

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS GEOFÍSICAS E GEOLÓGICAS

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DE HIDROXI-FOSFATOS E MINERAIS ASSOCIADOS
OCORRENTES NA CHAPADA DE PIROCAUA (MA) E NO MORRO DE JANDIÁ (PA)

Tese Apresentada por

MARIA DE FÁTIMA FERNANDES REYMAO

como requisito parcial à obtenção do grau em

MESTRE EM CIÊNCIAS

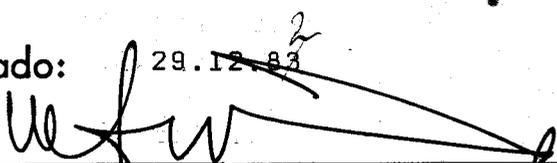
Na área de

GEOQUÍMICA

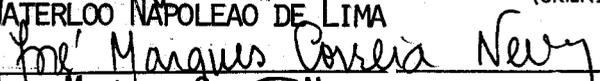
Conferido pelo Programa de Pós-Graduação em
Ciências Geofísicas e Geológicas da
Universidade Federal do Pará

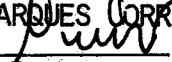
Aprovado:

29.12.83


WATERLOO NAPOLEAO DE LIMA

(ORIENTADOR)


JOSE MARQUES CORREA NEVES


NILSON PINTO DE OLIVEIRA

Comitê de Tese

SUMÁRIO

	Pag
AGRADECIMENTOS	
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	
RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	3
2 METODOLOGIA DO TRABALHO BIBLIOGRÁFICO	5
2.1 <u>Resumo Crítico sobre os Trabalhos Relativos aos Depósitos de Fosfatos Ocorrentes no NE do Pará e NW do Maranhão</u>	5
2.2 <u>Aspectos Termodinâmicos de Sistemas Fosfato-Argilominerais: Sumário de Trabalhos Representativos</u>	11
3 METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL	16
3.1 <u>Trabalho de Campo</u>	16
3.1.1 Características do Meio Natural	16
3.1.2 Descrição Sumária dos Perfis Observados	17
3.1.3 Amostragens	21
3.2 <u>Procedimentos de Laboratório</u>	24
3.2.1 Descrição das Amostras	24
3.2.2 Tratamento Mecânico das Amostras	27
3.2.3 Ensaio Mineralógicos Preliminares	27
3.2.4 Procedimentos de Decomposição Química	33
3.2.5 Métodos de Análise Química	34
3.2.6 Métodos de Caracterização Mineralógica	37
3.2.6.1 Difractometria de Raios-X	37
3.2.6.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho	37
3.2.6.3 Análise Térmica Diferencial	38
4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO	40

	Pag
4.1 <u>Influência do Quadro Geográfico-Geológico na formação das espécies minerais</u>	40
4.2 <u>Caracterização Químico-Mineralógica das Amostras</u>	43
4.2.1 Descrição, Mineralogia e Composição Química ..	43
4.2.2 Espectroscopia de absorção na Região do Infravermelho	52
4.2.3 Análise Térmica Diferencial	78
4.3 <u>Resumo do Quadro de Alterações Geoquímicas Observadas e/ou Inferidas - Jandiá e Pirocaua</u>	97
4.4 <u>Considerações Termodinâmicas</u>	101
4.4.1 Diagramas de Estabilidade	101
4.4.2 Avaliação Preliminar das Energias Livres de Formação e dos Produtos de Solubilidade para a Senegalita e a mitridatita	105
4.4.3 Produto de Solubilidade, Energia Livre e Espontaneidade das Transformações Químicas	122
5 CONCLUSÕES	141
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	146

LISTA DAS ILUSTRAÇÕES

Pag

FIGURAS

- 1 Vegetação no cimo da chapada do Pirocaua. Na parte do platô predomina vegetação rasteira (notadamente, gramíneas), espalhada na carapaça laterítica; nas suas encostas abundam árvores de grande porte, características da hiléia amazônica 18
- 2 Mapa geológico e geográfico da chapada do Pirocaua(MA) e morro Jandiá(PA) 19
- 3 Perfil geológico do morro Jandiá, Tracau teua 22
- 4 Perfil geológico da chapada do Pirocaua (MA) 23
- 5 Núcleo contendo nódulos ferruginosos cimentados por massa branco-amarelada terrosa (fosfato tipo "pelo-de-onça"). Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua(MA) 28
- 6 Núcleo de material cinzento, compacto, poroso, sendo os poros preenchidos por material amarelado; dispersos pelo conjunto aparecem diminutos núcleos de material escuro. Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua(MA) 28
- 7 Material branco, compacto, resistente, cavernoso, apresentando cavidades preenchidas por material branco terroso. Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua(MA) 29

- 8 Material branco-amarelado, argilo-
so. Amostra coletada no nível superior do
horizonte caulínico de Pirocaua(MA) 29
- 9 Material branco-acinzentado, compacto,
bastante resistente, contendo concreções
avermelhadas, de aspecto terroso,
pouco resistente. Amostra coletada no ho-
rizonte fosfático em Jandiá(PA) 30
- 10 Núcleo contendo material cinza, oolítico,
material avermelhado e minerais de colora-
ção verde-oliva e verde-azulada, bem como
algumas alterações amareladas. Amostra
coletada nas camadas superficiais do ho-
rizonte fosfático em Jandiá(PA) 30
- 11 Núcleo castanho-avermelhado, compacto,
poroso, contendo mineral negro, de bri-
lho semi-metálico, fraturado. Amostra
coletada nas escarpas da chapada do
Pirocaua(MA) 31
- 12 Cristais milimétricos, incolores, bri-
lhantes, preenchendo pequenas drusas exis-
tentes em material branco-amarelado. Amos-
tra recolhida no horizonte fosfático do
Pirocaua(MA) 31
- 13 Cristais milimétricos, incolores, bri-
lhantes, preenchendo pequenas drusas exis-
tentes em material branco-amarelado (fo-
to obtida com auxílio de microscópio).
Amostra coletada no horizonte fosfático
de Pirocaua(MA) 32

