A fórmula usualmente apresentada para a meta-haiweeíta é $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde $n < 5$, sugerindo tratar-se de produto de desidratação de haiweeíta. O valor de n , entretanto, deve ser igual a 4, devido à identidade entre os padrões de difração de raios X da meta-haiweeíta e da weeksita, $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, provavelmente isoestruturais.

A composição química ideal para a meta-haiweeíta acha-se representada na Tabela 23.

Tabela 23. Composição química teórica para a meta-haiweeíta*
(% em peso).

CaO	5,29
UO ₃	53,93
SiO ₂	33,99
H ₂ O	6,79
Total	100,00

* idealmente $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Cristalografia

Os dados de difração de raios X para a meta-haiweeíta (Tabela 25) podem ser indexados em cela unitária ortorrômbica, por comparação com weeksita, grupo espacial *Pnna*. O conteúdo atômico da cela é 16 $[\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{Si}_6\text{O}_{15}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. Os parâmetros de cela unitária, refinados pelo método dos mínimos quadrados, estão representados na Tabela 26.

Tabela 25. Dados de difração de raios X para a
meta-haiweeita.

1			2					
$d_{obs.}$	I/I_o	d_{calc}	$d_{obs.}$	I/I_o	d_{calc}	h	k	l
8,81	50	8,940	9,04	60	8,847	0	4	0
6,98	100	7,090	7,06	100	7,090	0	0	2
5,58	50	5,555	5,55	90	5,533	0	4	2
		4,806			4,762	0	7	1
4,54	40	4,573	4,54	60	4,538	2	6	0
		4,470			4,424	0	8	0
3,81	20	3,826	3,83	40	3,789	0	9	1
		3,781			3,753	0	8	2
3,52	50	3,545	3,54	80	3,545	0	0	4
		3,337			3,331	3	1	3
3,28	40	3,295	3,29	40	3,291	0	4	4
3,16	50	3,193	3,17	80	3,166	0	10	2
		3,125			3,122	2	2	4
		3,059			3,043	4	6	0
3,00	30	2,980	2,98	20	2,949	0	12	0
2,90	50	2,910	2,90	70	2,898	4	5	2
2,78	50	2,796			2,778	1	10	3
		2,682			2,669	3	8	3
		2,508			2,503	4	1	4
2,38	20	2,403	2,38	30	2,381	0	14	2
2,36	20	2,371			2,363	6	1	0
2,268	10	2,277			2,266	5	8	2
2,22	5	2,233			2,212	2	15	1
2,18	5	2,196			2,187	1	10	5
		2,171			2,168	1	6	6
2,11	5	2,127			2,115	5	10	2
2,08	5	2,109	2,09	20	2,102	6	2	3
1,982	5	1,987			1,966	0	18	0
1,963	5	1,971	1,967	20	1,966	6	1	4
		1,919			1,907	6	11	0
		1,901			1,888	4	14	3
1,892	5	1,895	1,889	30	1,888	1	11	6

continua

Tabela 25. Dados de difração de raios X para a
meta-haiweeíta.
(continuação)

1			2					
$d_{obs.}$	I/I_o	d_{calc}	$d_{obs.}$	I/I_o	d_{calc}	h	k	l
		1,866			1,847	0	19	1
		1,852			1,842	6	11	2
		1,826			1,814	3	15	4
		1,786			1,783	2	8	7
1,772	10	1,774			1,759	2	18	3
		1,763			1,756	8	3	0
1,721	10							
1,680	5							
1,648	5							
1,585	5							
1,546	10							

1. Produto sintético (McBurney & Murdoch 1959). McBurney & Murdoch (1959) também apresentaram padrão para mistura entre haiweeíta e meta-haiweeíta natural.
2. Produto sintético, obtido a 300° C, e idêntico ao padrão obtido para material sintetizado a 400° C (Walenta 1960).

Tabela 26. Parâmetros de cela unitária da meta-haiweeita

	1	2
a (Å)	14,26(3)	14,21(1)
b (Å)	35,76(8)	35,39(4)
c (Å)	14,18(3)	14,18(1)
V (Å ³)	7231	7131

1. Produto sintético (calculado a partir dos dados obtidos por McBurney & Murdoch 1959).
2. Produto sintético, obtido a 300° C (calculado a partir dos dados obtidos por Walenta 1960).

Cálculos de compatibilidade usando as relações de Gladstone-Dale para a fórmula ideal, para a densidade calculada, para os índices de refração medidos e para as constantes registradas por Mandarino (1981) resultaram em $K_P = 0,160$ para a meta-haiweeita de McBurney & Murdoch (1959), $K_P = 0,159$ para o análogo sintético de Walenta (1960), e $K_C = 0,168$ para os dois materiais. Como consequência, $1 - (K_P/K_C) = 0,048$ para o composto de McBurney & Murdoch (1959) e 0,054 para a amostra de Walenta (1960), indicando, segundo os critérios estabelecidos por Mandarino (1979), boa compatibilidade em ambos os casos.

Os mesmos cálculos foram efetuados associando o valor do índice de refração de McBurney & Murdoch (1959) ao valor de densidade de Walenta (1960), resultando em $1 - (K_P/K_C) = 0,061$ (compatibilidade regular). Quando associados o índice de refração de Walenta (1960) e o valor de densidade de McBurney & Murdoch (1959), $1 - (K_P/K_C) = 0,040$ (compatibilidade boa). Neste último caso, foi encontrado o melhor resultado, o que sugere que os valores de índice de refração de Walenta (1960) e o padrão de difratometria de McBurney & Murdoch (1959) sejam mais corretos.

Os cálculos de Gladstone-Dale foram ainda repetidos utilizando a constante para $UO_3 = 0,134$ fornecida por Larsen (1921), e que se mostrou mais apropriada para fosfatos de uranila (Piret & Deliens 1989). No caso da meta-haiweeita (um silicato), entretanto, os resultados foram de

compatibilidade pobre para as amostras de McBurney & Murdoch (1959) e Walenta (1960) e também quando se misturaram os dados dos dois trabalhos. Assim sendo, a constante de Mandarino (1981) para $UO_3 = 0,118$ parece mais adequada aos cálculos de compatibilidade de silicatos de uranila.

Nomenclatura e relação com outras espécies

O nome meta-haiweeíta, introduzido por McBurney & Murdoch (1959), deriva de haiweeíta, do qual representa uma forma menos hidratada.

A meta-haiweeíta apresenta padrão de difração de raios X praticamente idêntico àqueles do mineral weeksita $K_2(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 4H_2O$ (PDF 12-722) e do produto sintético $Na_2(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 4H_2O$ (PDF 12-461). Estes compostos são, provavelmente, isoestruturais com a meta-haiweeíta. Walenta (1960), aliás, já havia sugerido que weeksita e meta-haiweeíta seriam isoestruturais.

Chernikov et al. (1977) publicaram padrões de difração de raios X de produtos de aquecimento a $350^\circ C$ de "ursilita" e "cálcio ursilita" (dois silicatos de uranila, cálcio e magnésio imperfeitamente caracterizados), que se assemelham ao padrão apresentado pela meta-haiweeíta. Cabe ressaltar que esta temperatura está dentro do campo de estabilidade da meta-haiweeíta determinado por Walenta (1960).

Novas investigações da amostra PS 530, em que Camargo & Svisero (1966) sugeriram a presença de meta-haiweeíta, foram infrutíferas no sentido de localizar o mineral.

WEEKSITA RICA EM BÁRIO - $(K, Ba)_{2-1}(UO_2)_2Si_6O_{15} \cdot 4H_2O$ ortorrômico

O mineral weeksita, $K_2(UO_2)(Si_6O_{15}) \cdot 4H_2O$, ortorrômico, originalmente denominado "gastunita" por Honea (1959), foi descrito por Outerbridge *et al.* (1960). O nome weeksita foi mantido devido a muitas descrições conflitivas de "gastunita" (Haberlandt & Schiener 1951, Walenta 1960). A weeksita de Perus apresenta substituição de potássio por bário em maior proporção que a verificada nas demais amostras citadas na literatura. Dados preliminares sobre este mineral foram divulgados por Atencio *et al.* (1990a e 1991a).

Hábito e propriedades físicas

A weeksita constitui crostas pulverulentas de cor amarela que preenchem fraturas do turmalina granito, localmente pegmatítico, de Perus. Todavia, esta forma de ocorrência é comum a diversos minerais uraníferos do local; entre todas as amostras estudadas que apresentavam estas características, apenas sete eram portadoras de weeksita (PS 13, PS 33, PS 68, PS 69, PS 128 C-4, PS330 e PS 509). Verificou-se íntima associação entre weeksita, uranofânio-beta, autunita e saponita, sendo que somente uma das amostras (PS 128 C-4) era constituída exclusivamente por weeksita.

A weeksita rica em bário de Perus não apresenta fluorescência sob luz ultravioleta de ondas longas (366 nm) e ondas curtas (254 nm).

Propriedades ópticas

Ao microscópio petrográfico, a weeksita rica em bário de Perus apresenta-se como agregados fibrosos muito finos, de cor amarela, nas quais apenas algumas das propriedades ópticas puderam ser avaliadas. O mineral é aparentemente biaxial negativo, com β (medido em quatro amostras) variando de 1,603 a 1,605, γ (medido unicamente em uma amostra) $\approx$ 1,609, birrefringência 0,010 a 0,020, $2V_x \approx 70$ a 85° , $Y \wedge c \approx 0$ a 20° , dispersão $r > v$, forte. Estas características ópticas coincidem com as das demais amostras de weeksita descritas na literatura.

Dados químicos

As amostras contendo weeksita foram analisadas qualitativamente por fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDS). O resultado obtido para

a amostra PS 128 C-4 é apresentado na Figura 27. O pico mais intenso do potássio coincide com o segundo pico mais intenso do urânio, o que impede estimar sua proporção relativa na amostra. O segundo pico mais intenso do potássio, por sua vez, coincide com o pico mais intenso do cálcio. Os picos referentes ao bário também foram observados nas amostras contendo misturas entre weeksita e outros minerais.

Figura 27. Padrão de EDS da weeksita rica em bário de Perus
(amostra PS 128 C-4).

Dados químicos quantitativos foram obtidos apenas para potássio, sódio, cálcio e bário, devido à pequena disponibilidade de material puro (amostra PS 128 C-4). Uma alíquota de 2,9 mg do material foi dissolvida por H_2SO_4 e HF, avolumando-se a solução para 25 ml. Análises efetuadas em fotômetro de chama forneceram como resultados 3,22% K_2O e 0,81% Na_2O . A partir de 2,6 mg de material, foi realizada uma segunda preparação, com HNO_3 e HF, avolumando-se a solução para 25 ml, o que possibilitou a análise de bário e cálcio em espectrofotômetro de absorção atômica, verificando-se a presença de 4,88% BaO e 0,60% CaO . A fórmula química do mineral de Perus, com base nos teores ideais de UO_3 , SiO_2 e H_2O , é $(\text{K}_{0,76}\text{Ba}_{0,35}\text{Na}_{0,29}\text{Ca}_{0,12})_{\Sigma=1,52}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Cristalografia

A weeksita cristaliza-se no sistema ortorrômbico, grupo espacial $Pnmb$. Foi obtido um difratograma de raios X para a amostra PS 128 C-4, utilizando-se radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de Ni (Tabela 27). O padrão verificado para o mineral de Perus é virtualmente idêntico ao da weeksita (PDF 12-462) e também ao do mineral meta-haiweeita, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PDF 12-722) e ao do composto sintético $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF 12-461), todos isoestruturais. Os parâmetros da cela unitária calculados para o mineral de Perus acham-se comparados aos da weeksita de Thomas Range, Utah, Estados Unidos, na Tabela 27.