14	Espectro de absorção de Nujol na região do infravermelho. Registro em espectrofotômetro mod. 337(P. Elmer)	59
15	Espectro da crandallita-goyazita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337(P.Elmer). B) Registro (extrato) em espectrofotômetro mod. 180(P.Elmer). Procedência do mineral; Pirocaua (MA)	60
16	Espectro de absorção da senegalita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337(P.Elmer). B) Registro (extrato) em espectrofotômetro mod. 180(P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua(MA)	62
17	Espectro de absorção da mitriatita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337(P. Elmer). B) Registro(extrato) em espectrofotômetro mod. 180(P. Elmer). Procedência do mineral: Jandiá(PA)	65
18	Espectro de absorção da augelita (contendo 10% de crandallita-goyazita) na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337(P. Elmer) B) Registro(extrato) em espectrofotômetro mod. 180(P.Elmer). Procedência do mineral; Pirocaua(MA)	66
19	Espectro de absorção da gibbsita (contendo 10% de caulinita) na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337(P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua(MA). B) Reprodução do espectro de absorção da gibbsita registrado por Nyquist e Kagel	

	(1971) em fluorolube e Nujol	68
20	Espectro de absorção da caulinita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua(MA). B) Reprodução do espectro de absorção da caulinita registrado por Nyquist e Kagel (1971) em Fluorolube e Nujol	20
21	Espectro de absorção da schorlita-dravita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337(P. Elmer). Procedência do mineral: Piricaua(MA)	72
22	Espectro de absorção da wavelita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. Registro em espectrofotômetro mod. 337(P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua(MA)	74
23	Espectro de absorção da mistura crandallita-goyazita (45%) + quartzo(53%) na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Jandiá(PA)	75
24	Curvas de ATD de hidroxifosfatos naturais: I) augelita praticamente pura (Pirocaua(MA); II) crandallita-goyazita contendo cerca de 5% de hematita + goethita (Jandiá-PA); III) senegalita praticamente pura (Pirocaua(MA); IV) mitridatita praticamente pura (Jandiá(PA)	86
25	Curvas de ATD de minerais associados a hidroxifosfatos naturais; I) açor	

	lita-dravita praticamente pura (Pirocaua- MA); III caulinita contendo 20% de he matita e 4% de gibbsita (Pirocaua- MA); IIII bauxita (principalmente gibbsita) contendo 15% de caulinita e 13% de mis tura crandallita-goyazita + augelita (Pi rocaua-MA)	91
26	Curvas ATD de hidroxifosfatos naturais e minerais associados: I) wardita con tendo 22% de caulinita (Pirocaua-MA); II) mistura natural de augelita, goethita (31%) e crandallita-goyazita (21%) (Piro caua-MA); III) crandallita-goyazita con tendo 40% de gibbsita e 4,5% de diásporo (Pirocaua-MA); IV) crandallita-goyazita contendo 26% de variscita, 14% de quart zo e 6% de mitridatita (Jandiá-PA); V) mistura natural de wardita 57%, estren gita 14%, quartzo 22%, hematita + goethi ta 6%	93
27	Diagrama de estabilidade envolvendo cau linita, gibbsita, sílica amorfa e quart zo	107
28	Diagrama de estabilidade envolvendo cau linita, crandallita e augelita	108
29	Diagrama de estabilidade envolvendo gib bsita, crandallita e augelita	109
30	Diagrama de estabilidade envolvendo cau linita, crandallita e variscita	110
31	Diagrama de estabilidade envolvendo gib bsita, crandallita e variscita	111
32	Diagrama de estabilidade envolvendo cau linita, crandallita e wavellita	112

33	Diagrama de estabilidade envolvendo <u>gib</u> <u>bsita</u> , <u>crandallita</u> e <u>wavellita</u>	113
34	Diagrama de estabilidade envolvendo <u>au</u> <u>gelita</u> , <u>crandallita</u> e <u>variscita</u>	114
35	Diagrama de estabilidade envolvendo <u>wave</u> <u>llita</u> , <u>crandallita</u> e <u>variscita</u>	115
36	Diagrama de estabilidade envolvendo <u>auge</u> <u>lita</u> , <u>crandallita</u> e <u>wavellita</u>	116
37	Diagrama de estabilidade envolvendo <u>goe</u> <u>thita</u> e <u>estrengita</u>	117

TABELAS

1	Composição químico-mineralógica de 6 amostras tras de Jandiá(PA)	53
2	Composição químico-mineralógica de 7 amostras tras de Jandiá(PA).....	54
3	Composição químico-mineralógica de 9 amostras tras de Pirocaua(MA)	55
4	Composição químico-mineralógica de 9 amostras tras de Pirocaua(MA)	56
5	Relação de produtos de solubilidade (25°C, 1 atm)	106
6	Energia livre de Gibbs de formação de espécies selecionadas (25°C, 1 atm)	123
7	Equações de produtos de solubilidade de espécies selecionadas em meio aquoso. <u>âci</u>	

do (25^oC, 1 atm) 139

8 Equações de produtos de solubilidade de
espécies seleccionadas, em meio neutro
(25^oC, 1 atm) 140

Relação dos principais minerais encontra
dos em Pirocaua(MA) e Jandiá(PA), através
interpretação de difratometria de raios-
X xi

LISTA DE MINERAIS

Crandallita-goyazita	$(Ca, Sr)Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	(a)
Crandallita	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	(a)
Goyazita	$SrAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	(a)
Augelita	$Al_2PO_4(OH)_3$	(b)
Wardita	$(Na, Ca)Al_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$	(b)
Variscita	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$	(b)
Estrengita	$FePO_4 \cdot 2H_2O$	(b)
Senegalita	$Al_2PO_4(OH)_3 \cdot H_2O$	(c)
Mitridatita	$Ca_2Fe_3(PO_4)_3(OH)_4 \cdot 1,55H_2O$	(b)
Wavellita	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$	(b)
Dufrenita	$CaFe_2^{2+}Fe_{10}^{3+}(PO_4)_8(OH)_{12} \cdot 4H_2O$	(d)
Hematita	Alfa- Fe_2O_3	(b)
Goethita	alfa- $FeOOH$	(b)
Gibbsita	gama- $Al(OH)_3$	(b)
Caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	(b)
Quartzo	SiO_2	(b)
Schorlita-dravita	$Na(Mg, Fe)_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$	(e)
Schorlita	$NaFe_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$	(b)
Dravita	$NaMg_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$	(b)
Rutilo	TiO_2	(b)
Anatásio	TiO_2	(b)
Zircão	$ZrSiO_4$	(b)

Principais minerais encontrados em Pirocaua(MA) e Jandiá(PA), através interpretação de difratometria de raios-X.

OBS. Referência: (a)- Blanchard, 1972; (b)- J.C.P.D.S., 1974; (c)- Johan, 1976; (d)- Moore, 1970; (e)- inferida nesse trabalho.

RESUMO

Um perfil laterítico, rico em hidróxi-fosfatos de Al e Ca e de Al (Pirocaua, MA) e outro perfil, também rico em hidróxi-fosfatos de Al e Ca e contendo, ainda, espécies semelhantes de Ca e Fe (Jandiá, PA) foram investigados na tentativa de elucidar a formação de minerais de alteração, bem como o comportamento de elementos traços durante o intemperismo tropical.

Para tanto, selecionou-se não só a difratometria de raios-X e análise química, mas procurou-se demonstrar a aplicabilidade de técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica diferencial na caracterização das espécies minerais.

Na descrição das alterações geoquímicas incluiu-se um estudo termodinâmico teórico.

Tanto a espectroscopia de absorção na região do infravermelho como a análise térmica diferencial mostraram-se eficazes no controle mineralógico das amostras coletadas, associadas à análise química e à difratometria de raios-X, de modo a complementá-las na caracterização das espécies estudadas.

Cálculos teóricos e emprego de dados termodinâmicos (energias livres padrões e produtos de solubilidade) permitiram evidenciar importantes conclusões a cerca do equilíbrio químico, da formação de minerais, da solubilidade e de relações de estabilidade.

ABSTRACT

A lateritic profile rich in alumino-calcic and aluminum hidroxi-phosphates (Pirocaua, MA), and another also rich in alumino-calcic and containing iron and calcium hidroxi-phosphates (Jandiá, PA) has been investigated in order to elucidate the formation of the secondary minerals and the trace element behaviour during tropical weathering.

For such purposes it was decided to use X-ray diffractometry and chemical analysis and it was pointed out the applicability of infrared absorption spectroscopy and differential thermal analysis for the mineral characterization.

In order to relate the geochemical alterations it was included a theoretical thermodynamic study,

Infrared absorption spectroscopy and differential thermal analysis have been demonstrated to be valuable methods for studying minerals. Results are presented which demonstrate the usefulness of these techniques. These studies show that it is now possible to correlate differential thermal analysis and infrared data with that from other techniques (chemical analysis, X-ray diffraction patterns) and that the methods yields valuable supplemental information.

Theoretical calculations and the use of thermodynamic data (standard free energie and solubility products) reveal some important conclusions about chemical equilibria, mineral formation, solubility and stability relations.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A importância dos fosfatos naturais na indústria química é sobejamente conhecida. As vantagens do emprego do fosfato de cálcio como fertilizante é notória, sobretudo levando-se em conta sua relativa solubilidade. O minério de fosfato de alumínio, por outro lado, apresenta baixa solubilidade, havendo necessidade de se submeter esse fosfato a um tratamento diferente ao que se processa com o fosfato de cálcio.

Ocorrências de hidroxí-fosfatos duplos de Ca e Al (como a crandallita), bem como de hidroxí-fosfatos de Al (como, por exemplo, a augelita) na região noroeste do Maranhão e nordeste do Pará têm merecido atenção de pesquisadores brasileiros, notadamente da Universidade Federal do Pará, no seu Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas, no sentido de melhor caracterizar tais produtos naturais. Via de regra, os trabalhos têm-se orientado para mapeamento geológico, algum levantamento topográfico, geoquímica de alterações, distribuição de elementos traços e características hidroquímicas de águas coletadas. Já foram feitos também estudos sobre a solubilidade dos fosfatos a diferentes temperaturas e sobre o seu aperfeiçoamento agrícola. Faltava um estudo de complementação das características químico-mineralógicas do material amostrado, separado manualmente, na tentativa de diagnosticar que procedimentos de investigação científica seriam os mais adequados ao pré-estudo tecnológico desses produtos; para tanto, selecionou-se não só as técnicas de difração de raios-X (método do pó), como também a espectroscopia na região do infravermelho, a análise térmica-diferencial, acompanhadas por minuciosa análise química de amostras de minerais isolados e em mistura. Faltava, ainda, um estudo físico-químico teórico, que desenvolvesse recursos de avaliação da espontaneidade das transformações envolvidas nas alterações geoquímicas ali inferidas.

O trabalho aqui descrito apresenta-se dividido em quatro partes. Uma trata de breve compilação bibliográfica, que resume certos aspectos existentes em trabalhos sobre tais ocorrências de fosfatos naturais na região mencionada, como também su

mariza considerações sobre a abordagem termodinâmica em fosfatos naturais, descritas por outros pesquisadores, envolvendo hidroxifosfatos. Uma segunda parte procura descrever o trabalho experimental, envolvendo o comportamento no campo e os procedimentos de laboratório. Uma terceira parte procede a apresentação dos resultados, e estabelece discussões orientadas segundo o uso de técnicas experimentais aqui utilizadas e o emprego do formalismo geoquímico no trato dos aspectos termodinâmicos, na tentativa de explicar, de modo mais racional possível, a natureza dos depósitos, a geoquímica de alterações, as vantagens do estudo desenvolvido. Uma quarta parte é dedicada às conclusões, onde se destacam aspectos fundamentais, já analisados precedentemente.

2 METODOLOGIA DO TRABALHO BIBLIOGRÁFICO

2.1 Resumo Crítico sobre os Trabalhos Relativos aos Depósitos de Fosfatos Ocorrentes no NE do Pará e NW do Maranhão

Abreu (1937) apresentou relatório sobre os fosfatos da ilha de Trauíra, no noroeste do Maranhão, onde relatou dados sobre clima, flora e descreveu a estrutura litológica do depósito, discriminando, não só resultados de análise química de elementos principais (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5 , CaO , MgO , TiO_2 , MnO , Na_2O , SO_4^{2-} , perda ao fogo) como também a mineralogia observada por diversos outros pesquisadores (conferidas, mais tarde, como sendo representada por crandallita, augelita, variscita, dufrenita); apresentou considerações sobre a mineralogia, a ocorrência do Sr e do Ba, observadas, anteriormente por outros pesquisadores; analisou aspectos econômicos do minério estudado, concluindo, assim seu trabalho.