Tabela 27. Padrão de difratometria de raios X da weeksita
rica em bário de Perus (amostra PS 128 C-4).

$d_{obs.} (\text{\AA})$	I/I_o	$d_{calc.} (\text{\AA})$	h	k	l
8,931	15	8,945	0	4	0
7,082	100	7,085	0	0	2
5,569	23	5,554	0	4	2
4,843	10	4,808	0	7	1
4,563	12	4,570	2	6	0
		4,472	0	8	0
3,842	17	3,828	0	9	1
		3,782	0	8	2
3,544	65	3,542	0	0	4
		3,332	3	1	3
3,298	39	3,294	0	4	4
3,183	26	3,194	0	10	2
		3,123	2	2	4
		3,055	4	6	0
2,986	16	2,982	0	12	0
2,912	25	2,905	4	5	2
		2,796	1	10	3
		2,680	3	8	3
2,506	6	2,504	4	1	4
2,405	8	2,404	0	14	2
2,365	15	2,366	6	1	0
2,282	14	2,274	5	8	2
2,237	7	2,233	2	15	1
2,196	6	2,195	1	10	5
		2,170	1	6	6
2,132	6	2,125	5	10	2
2,099	9	2,105	6	2	3
1,988	6	1,988	0	18	0
1,970	8	1,968	6	1	4
1,919	6	1,916	6	11	0
		1,900	4	14	3
1,897	8	1,894	1	11	6

continua

Tabela 27. Padrão de difratometria de raios X da weeksita
rica em bário de Perus (amostra PS 128 C-4)
(continuação).

$d_{obs.} (\text{\AA})$	I/I_o	$d_{calc.} (\text{\AA})$	h	k	l
1,867	4	1,867	0	19	1
		1,850	6	11	2
1,828	4	1,826	3	15	4
		1,785	2	8	7
1,773	12	1,774	2	18	3
		1,759	8	3	0

Tabela 2. Parâmetros de cela unitária da weeksita.

	1	2
a (Å)	14,26(2)	14,23(2)
b (Å)	35,88(10)	35,78(5)
c (Å)	14,20(2)	14,17(3)
V (Å ³)	7265	7215

1. Thomas Range, Utah, Estados Unidos
(Outerbridge *et al.* 1960).

2. Perus, São Paulo, Brasil (amostra PS 128 C-4).

Relação com outras espécies

O grupo da weeksita é constituído pelos minerais weeksita e meta-halweeíta, ambos incompletamente estudados. Dados estruturais parciais são disponíveis somente para a weeksita (Stohl & Smith 1981), tendo sido verificada a presença de cadeias silicáticas com UO_2 . A posição dos átomos de potássio e das moléculas de água não foi revelada.

Análogos sintéticos de potássio, potássio + sódio, sódio, amônio e oxônio foram cristalizados em laboratório e apresentaram padrões de difração de raios X essencialmente idênticos (Honea 1959), não tendo sido, entretanto, obtidos cristais de dimensões suficientes para estudos estruturais.

A introdução de bário na posição do potássio já foi observada em amostras de weeksita de outras localidades: 1,4% em peso de BaO na amostra de Thomas Range (Outerbridge *et al.* 1960); 1,90 e 0,19% em peso de BaO em duas amostras do Afeganistão (Yeremenko *et al.* 1977). Na amostra proveniente de Perus, porém, esta substituição é consideravelmente mais extensa.

Recentemente, Adsumilli & Castro (1990) registraram a ocorrência de weeksita com bário no pegmatito Mamões, Rio Grande do Norte, sem, entretanto, apresentarem resultados químicos quantitativos. A possibilidade de substituição de diversos cátions na weeksita, sem modificações estruturais significativas, implica na eventual descoberta, no futuro, de novas espécies.

CAPÍTULO 4

OUTROS MINERAIS SECUNDÁRIOS

OPALA - $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de baixo grau de cristalinidade

TRIDIMITA - SiO_2 monoclinico

CRISTOBALITA - SiO_2 tetragonal

QUARTZO - SiO_2 trigonal

A opala de Perus se apresenta geralmente com hábito botrioidal, tapetando fendas do turmalina granito, localmente pegmatítico. Os mantos de opala uranífera podem ser relativamente extensos, atingindo até $0,5 \text{ m}^2$, porém de espessura reduzida que não supera $0,5 \text{ cm}$ (Camargo 1965).

Os agregados botrioidais são, em geral, zonados, fato que se torna bastante evidente sob ação fluorescente de ultravioleta. Existem zonas de verde intenso e verde claro, as quais correspondem, possivelmente, a diferentes teores de urânio.

A opala uranífera de Perus se apresenta incolor, branca leitosa, amarelada e verde clara, mostrando reações ligeiramente diferentes quanto à fluorescência e quanto ao comportamento radioativo. Sob ação de radiação ultravioleta de ondas curtas ou longas, os diversos tipos de opala mostram fluorescência verde, mais intensa nas amostras de cor amarelada e verde, e mais fraca nas demais (Camargo 1965).

Na realidade, as crostas de Perus tidas como opala são constituídas não apenas por um material de baixo grau de cristalinidade, que apresenta uma banda difusa nos difratogramas de raios X, mas também por cristobalita, tridimita e quartzo, distinguíveis por difratometria de raios X. Estes minerais podem aparecer associados ou não, sem correspondência com a coloração da amostra.

Camargo (1965) já havia verificado os minerais cristobalita e quartzo nestas crostas. Ainda segundo o mesmo autor, é freqüente a ocorrência de pequenos cristais de quartzo bem formados nas fendas e cavidades das rochas encaixantes, associadas à opala. Este quartzo seria de origem secundária, que se formou por cristalização da opala, ou mesmo cristalização direta de soluções carregadas de sílica.

Depois da autunita, a opala constitui o mineral uranífero mais abundante em Perus, onde é encontrada em fendas e cavidades dos pegmatitos, granitos turmaliníferos e mesmo dos xistos encaixantes. Entretanto, aparentemente não está associada à autunita. É provável que a opala tenha se originado de soluções diferentes daquelas que deram origem à autunita (Camargo 1965).