Miranda (1940) publicou os resultados de seu trabalho, de cunho geológico, sobre a "bauxita fosforosa" da serra de Pirocaua, onde trata de mapeamento de detalhe, geomorfologia e condições de tratamento de minério.

Rabello (1945) apresentou trabalho sobre a "bauxita fosforosa" de Pirocaua, descrevendo a localização da jazida, os meios de comunicação, os recursos regionais, o clima; analisa rapidamente o perfil da jazida, segundo a existência, de baixo para cima de um filito algonquiano, seguido de uma "bauxita fosforosa" e de um "chapéu de ferro"; trata, ainda, muito brevemente, da origem do fosfato, assemelhando-a à de Trauíra, de conformidade com a hipótese defendida por Abreu (1937); discrimina resultados de análise química (perda ao rubro, anidrido fosfórico, alumina, óxido férrico), e conclui sobre o aproveitamento econômico dos depósitos.

Sakamoto e Vargas (1956) apresentaram relatórios sobre viagem de investigação preliminar aos depósitos da ilha de Trauíra, da chapada de Pirocaua e da serra de Tromai, no município de Cândido Mendes, no noroeste do Maranhão. No trabalho são descritas as camadas litológicas e, com base na difratometria de raios-X e nos resultados de análises químicas procedidas, apresen

taram a mineralogia observada; também são avaliadas as áreas e quantidades das reservas de minérios de diferentes tipos litológicos. Estes autores descreveram Pirocaua como sendo formada por uma camada superficial de 6 à 10 m de espessura constituída de corpos de hematita vermelha, subangulares à irregularmente alongados, e "bauxita hematítica" de coloração rosea que estão encravados em uma matriz de bauxita branca. Abaixo desta camada com 2,5 m de espessura se encontram as "bauxitas ferruginosas", maciça, porém cavernosa onde é inferida a possível presença de fosfato de alumínio. Encontraram ainda uma camada de bauxita não ferruginosa, maciça, não sabendo os autores, se esta camada é uma camada independente sobpondo-se à camada de bauxita ferruginosa, maciça, ou se é somente uma variação local da última, dentro da mesma camada. A mineralogia apresentada para a chapada de Pirocaua é formada pelos seguintes minerais: augelita, variscita, estrengita, wavellita, goethita, limonita, bohemita. Os relatórios apresentados por Sakamoto e Vargas (1956), foram resumizados por C.M. Pandolfo (SPVEA, Comissão de Planejamento, série Recursos Naturais, tomo II, Belém, 1959).

Argentiére (1971) apresentou trabalho sobre os depósitos de Trauíra, onde realizou amostragem, procedeu análises químicas (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , P_2O_5), destacando ainda, teores de SrO acima de 3%; comenta sobre a origem dos depósitos e, finalmente, descreve, sucintamente, a chapada Pirocaua, segundo uma meseta continental de filitos decompostos coberta por uma camada de fosfatos e um "chapéu" de laterita fosforosa.

Uma equipe de pesquisadores, chefiada por J.L. Costa, desenvolveu trabalhos de geologia e geoquímica em áreas que incluíam as regiões de ocorrência de fosfatos no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão, em projeto autorizado pelo Departamento Nacional da Produção Mineral. A equipe apresentou dois relatórios (Costa et al., 1975 e 1977), em cinco volumes e cinco apêndices, onde se incluem informações sobre os depósitos da ilha de Trauíra, chapada Pirocaua, serras de Itacupim e Tromaf, morros de Jandiá e Cansa-Perna, vila de Santa Luzia, entre outros, salientando-se o fato de que somente as ocorrências de Trauíra e Pirocaua tem valor econômico. Nestes relatórios estão incluídos considerações gerais (histórico, objetivos, localização e

acesso, etc...), trabalhos sobre mapeamento geológico, prospecção geoquímica, análises químicas, observações sobre clima, vegetação, solo e hidrografia, geomorfologia, prospecção radiométrica, estratigrafia, aspectos tectônicos, geologia histórica, geologia econômica, etc.... Entretanto, tais resultados atingem imensas áreas, onde se localizam materiais de interesse econômico e não somente os fosfatos descritos anteriormente. Estes autores aceitam a hipótese de uma rocha pelítica (metamorfitos do Grupo Gurupí) no substrato da chapada Pirocaua e que a bauxita fosforosa do morro Jandiá está situada nos domínios geológicos do Grupo Barreiras (arenito grosseiro, amarelado, bastante friável, com grandes blocos de um arenito ferruginoso, conhecido como "Grês do Pará", imersos em seus sedimentos), que localmente se sobrepõe em contato discordante com a Associação Metamórfica Maracaçumé (granito de Tracuateua). Sobre a origem do fosforo, os autores dos relatórios inclinam-se para uma origem marinha, por precipitação direta da água do mar em consequência de transgressão marinha.

Em tese de mestrado apresentada à Universidade Federal do Pará, Oliveira (1977) estuda as ocorrências de fosfato de alumínio na região às proximidades da vila de Santa Luzia, no nordeste do Pará. São apresentados estudos sobre a geologia regional, estratigrafia, resultados de interpretação de difratogramas de raios-X, análise química, breve estudo termoanalítico da crandallita, determinação de alguns elementos traços, bem como análise e descrição sobre a gênese dos fosfatos e a relação entre os depósitos estudados e outras ocorrências localizadas na região costeira do nordeste do Pará e noroeste do Maranhão. Relata o autor que, os depósitos de fosfatos da área de Santa Luzia ocorrem nas três unidades metamórficas mapeadas pertencentes ao Grupo Gurupí, as quais, por sua vez, apresentam-se parcialmente recobertas por rochas sedimentares cenozoicas do Grupo Barreiras; o fosfato predominante é a crandallita, com wavellita ocorrendo em muito menor abundância. Deste modo, Oliveira (1977) considera que, caso o modelo proposto por Suszczynski (1975) para a gênese do depósito da ilha de Trauíra (laterização de uma rocha pré-enriquecida em fosforo) seja correto, é possível que essa rocha seja correlacionável com o nível de disseminação da ocorrência 2 (referida na tese) de Santa Luzia. Por

outro lado, a origem do fósforo necessário à formação da crandalita parece ser hidrotermal, para a maioria das ocorrências da área de Santa Luzia, constituindo assim um tipo de jazimento especial na região, sem relacionamento genético com as ocorrências litorâneas localizadas na região NE do Pará e NW do Maranhão, cujo modelo genético mais comumente aceito é a fosfatização de uma laterita pré-existente, por dejetos de aves (Abreu, 1937; Rabello, 1945; Sakamoto et al., 1956; Argentiére, 1971).

Oliveira, et al (1980) apresentaram um estudo detalhado da evolução do intemperismo laterítico de uma rocha rica em fósforo, tendo selecionado para este estudo a ocorrência de Itacupim, localizada na costa do Estado do Pará. Além de discutir as características mineralógicas e geoquímicas da ocorrência estudada, estes autores tentaram mostrar com diagramas de fase que as paragêneses observadas no perfil podem ser derivadas do intemperismo laterítico normal das rochas do embasamento e que não há necessidade de se recorrer a fontes externas para se explicar o enriquecimento em fósforo no perfil. Os autores, descrevem a litologia e mineralogia existente em Itacupim como sendo assim constituída: 1) Rocha-mãe, sendo constituída de uma apatita-hornblendito, com a seguinte composição modal: hornblenda 80%, apatita 9%, estauroлита 5%, epidoto 4%, opacos 2%; 2) horizonte de alteração, situado imediatamente acima da rocha mãe, constituindo dos minerais smectita rica em ferro, wardita, goethita, caulinita e quartzo; 3) horizonte caulínico, formado pelos minerais caulinita, goethita, quartzo, wavellita, crandalita portadora de Sr e wardita; 4) horizonte fosfático, formado principalmente por crandallita e goethita, apresentando ainda wardita, caulinita, quartzo, gibbsita e hematita; 5) crosta ferruginosa, onde a hematita é o mineral mais abundante, podendo ser observada ainda a presença de crandallita, wardita, gibbsita e caulinita. Como relatado por Oliveira, et al (1980), a distribuição dos elementos no perfil de Itacupim é determinada em primeira linha pelo quimismo do hornblendito. A associação P-Er-V-Zn-Zr-Ni-La-Ce-Nd, marcante em todos os horizontes, revela claramente ao longo de todo o perfil o caráter ultrabásico-alcalino da rocha-mãe. Estes pesquisadores observaram ainda que: Cu, Zn, Ni e Co são enriquecidos preferencialmente no horizonte de transição; nenhum elemento traço mostra afinidade es

pecial pelo horizonte caulínico; Sr, Ti, P, S, B, Pb, Ga, Y, La, Nd, Ce e Ba são enriquecidos preferencialmente no horizonte fosfático; Mn, Cr, V, Mo, Sc, Zr e Sn são enriquecidos preferencialmente na crosta ferrogínea.

Em tese de mestrado realizada na Universidade Federal do Pará e em trabalhos publicados, que condensam e complementam referida tese (Costa et al., 1980; Costa e Sá, 1980), descrevem a litologia e a mineralogia existentes em Jandiá, Cansa Perna, Trauíra, Pirocaua e Itacupim, fundamentados em observações pessoais e trabalhos realizados por outros pesquisadores, como sendo uma sequência de alteração intempérica a partir da rocha mãe até a superfície e que se apresenta em horizontes superpostos, de igual modo para todas ocorrências e sendo assim constituída: 1) horizonte caulínico, sobreposto ao embasamento, constituído principalmente de caulinita, clorita, vermiculita, quartzo e goethita, além de montmorilonita na parte basal. Espessura de 15 a 30 m; 2) horizonte de fósforo de alumínio, sobreposto ao de caulinita, constituído, principalmente, em Jandiá, de crandallita, quartzo, wardita e em Pirocaua de augelita e crandallita (Costa e Sá, 1980). Espessura de 4 a 6 m; 3) crosta ferruginosa (chapéu de ferro), constituído de hematita, fosfato de alumínio e de ferro e por vezes de quartzo (Costa, et al., 1980). Também um breve estudo complementar (Costa e Sá, 1980) sobre a ocorrência de elementos menores e traços em diversas associações mineralógicas é apresentado, onde se confirma a existência de elevados teores de Sr (da ordem de 4 a 6,5%) notadamente na crandallita, bem como são registradas ocorrências de outros elementos traços tais como Rb, Ba, Ce, La, Nd, Zr e Nb. Costa et al. (1980), também descrevem a rocha mãe associada a cada depósito: em Jandiá, sedimentos areno-argilosos, micáceos, provavelmente fosforitos; em Pirocaua e Cansa-Perna, filitos e xistos do grupo Gurupí; em Trauíra e Itacupim; rochas máfico-ultramáficas complexas metamorfizadas, ricas em apatita. Sobre a origem dos fosfatos de alumínio e de ferro-cálcio foi constatado (Costa e Sá, 1980) que são de origem laterítica, originados da rocha-mãe primariamente enriquecida em fósforo, de acordo com a hipótese de Suszczynski (1975).