SAPONITA - $(\text{Ca,Na})_{0,3}(\text{Mg,Fe})_3(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ monoclinico

Nas fendas e fraturas do turmalina granito, localmente pegmatítico, de Perus, ocorre, freqüentemente, um mineral de cor rósea, microcristalino, identificado por difração de raios X e microscopia óptica, como sendo saponita. A saponita associa-se normalmente ao uranofânio-beta. Camargo (1965) atribuiu a formação da saponita a alteração de turmalina, principalmente rosa, e da lepidolita, minerais dos pegmatitos que poderiam constituir a fonte de magnésio, ferro e manganês.

RODOCROSITA - MnCO_3 trigonal

Camargo (1965) observou, com relativa freqüência, outro mineral róseo associado à saponita, porém melhor cristalizado e de dureza mais elevada, cujas características ópticas o classificaram como rodocrosita. Durante o presente trabalho, não se verificou a ocorrência de rodocrosita.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste capítulo serão recuperadas as principais conclusões deste trabalho.

O mineral "hidrogênio autunita" foi definido formalmente pela primeira vez e rebatizado para chernikovita, $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A proposta para abandonar o nome "hidrogênio autunita" foi efetuada porque: (a) o mineral contém, na realidade, o cátion oxônio (H_3O^+); (b) o termo "autunita" é reservado para aplicação a minerais com 10 a 12 moléculas de água, enquanto o grau de hidratação da chernikovita é o mesmo observado para minerais do grupo da meta-autunita; e (c) o termo "hidrogênio autunita" foi utilizado para outros compostos naturais e artificiais. Tanto a descrição, quanto seu novo nome, foram aprovados pela CNMMN - IMA. Cálculos de compatibilidade mostraram coerência entre os valores das propriedades observadas para o mineral. A chernikovita é, provavelmente, isoestrutural com meta-ankoleíta, uramphita e abernathyíta.

Foi registrada, pela primeira vez em Perus, a presença de um fosfato hidratado de uranila e bário, meta-uranocircita I, confirmando-se, por meio de estudos de difratometria de raios X, análises químicas por EDS e óptica, sua presença em três amostras.

Estudos mineralógicos mostraram a identidade entre o "mineral X" de Perus e furcalita. O mineral furcalita permanecia incompletamente descrito e seu estudo de estrutura cristalina não era totalmente satisfatório. Como resultado deste trabalho, foram determinadas, pela primeira vez, propriedades como densidade, dureza e solubilidade da furcalita. Foram obtidas análises químicas completas, antes inexistentes para o mineral. A fórmula analítica, determinada a partir de análises por microsonda eletrônica, é $(\text{Ca}_{1,97}\text{K}_{0,05})\Sigma_{2,02}(\text{UO}_2)_{2,87}\text{O}_{1,93}[(\text{PO}_4)_{1,90}(\text{SiO}_4)_{0,04}]\Sigma_{1,94} \cdot 7,57 \text{H}_2\text{O}$.

Novo estudo de estrutura cristalina da furcalita permitiu, também, a descoberta de um átomo adicional de oxigênio. A estrutura cristalina desse mineral foi determinada por métodos de difração de raios X de cristal único e refinada até $R = 3,8\%$ usando 2.065 reflexões observadas [$I > 3\sigma(I)$]. A estrutura consiste de camadas $[(\text{UO}_2)_3\text{O}_2(\text{PO}_4)_2]^{4n}_n$, paralelas a (010), conectadas por íons Ca^{2+} e H_2O . Os poliedros de coordenação são : para U(1)

bipirâmide hexagonal; para U(2) e U(3) bipirâmides pentagonais; para Ca(4) e Ca(5) prisma trigonal monoencapuzado e dodecaedro triangulado, respectivamente; e para P(6) e P(7) tetraedros. Como consequência deste trabalho, a fórmula molecular da furcalita, previamente citada como $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ deve ser modificada para $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3\text{O}(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

A comparação entre os dados da furcalita e da fosfuranilita, e a análise dos dados de estrutura cristalina existentes para a fosfuranilita, sugerem que, de maneira esquemática, para passar de fosfuranilita para furcalita, 1 U^{6+} é trocado por 3 Ca^{2+} , com redistribuição (ou não) dos íons H^+ e pequenas modificações na estrutura cristalina.

O mineral meta-haiweeíta, tido anteriormente como de existência questionável e de ocorrência não comprovada em Perus, teve aqui sua primeira descrição formal completa, incluindo densidade calculada, indexação do padrão de difratometria de raios X, cálculo dos parâmetros de cela, padrão calculado de difratometria de raios X e compatibilidade Gladstone-Dale, demonstrando, conseqüentemente, a validade da espécie.

Foi ainda verificada a ocorrência de weeksita rica em bário em Perus. A fórmula química obtida foi $(\text{K}_{0,76}\text{Ba}_{0,35}\text{Na}_{0,29}\text{Ca}_{0,12})_{\Sigma=1,52}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o que significa ser a amostra de weeksita de Perus a mais rica em bário já registrada na literatura mundial. A possibilidade de substituição de diversos cátions, em quantidades significativas e sem mudanças substanciais em sua estrutura, implica na eventual descoberta futura de novas espécies minerais pertencentes a este grupo, no qual hoje são conhecidos apenas weeksita e meta-haiweeíta.

Em resumo, a assembléia de minerais uraníferos secundários de preenchimento de fraturas do turmalina granito, localmente pegmatítico, de Perus, após este estudo fica sendo: autunita, torbernita, meta-autunita, meta-torbernita, chernikovita, meta-uranocircita I, fosfuranilita, furcalita, uranofânio-alfa, uranofânio-beta, haiweeíta e weeksita rica em bário. Carecem de confirmação: bassetita, meta-haiweeíta e meta-tyuyamunita. Opala, tridimita, cristobalita, quartzo secundário, saponita e rodocrosita ocorrem associados aos minerais de urânio.