Em tese apresentada a Universidade Federal do Pará, Siqueira (1982), faz um estudo do padrão de distribuição de ele

mentos principais e traços nas lateritas fosfatadas da chapada do Pirocaua (MA). A litologia e mineralogia desta ocorrência são descritas pelo autor como sendo constituída de: 1) horizonte de transição, caracterizado pela existência de filitos/xistos do Grupo Gurupí, bastante intemperizados, apresentando ainda caulinita, goethita, hematita e quartzo; 2) horizonte caulínico, constituído predominantemente de caulinita, alguma gibbsita (na parte mais superior) às vezes tingida de castanho-claro pela goethita; 3) horizonte fosfático onde predominam três tipos de material: um, maciço, branco, solto, leve, constituído de augelita, crandallita-goyazita, um pouco de gibbsita; outro, oolítico-pisolítico, estalactítico, maciço, cavernoso, branco ou branco-amarelado, onde predominam a crandallita-goyazita, a augelita, um pouco de goethita; um terceiro, pseudobrechoide, constituído de massas irregulares, vermelhas e brancas, caracterizado sobretudo pelas presenças de crandallita-goyazita, augelita, goethita, hematita; 4) crosta ferruginosa, onde predominam pisólitos castanho avermelhados (mistura de goethita e hematita) e vermelho, (principalmente, hematita) em matriz clara ou esbranquiçada, onde se concentram crandallita-goyazita e augelita. Nesse trabalho, o autor dá ênfase não só as conclusões emanadas diretamente da interpretação da composição química e mineralógica no perfil, dos cálculos sobre ganhos e perdas, do estudo de correlação entre pH, Eh e referida variação para o caso de certos elementos maiores (Fe, P, Ca), como também de estudo de correlações geoquímicas entre elementos maiores, menores e traços, do estudo hidrogeoquímico das águas naturais coletadas, na tentativa de especular algo visando contribuir à química de sedimentos inorgânicos do P. Deste modo, apresentamos aqui, entre outras, algumas das conclusões inferidas pelo autor; a) a acidez do meio, influenciando sensivelmente dos minerais, cria condições de estabelecimento de novos equilíbrios ou, mediante efeitos de produto de solubilidade, promove a irreversibilidade de outros sistemas, mediante deposição de espécies insolúveis em solução aquosa; b) inferência do caráter ácido dos íons Al^{3+} e Fe^{3+} , em solução aquosa, justifica aparecimento de acidez propícia ao desenvolvimento do perfil, posteriormente enriquecido com a formação de fosfatos; c) a fixação de elementos em minerais, bem como alguma provável formação de quelato (não esperada, devido à ca

rência de matéria orgânica em decomposição), às variações de pH e Eh, que desempenham importante papel, a extensão e intensidade do intemperismo químico e a natureza dos produtos insolúveis daí resultantes são, fundamentalmente, função do grau de lixiviação que incidiu sobre a rocha do embasamento (destruição de silicatos, enriquecimento de Fe, Al, etc...) e da percolação de águas ascendentes (formação de fosfatos).

2.2 Aspectos Termodinâmicos de Sistemas Fosfato-Argilominerais: Sumário de Trabalhos Representativos

Entre os minerais de fosfato que se apresentam distribuídos nos solos encontram-se a apatita, $\text{Ca}_5\text{X}(\text{PO}_4)_3$ (sendo X, geralmente, F^- ou OH^-), a estrengita, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a variscita, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nos depósitos de fosfato em Bone Valley (Flórida) e no Senegal (África), além da apatita, aparecem, ainda, a crandallita, $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a wavellita, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Nas ocorrências da região nordeste do Pará e noroeste do Maranhão encontram-se, de modo predominante segundo a localidade, a crandallita, a augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$, a variscita, a senegalita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, e, de modo característico, em Jandiá (PA), a mitridatita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$, entre outras espécies.

Estudos termodinâmicos têm sido desenvolvidos na tentativa de elucidar problemas de formação, solubilidade e estabilidade de minerais, envolvendo aspectos de produtos de solubilidade, diagramas de estabilidade e avaliação da energia livre.

O conhecido estudo de Lindsay e Moreno (1960) evidenciou a construção de diagramas de solubilidade, envolvendo a fluorapatita, a variscita, a estrengita, sob atividade de H_2PO_4^- no eixo vertical e pH no eixo horizontal, para sistemas contendo Ca, sob concentração de $5 \times 10^{-3}\text{M}$.

Um estudo da estabilidade geoquímica dos minerais formados quando minerais de argila reagem com soluções de fosfatos, bem como as condições químicas que determinam os ambientes de sua formação foi desenvolvido por Nriagu (1976). Para o cálculo aproximado da energia livre de formação dos minerais de fosfato o autor propôs um modelo que é conceitualmente similar aqueles usados por Tardy e Garrels (1974) para estimar os valores

de ΔG_f^0 para os silicatos. O modelo proposto admite que os minerais de hidróxi-fosfato são misturas de simples hidróxidos e fosfatos metálicos e que os componentes hidróxidos dentro da mistura tem valores de ΔG_f^0 que são constantes mas podem diferir das energias de Gibbs fixadas para os componentes como fase separadas. Os ΔG_f^0 para os hidróxi-fosfatos é dado pela equação:

$$\Delta G_f^0(\text{hidróxi-fosfatos}) = \Sigma \Delta G_f^0(\text{ri}) + x \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - Q,$$

onde $\Sigma \Delta G_f^0(\text{ri})$ é a soma das energias livres de formação de hidróxidos ou fosfatos simples, formadores de hidróxi-fosfatos; x , o número de moles de água envolvida no fosfato complexo e Q é o fator de correção. Os valores de Q é dado pela equação:

$$Q = 2,303RT \Sigma (n_i \log n_i),$$

onde n_i é o coeficiente estequiométrico do i -ésimo hidróxido ou fosfato simples. Para facilitar a representação gráfica da relação de fase (em termos das atividades de H^+ , PO_4^{3-} e sílica como as variáveis independentes), várias condições foram impostas pelo autor para o sistema: 1) toda a fase sólida tem um grau de liberdade composicional e pode ser fixada em unidade de atividade em fase aquosa. 2) os hidróxidos complexos são as espécies portadoras de alumínio dominante no ambiente aquoso. 3) às reações ocorrem em uma atmosfera de pressão total e em temperatura ambiente. O método seguido para a representação gráfica das compatibilidade de fases minerais está resumido em Garrels e Christ (1965). Foram construídos diagramas em duas dimensões, tomando-se $\log[\text{HPO}_4^{2-}]$ em função do pH, permitindo colocar em evidência as etapas mais características dos equilíbrios. Segundo o autor, a wavellita é o mineral estável em ambientes neutros a ácidos, enquanto que a augelita é estável em sistemas alcalinos com baixas concentrações de alumínio; quando a concentração de fosfato é 10^{-6} M, o limite do pH para a conversão de wavellita à variscita é 8,7 para $[\text{Al}(\text{OH})^{4-}]$ igual a 10^{-5} M, e 7,7 quando $[\text{Al}(\text{OH})^{4-}]$ é igual a 10^{-7} M; a variscita é instável em relação a outros hidroxi-fosfatos de alumínio e é improvável ser um constituinte maior em camadas de fosforitos; entre os hidróxi-fosfatos de alumínio e cálcio a millisita é o mineral estável sob condições ácidas, entretanto, quando as condições tornam-se alcalinas, este mineral pode ser alterado para montgomeryita (altas concentrações de fosfato) ou para crandallita/wavellita (baixas con