AGRADECIMENTOS

O número de pessoas e instituições científicas às quais se deseja agradecer pela valiosa colaboração prestada à realização deste trabalho é muito grande. Seria praticamente impossível nomear a todas. O autor gostaria, entretanto, de destacar as pessoas cujos nomes seguem citados.

Em primeiro lugar, cabe agradecer a Raphael Hypolito, pela excelente orientação e acompanhamento durante todo o desenvolvimento do trabalho, colaborando com discussões, sugestões e críticas. Este agradecimento deve ser estendido também a José Moacyr Vianna Coutinho, José Vicente Valarelli, Reiner Neumann e Antonio Joaquim Guerra Conceição Silva, pelo imprescindível apoio oferecido em etapas de realização desta pesquisa.

Agradecimentos especiais a Flávio M.S. Carvalho, Douglas A.P. Bulla e João Batista de Sousa pelo empenho extraordinário na obtenção de inúmeros difratogramas e filmes de difração de raios X, bem como pelo auxílio no tratamento dos dados.

As análises químicas puderam ser realizadas devido à decisiva colaboração de Sandra Andrade, Ricardo Silva Cardenete, Manoel Balbino e Marinês Lopes da Silva. As análises de EDS foram obtidas com o auxílio de Sandro Mendes Sini e Eduardo L.A. Macchione. Agradecimentos especiais a Johann H.D. Schorscher e Tj. Peters pelas análises de microsonda eletrônica da furcalita, Geraldo Vicentini e Luiza E.S. Narimatsu pelas determinações de hidrogênio, Geraldo Vicentini pelo espectro de absorção infravermelho, e Valdir Aparecido Zampieri pelos espectros de DTA e TGA. O autor agradece ainda a Angélica D.M. Morente pela metalização das seções para EDS.

Agradecimentos aos estagiários Reiner Neumann, Alberto Carlos Kaminski, Edna Hatsumi Mishima, Maria Lucia Maenaka, Katia Maria Alves Barata, José Aldo do Carmo Junior, Karin Mangold, Lilliana Sayuri Osako, Denise Shimizu, Magdala Monteiro Relou e Otto W.R. Almeida, pelo auxílio na execução de diversos trabalhos desta pesquisa.

Itacy Kroehne e Rodrigo Juan Machaca Vascon merecem o apreço do autor pelos cuidadosos desenhos.

O autor gostaria de manifestar seu apreço a José Moacyr Vianna Coutinho e Armando Márcio Coimbra pelo auxílio com a determinação de propriedades

ópticas.

A Jáiro S. Taddeo, agradecimentos pela ajuda com as medições de dureza de Vickers.

O autor deseja externar sua gratidão à União Internacional de Cristalografia pela cópia da lista dos fatores de estrutura da furcalita determinados anteriormente a este trabalho.

A Antonio J.G.C. Silva, Yvonne P. Mascarenhas e José Geraldo Catarino, os agradecimentos do autor pelo auxílio na determinação da estrutura cristalina da furcalita.

O autor deseja igualmente externar sua gratidão a Karina R.B. Vancini e Rosi Carvalho Lemos pela impressão dos originais a laser para esta tese e a Dalto Machado pela encadernação dos volumes.

A M. Deliens, P. Piret, P. Bayliss, R.S.W. Braithwaite, E.H. Nickel, H.H.G.J. Ulbrich, G.A.J. Szabó, W. Iwanuch, D.P. Svisero, A.A. Chernikov, R.F. Martin, T.S. Ercit, J.D. Grice, Alejandro Lopez Castillo, Sandra Akemi Iwata e Elena Barcellos, o autor agradece pelo auxílio com a bibliografia, revisões do manuscrito e úteis comentários.

O autor é grato a seu pai Antonio Atencio, sua mãe, Luisa Giardullo Atencio, e a sua irmã, Dalva Atencio, pelo salutar convívio.

A Mírian Alves de Oliveira Atencio, pelo apoio e permanente estímulo, o autor registra seus melhores agradecimentos.

O presente trabalho tornou-se possível graças à permissão das empresas Domingas Dell'Antonia & Cia. Ltda. e Mineração Botuquara Ltda. para execução dos trabalhos de campo em pedreiras de suas propriedades.

O Instituto de Geociências e o Instituto de Física e Química de São Carlos, ambos da Universidade de São Paulo, permitiram a utilização de suas instalações e laboratórios para a realização da presente pesquisa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abeledo, M.J.; Benyacar, M.R. & Galloni, E.E. - 1960 - Ranquillite, a calcium uranyl silicate. *Am. Mineral.* **45**: 1078-1086.
- Adsumilli, M.S. & Castro, C. - 1990 - Minerais de urânio dos pegmatitos Boqueirão e Mamões, Rio Grande do Norte. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 36., Natal, 1990. *Bol. Resumos. Natal, Soc. Bras. Geol.*, p. 227.
- Argentiére, R. - 1953 - *Urânio e tório no Brasil*. Edição LEP Ltda, São Paulo.
- Atencio, D. - 1985 - Hydrogen autunite to be renamed chernikovite. *IMA Nomenclature Proposal 85-M*.
- Atencio, D. - 1988 - Chernikovite, a new mineral name for $(\text{H}_3\text{O})_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ superseding "hydrogen autunite". *Mineral. Rec.* **19**: 249-252.
- Atencio, D.; Coutinho, J.M.V.; Andrade, S.; Mishima, E.H. & Maenaka, M.L. - 1990a - Weeksita rica em Ba de Perus, Município de São Paulo. In: JORNADAS CIENTÍFICAS DO INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS - USP, 1., São Paulo, 1990. *Bol. Especial. São Paulo, Inst. Geoc. USP*, p. 1-6.
- Atencio, D.; Coutinho, J.M.V.; Andrade, S.; Mishima, E.H. & Maenaka, M.L. - 1991a - Weeksita rica em bário de Perus, Município de São Paulo. *Bol. Inst. Geoc. USP, Publ. Especial 9*: 1-7.
- Atencio, D.; Neumann, R.; Carmo, J.A., Jr. & Mishima, E.H. - 1989 - Novos dados sobre minerais uraníferos secundários do pegmatito de Perus, Município de São Paulo. In: SIMPÓSIO DE GEOLOGIA DO SUDESTE, 1., Rio de Janeiro, 1989. *Bol. Resumos. Rio de Janeiro, Soc. Bras. Geol.*, suplemento.
- Atencio, D.; Neumann, R.; Carmo, J.A., Jr. & Mishima, E.H. - 1990b - Novos dados sobre minerais uraníferos secundários do pegmatito de Perus, Município de São Paulo. *Rev. Bras. Geoc.* **20** (no prelo).
- Atencio, D.; Neumann, R.; Silva, A.J.G.C. & Mascarenhas, Y.P. - 1991b - Phurcalite from Perus, São Paulo, Brazil, and redetermination of its crystal structure. *Can. Mineral.* **29**(1) (no prelo).

- Atkin, D.; Basham, I.R. & Bowles, J.F.W. - 1983 - Tristramite, a new calcium uranium phosphate of the rhabdophane group. *Mineral. Mag.* 47: 393-396.
- Beitema, J. - 1938 - On the composition and the crystallography of autunite and meta-autunites. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 57: 155-175.
- Belova, L.N., - 1975 - *Oxidation Zones of Hydrothermal Uranium Deposits*. Nedre, Moscou, União Soviética.
- Belova, L.N.; Litenkova, V.I. & Novorossova, L.E. - 1963 - Phosphorus analogue of troegerite. *Voprosy Prikladnoi Radiogeologii, Sbornik*, p. 174-177.
- Braithwaite, R.S.W.; Paar, W.H. & Chisholm, J.E. - 1989 - Phurcalite from Dartmoor, southwest England, and its identity with "nisaite" from Portugal. *Mineral. Mag.* 53: 583-589.
- Brown, I.D. & Altermatt, D. - 1985 - Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the inorganic crystal structure data base. *Acta Crystallogr.* B41: 244-247.
- Brown, I.D. & Shannon, R.D. - 1973 - Empirical bond-strength - bond-length curves for oxides. *Acta Crystallogr.* A29: 266-282.
- Brown, I.D. & Wu, Kang Kun - 1976 - Empirical parameters for calculating cation-oxygen bond valences. *Acta Crystallogr.* B32: 1957-1959.
- Camargo, W.G.R. - 1965 - *Minerais Uraníferos de Perus*. Tese de Livre Docência, Fac. Filos. Ciências Letras, Univ. São Paulo, São Paulo, Brasil. [Publicado no *Bol. Inst. Geoc. Astr. Univ. São Paulo* 2: 83-201 (1971)].
- Camargo, W.G.R. & Coutinho, J.M.V. - 1960a - Beta-uranofânio de Perus, São Paulo, SP. *Ciência e Cultura* 12(2), *Resumos das Comunicações da Reunião Anual da SBPC*, p. 59.
- Camargo, W.G.R. & Coutinho, J.M.V. - 1960b - Beta-uranofânio de Perus, São Paulo, SP. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 9(2): 5-12.
- Camargo, W.G.R. & Svisero, D.P. - 1966 - Haiweeite, mineral uranífero de Perus, São Paulo. *Ciência e Cultura* 18(2), *Resumos das Comunicações da Reunião Anual da SBPC*, p. 213.
- Camargo, W.G.R. & Svisero, D.P. - 1969 - Haiweeite, a new occurrence in Brazil. *Am. Mineral.* 54: 966-969.
- Chernikov, A.A. - 1958 - New data on some uranium and uranium-bearing minerals. *Proceeds of the 2nd United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 2, 298-299.
- Chernikov, A.A., Sidorenko, G.A. & Valuyeva, A.A. - 1977 - New data on uranyl minerals in the ursilite-weeksite group. *Internat. Geol. Rev.* 20: 1347-1356.
- Chew, T.T., III - 1982 - Phurcalite, Riverside County. *California Geol.* 35: 246-247.

- Coelho, P.E.F.P.; Barbour, A.P.; Fujimori, K.; Mohriak, W.U. - 1978 - Minerais radioativos de alguns pegmatitos de Perus, SP. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 30., Recife, 1978. *Anais. Recife, Soc. Bras. Geol.*, v. 3, p. 1110-1122.
- Coelho, P.E.F.P. - 1980 - *Reconhecimento Radiológico da Região de Perus (SP)*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.
- Cordani, U.G. & Bittencourt, I. - 1967 - Determinações de idade potássio-argônio em rochas do Grupo Açungui. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 21., Curitiba, 1967. *Anais. Curitiba, Soc. Bras. Geol.*, p. 218-233.
- Cordani, U.G.; Gomes, C.B. & Girardi, V.A.V. - 1963 - Rochas cálcio-silicatadas da região de Perus, SP. *An. Acad. bras. Ci.* 35: 361-372.
- Cordani, U.G. & Kawashita, K. - 1971 - Estudo geocronológico pelo método Rb/Sr de rochas graníticas intrusivas no Grupo Açungui. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 25., São Paulo, 1971. *Anais. São Paulo, Soc. Bras. Geol.*, v. 1, p. 105-110.
- Cromer, D.T. & Liberman, D. - 1970 - Relativistic calculation of anomalous scattering factors for X-rays. *J. Chem. Phys.* 53: 1891-1898.
- Cromer, D.T. & Mann, J.B. - 1968 - X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions. *Acta Crystallogr.* A24: 321-324.
- Crook, W.W., III, Jr. - 1980 - Phurcalite from the Shale Hills, Kern County, California. *Trabalho inédito*.
- Deliens, M. & Comblain, G. - 1978 - Une occurrence de phurcalite à Shinkolobwe (Shaba, Zaire). *Bull. Soc. Belge Géol.* 87: 225-226.
- Deliens, M. & Piret, P. - 1978 - La phurcalite, $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nouveau minéral. *Bull. Minéral.* 101: 356-358.
- Donnay, G. & Allmann, R. - 1970 - How to recognize O^{2-} , $(\text{OH})^-$, an H_2O in crystal structures determined by X-rays. *Am. Mineral.* 55: 1003-1015.
- Etchebehere, M.L.C.; Maeyama, O. & Silva, R.B. - 1985 - Pegmatitos do Estado de São Paulo: características geológicas e aspectos econômicos. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOLOGIA, 5., São Paulo, 1985. *Atas. São Paulo, Soc. Bras. Geol.*, p. 411-425.
- Fleischer, M. - 1974 - New mineral names. *Am. Mineral.* 59: 208-212.
- Fleischer, M. - 1987 - *Glossary of Mineral Species*. 5ª Edição, Mineralogical Record, Tucson, Estados Unidos.
- Fleischer, M., Wilcox, R.E. & Matzko, J.J. - 1984 - Microscopic determination of the nonopaque minerals. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1627.