centrações de fosfato); aparentemente, a associação das três fases wavellita-millisita-crandallita pode estar em equilíbrio termodinâmico nas condições da superfície da crosta da terra; a relação de fase mostra a associação característica de quartzo-apatita-minerais de argila ser termodinamicamente estável em ambientes quase neutros; o caminho das reações durante a progressiva dessilificação de argilas fosfatizadas e descalcificação de apatita é:

argilas → (palmeritas) → millisita → wavellita e apatita → crandallita → wavellita → augelita,

que compreende a sequência paragenética observada em muitas localidades. O autor observa ainda que o efeito Eh na formação de camadas fosfáticas é indireto e serve de intermediário para o ciclo do ferro e sugere que os óxidos de ferro acumulados podem ser fontes de material para algumas formações de fosforites.

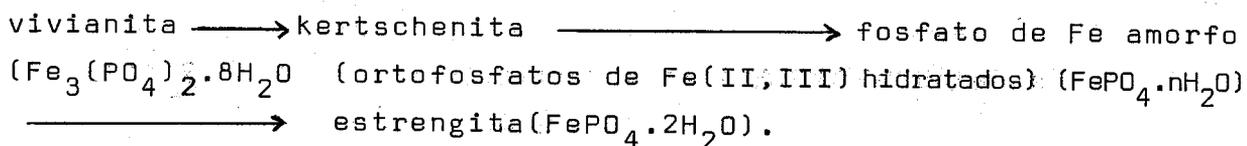
Vieillard (1978), na tentativa de aperfeiçoar os dados termodinâmicos apresentados por Nriagu (1976), modificou a expressão do termo Q, de acordo com dados disponíveis nos trabalhos de Tardy e Garrels (1976, 1977), Tardy e Cartner (1977) e Tardy e Vieillard (1977), de modo que:

$$\Delta(\text{fosfato}) = \alpha \frac{n_1 \times n_2}{n_1 + n_2} (\Delta G_f^{\circ} \text{O}^{2-} \text{ cation} - \Delta G_f^{\circ} \text{O}^{2-} \text{ p}^{5+}),$$

sendo $\Delta(\text{fosfato}) = \Delta G_f^{\circ}(\text{fosfato}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{óxidos constituintes})$.

O trabalho apresentado por Nriagu (1972) relata a solubilidade da vivianita sintética em soluções diluídas de $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ à 25°C e é parte de um programa de estudos para obter informações termoquímicas precisas sobre a importância dos minerais de fosfatos de ferro. Os dados de solubilidade obtidos, mostraram que a vivianita pode ser de significância no controle da concentração de fosfato em ambientes sedimentares anaeróbicos. Utilizando a energia de formação da vivianita juntamente com outros dados obtidos na literatura foram construídos, neste trabalho, diagramas representando os campos de estabilidade da vivianita e strengita ($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em diferentes ambientes químicos. Estes diagramas foram construídos em duas e três dimensões, sendo que para o primeiro foi tomado o Eh em função do

$\log [HPO_4^{2-}]$ e o segundo, Eh em função do $\log [HPO_4^{2-}]$ e pH. Segundo o autor, a vivianita é provavelmente, o ortofosfato de ferro (II) mais estável, na fase sólida, encontrado em ambientes sedimentar. Baseado, nas observações de Moore (1970), o autor descreve que a vivianita, ludlamita ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) e a fosfoferrita ($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$) são os membros estáveis da série correspondente $Fe_3^{2+}(PO_4)_2(H_2O)_n$. Através dos diagramas de fase, Nriagu (1972) pôde observar que a estrengita e a vivianita são estáveis somente em muito alta concentração de fosfato e que em temperaturas ambientes, a transformação da vivianita para a estrengita ocorre segundo o esquema:



Pôde observar também que a formação da vivianita, nos lagos onde é o mineral autigênico, pode ser controlada a concentração do fosforo na fase aquosa em equilíbrio com os sedimentos. Em outra situação contudo, a concentração do fosforo pode ser controlada pela precipitação do fosfato de cálcio.

Após ensaios teóricos de avaliação de dados termodinâmicos, Vieillard, et al. (1979) apresentaram diagramas de estabilidade construídos com base na avaliação dos produtos de solubilidade da caulinita, da gibbsita e de fosfatos, tais como crandallita, wavellita, augelita, variscita. Tais diagramas foram aplicados na discussão sobre alteração de fosfatos em perfil laterítico ocorrente em Lam-Lam (Thies), no Senegal (África), com base nas observações de Capdecombe (1952), Flicoteaux (1980), entre outros. O perfil em questão se caracteriza pela existência de um horizonte de camada alternadas constituídas de fluorapatita carbonatada e de argilas (predominantemente, a montmorillonita); um horizonte de transição, caracterizado pela transformação da montmorillonita e aparecimento de caulinita, millisita e um pouco de crandallita; um horizonte alterado, cuja característica dominante é a existência de ínfimas quantidades da fluorapatita carbonatada original e a presença praticamente constante da caulinita e da crandallita; na parte superior do perfil, a crandallita pode ceder lugar à wavellita, também, à augelita, em alguns

casos; finalmente, uma crosta ferruginosa recobre o topo do perfil, onde se encontra a goethita aluminosa. Para melhor visualizar o caminho de dissolução, foram construídos diagramas em duas dimensões, tomando-se $\log [Ca^{2+}] / [H^+]^2$ em função de $\log [H_3PO_4]$, para diferentes valores de $\log [H_4SiO_4]$, permitindo colocar em evidência as etapas mais características do equilíbrio.