- Franco, R.R. - 1958 - Contribuição ao conhecimento de rochas termometamórficas da Série S. Roque. *Bol. Fac. Filos. Ciências Letras, Univ. São Paulo* 189: 1-81 (*Mineralogia* 14)
- Fron del, C. - 1950 - Studies of uranium minerals (V): Phosphuranylite. *Am. Mineral.* 35, 756-763.
- Gabelman, J.W. - 1963 - Reconnaissance for uranium in the Perus area, São Paulo, Brazil. *U. S. Atomic Energy Comm. RME-4546*.
- Haberlandt, H. & Schiener, A. - 1951 - Die Mineral- und Elementvergesellschaftung des Zentralgneisgebietes von Badgastein (Hohe Tauern). *Tscherm. Min. Petr., 3ª série*, 2: 307-313.
- Harris, W.W. & Scott, R.H. - 1949 - Optical properties of three uranium phosphates. *AEC Report 2746*. Carbide and Carbon Chemical Corporation, Oak Ridge, Tenn., Estados Unidos.
- Hasui, Y. - 1963 - Sobre os granitos turmaliníferos de Perus, SP. *Bol. Soc. Bras. Geol.* 12: 87-108.
- Honea, R.M. - 1959 - New data on gastunite, an alkali uranyl silicate. *Am. Mineral.* 44: 1047-1056.
- IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) - 1984 - Pegmatitos do Estado de São Paulo - Potencialidade Geológica. São Paulo, DMGA (IPT, Relatório 21.548).
- Johnson, C.K. - 1965 - ORTEP. A Fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations. Oak Ridge National Lab., ORNL-3794.
- Kashirtseva, M.F. & Valuyeva, A.A. - 1979 - Sobre algumas propriedades da hidrogênio autunita. *Novye Dannye o Mineralakh SSSR*, 28: 178-182 (em russo).
- Khosrawan-Sazedj, F. - 1981 - Die Kristallstruktur des Meta-Uranocircites. *Fortschr. Miner.* 59, Beihaft 1, p. 169-170.
- Khosrawan-Sazedj, F. - 1982 - The crystal structure of meta-uranocircite II, $Ba(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* 29, 151-162.
- Knecht, T. - 1936 - Sobre algumas novas ocorrências de minerais no Estado de São Paulo. *Boletim da Agricultura, Secretaria da Agricultura, Indústria e Comércio do Estado de São Paulo, São Paulo, (único)*: 411-433. (Série 35).
- Knecht, T. - 1940 - Os minérios não metálicos do Estado de São Paulo. *Bol. Inst. Geogr. Geol., São Paulo* 27: 1-291
- Larsen, E.S. - 1921 - The microscopic determination of the nonopaque minerals. *U. S. Geol. Surv. Bull.* 679.

- Lencastre, J. & Vairinho, M.M. - 1970 - *Estudo de um Mineral Uranífero da Região de Nisa (Portugal)*. Presidência do Conselho, Junta de Energia Nuclear, Lisboa, Portugal.
- Lienau, H. - 1898 - *Beiträge zur Kenntniss der Uranylsalze*. Dissertação, Universidade de Berlim, Alemanha.
- Madureira, J.B., F^o., Szabó, G.A.J. & Vlach, S.R.F. - 1986 - Granadas dos turmalina-granitóides de Perus, SP: variações morfológicas e químicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 34., Goiânia, 1986. *Bol. 1 Resumos e Breves Comunicações*. Goiânia, Soc. Bras. Geol., p. 175-176.
- Mandarino, J.A. - 1979 - The Gladstone-Dale relationship. III. Some general applications. *Can. Mineral.* 17: 71-76.
- Mandarino, J.A. - 1981 - The Gladstone-Dale relationship. IV. The compatibility concept and its application. *Can. Mineral.* 19: 441-450.
- Matzco, J.J. - 1960 - Radiometric reconnaissance Rio de Janeiro, São Paulo and Perus Area, Brazil. *CNEN - Rel. IUBR 64* (rel. interno).
- McBurney, T.C. & Murdoch, J. - 1959 - Haiweeite, a new uranium mineral from California. *Am. Mineral.* 44: 839-843.
- Moroz, I.Kh. - 1971 - Meta-uranocircite. *Soviet Phys. Cryst.* 16: 246-249.
- Moroz, I.Kh.; Valuyeva, A.A.; Sidorenko, G.A.; Zhil'tsova, I.G. & Karpova, L.N. - 1973 - The crystal chemistry of uranium micas. *Geokhimiya*, p. 210-223.
- Mrose, M.E. - 1953 - Studies of uranium minerals (XIII): Synthetic uranospinites. *Am. Mineral.* 38: 1159-1168.
- Muetterties, E.L. & Guggenberger, L.J. - 1974 - Idealized polytopal forms. Description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reaction path form. *J. Am. Chem. Soc.* 96: 1748-1756.
- Outerbridge, W.F.; Staatz, M.H.; Meyrowitz, R.; Pommer, A.M. - 1960 - Weeksite, a new uranium silicate from the Thomas Range, Juab County, Utah. *Am. Mineral.* 45: 39-52.
- Pemberton, H.E. - 1983 - *Minerals of California*. Van Nostrand Reinhold, New York. [não consultado; extraído de *Mineral. Abstr.* 83M/2483 e 85/1182].
- Pippy, M.E. & Ahmed, F.R. - 1968 - *NRC Crystallographic Programs for the IBM/360 System. NRC-12: Scan of Interatomic Distances and Angles*. National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
- Piret, P. & Declercq, J.-P. - 1978 - Phurcalite. *Acta Crystallogr.* B34: 1677-1679.
- Piret, P. & Deliens, M. - 1989 - The Gladstone-Dale constant $k(\text{UO}_3)$ for uranyl phosphates and arsenates. *Can. Mineral.* 27: 533-534.

- Piret, P. & Piret-Meunier, J. - 1988 - Nouvelle détermination de la structure cristalline de la dumontite $Pb_2[(UO_2)_3O_2(PO_4)_2] \cdot 5H_2O$. *Bull. Minéral.* 111: 439-442.
- Nuffield, E.W. & Milne, I.H. - 1953 - Studies of radioactive compounds: VI - Meta-uranocircite. *Am. Mineral.* 38: 476-488.
- Piret, P. & Piret-Meunier, J. - 1991 - Composition chimique et structure cristalline de la phosphuranylite $Ca(UO_2)[(UO_2)_3(OH)_2(PO_4)_2] \cdot 2H_2O$. *Eur. J. Mineral.* 3: 69-77.
- Poray-Koshits, M.A. & Aslanov, L.A. - 1972 - Some aspects of the stereochemistry of eight-coordinate complexes. *J. Struct. Chem.* 13: 244-253.
- Ross, M. - 1963 - The crystallography of meta-autunite (I). *Am. Mineral.* 48: 1389-1393.
- Ross, M. & Evans, H.T., Jr. - 1964 - Studies of the torbernite minerals (I): The crystal structure of abernathyite and the structurally related compounds $NH_4(UO_2AsO_4) \cdot 3H_2O$ and $K(H_3O)(UO_2AsO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Am. Mineral.* 49: 1578-1602.
- Ross, V. - 1955 - Studies of uranium minerals (XXI): Synthetic hydrogen autunite. *Am. Mineral.* 40: 917-919.
- Ross, V. - 1956 - Studies of uranium minerals. XXII. Synthetic calcium and lead uranyl phosphate minerals. *Am. Mineral.* 41: 915-926.
- Shashkin, D.P. & Sidorenko, G.A. - 1975 - Crystal structure of phosphuranylite $Ca[(UO_2)_3(PO_4)_2(OH)_2] \cdot 6H_2O$. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 220: 123-126.
- Shchipanova, O.V.; Belova, L.N.; Pribytkov, P.V. & Katargina, A.P. - 1971 - New data on the structure and identification of trögerite and hydrogen-uranospinite. *Dokl. Akad. Nauk SSSR, Earth Science Sections* 197: 109-111.
- Sheldrick, G.M. - 1976 - *SHELX-76. Programme for Crystal Structure Determination*. Univ. Cambridge, Cambridge, Inglaterra.
- Silva, A.J.G.C. - 1990 - *Determinação da Estrutura Cristalina do Mineral de Urânio Furcalita e do (E) - 1 -(3', 4', 5' - trimetoxifenil)-2 - nitropropeno por Difração de Raios X*. Dissertação de Mestrado, Inst. Fis. Quím. S. Carlos, Universidade de São Paulo.
- Silva, A.J.G.C.; Mascarenhas, Y.P.; Atencio, D. & Neumann, R. - 1990 - Estrutura cristalina da furcalita, $Ca_2(UO_2)_3O_2(PO_4)_2 \cdot 7H_2O$. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE CRISTALOGRAFIA, 11., Campinas, 1990. *Bol. Resumos*. Campinas, Soc. Bras. Cristal., p. 39.
- Stohl, F.V. & Smith, D.K. - 1981 - The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. *Am. Mineral.* 66: 610-625.

- Svisero, D.P. - 1976 - Um novo hábito em berilo. *Ciência e Cultura* 28(7), *Resumos das Comunicações da Reunião Anual da SBPC*, p. 212.
- Vochten, R. - 1990 - Transformation of chernikovite and sodium autunite into lehnerite. *Am. Mineral.* 75: 221-225.
- Walenta, K. - 1960 - Halweeit (Gastunit) von Badgastein. *N. Jh. Mineral., Monats.*, p. 37-47.
- Walenta, K. - 1963 - Über die Barium- -Uranylphosphatminerale Uranocircit I, Uranocircit II, Meta-Uranocircit I und Meta-Uranocircit II von Menzenschwand im südlichen Schwarzwald. *Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg* 6: 113-135.
- Weiss, A.; Harte, K. & Hofmann, U. - 1957 - Zur Kenntnis von Mono-hydrogen-uranyl-phosphat $\text{HUO}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Mono-hydrogen-uranylarsenat $\text{HUO}_2\text{AsO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. *Zeits. für Naturforschung* 12b: 669-671.
- Yeremenko, G.K.; Il'menov, Ye.S.; Azimi, N.A. - 1977 - Find of weeksite-group minerals in Afghanistan. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 237: 226-228.
- Young, B.B. & Millman, A.P. - 1964 - Microhardness and deformation characteristics of ore minerals. *Inst. Min. Metall. Trans.* 73: 437-466.
- Zolensky, M.E & Smith, D.K. - 1983 - The structures and crystal chemistry of the meta-autunite minerals group. *Abstracts with Programs - Geol. Soc. America* 15(6): 727.