3 METODOLOGIA DO TRABALHO EXPERIMENTAL

3.1 Trabalho de Campo

3.1.1 Características do Meio Natural

A ocorrência do morro de Jandiá está localizada no município de Bragança(PA), pode ser atingida por via rodoviária a partir da BR-316 e deve-se seguir a PA-25 até o Distrito de Trauateua.

A ocorrência da "serra" ou "chapada" do Pirocaua está localizada às proximidades da foz do rio Maracaçumé, no litoral noroeste do Maranhão, entre a vila de Aurizona e o povoado de São José de Pirocaua, no Município de Cândido Mendes, pode ser alcançada por via hidrográfica a partir da cidade de Vizeu (PA) ou São Luiz(MA), onde podem ser fretados pequenos barcos motorizados, ou, ainda de aeroplanos pequenos (taxi aéreos) até a vila de Aurizona, onde existe um campo de pouso.

Para as ocorrências de fosfato aqui estudadas, pode-se estabelecer um padrão geomorfológico constituído de uma pequena elevação, sendo que a do morro de Jandiá possui um desnível máximo de 20 m e diâmetro de 100-120 m e a de Pirocaua com cerca de 105 m de altura, elíptico, alongado segundo a direção NE-SW, com extensão máxima de 1000 m e largura de 350m com um capeamento laterítico, que lhe confere um topo plano semelhante a pequenos platôs. Nas encostas, onde afloram os fosfatos, o relevo cai de modo acentuado até a base da elevação. De acordo com o estágio de erosão, estes platôs podem ser reduzidos a pequenas elevações arredondadas como acontece no morro Jandiá. A região que circunda a chapada do Pirocaua é uma planície aluvionar, que está sofrendo um processo de dessecamento gradual e é composta de quartzitos e rochas filíticas, facilmente identificáveis. Nas proximidades do morro de Jandiá ocorrem granitos, migmatitos e gnaisses da associação metamórfica Maracaçumé. Ao redor do morro existe um solo arenoso, amarelado, mapeado por Costa, et al. (1975, 1977) como Grupo Barreiras.

Uma vegetação exuberante, característica da floresta amazônica, domina toda a região, a exceção ocorrendo no topo dos

platôs lateríticos onde as condições de solo permitem apenas o crescimento de gramíneas (Pirocaua, Figura 1). As margens dos rios que banham a planície de Pirocaua predominam vegetação típica de mangue.

As referidas ocorrências estão situadas em região de clima equatorial super-úmido e quente, com temperatura média de 28°C, chuvas em grande parte do ano (de dezembro a agosto) e estação seca nos restantes 3 meses. Jandiá está localizada geograficamente pelas coordenadas 01°04'20'' de latitude sul e 46°53'30'' WGr. de longitude e Pirocaua pelas coordenadas 01°18'45'' de latitude sul e 45°44'30'' WGr. de longitude e se apresentam contidas na folha SA.23-V.D, segundo o corte cartográfico internacional, de acordo com a figura 2 a página 19.

3.1.2 Descrição Sumária dos Perfis Observados

A existência de poços abertos tanto em Jandiá como em Pirocaua permitiu observações algo detalhadas sobre as semelhanças e diferenças entre os perfis nas duas ocorrências. Considerou-se não só poços existentes nas elevações, como também nas adjacências das mesmas.

Enquanto em Pirocaua a crosta ferruginosa protege o material fosfático, que aparece logo abaixo da camada superficial, em nódulos característicos, em Jandiá o fosfato apresenta-se no topo da elevação, na própria superfície do morro.

De qualquer modo, em Jandiá observa-se, de baixo para cima

a) uma rocha de embasamento, bastante intemperizada, ora castanho-amarelada, ora vermelho-amarelada, areno-argilosa, micácea; é possível distinguir, ainda, palhetas milimétricas de moscovita, bem como abundantes grãos de quartzo cimentados por óxidos de ferro e fragmentos de quartzo soltos, de dimensões variadas; aparecem, ainda, grãos dispersos de zircão e turmalina;

b) um horizonte de transição, com espessura aproximada de metro e meio, algo amarelado, de composição areno-argilosa, micácea, contendo nódulos vermelhos de óxidos de ferro cimentados por argilas, grânulos de quartzo e moscovita, bem como nódulos



FIG. 1. Vegetação no cimo da chapada do Pirocaua. Na parte central do platô predomina vegetação rasteira (notadamente gramíneas), espalhada na carapaça laterítica; nas suas encostas abundam árvores de grande porte, características da hiléia amazônica.

amarelos constituídos por quartzo e moscovita e cimentados por argila e camadas brancas de fosfato; distribuídos irregularmente encontram-se grãos de zircão e turmalina;

c) um horizonte de camadas brancas ou branco-amareladas, com espessura de uns 3 metros, de composição areno-argilosa, contendo nódulos brancos ou branco-acinzentados de fosfato, de forma arredondada, de diâmetro variável (entre uns 5 a 120 cm); os fosfatos ocorrem de forma oolítica, pisolítica, vesicular ou maciça, resistente e bandada; encontram-se disseminados pelas camadas de fosfato grãos de quartzo, ligeiramente arredondados, palhetas milimétricas de moscovita, bem como grãos de turmalina e zircão; no fosfato branco-acinzentado, duro, resistente, aparecem pequenas cavidades contendo material branco terroso;

d) e, finalmente, um horizonte de camadas brancas ou branco-amareladas, de aspecto brechoide, contendo fragmentos ferruginosos avermelhados, cimentados por quartzo, moscovita, zircão, turmalina; na parte mais superior ocorrem formação de cristais nodulares e aciculares, de coloração verde-escura, brilho semi-metálico, típicos, associados a minerais verde-oliva, sem cristalinidade macroscópica aparente, e a fragmentos ferruginosos, sendo o conjunto cimentado por fosfato branco mais abundante do que os demais minerais observados.

As observações sobre a litologia observada em Pirocaua permitiram evidenciar, no conjunto de poços examinados, um perfil representativo, de baixo para cima, segundo;

a) uma rocha de embasamento bastante alterada, mas permitindo reconhecer tratar-se de filitos e/ou xistos; aí predomina uma coloração castanho-avermelhada, às vezes, castanho-amarelada, com veios de quartzo, seixos de quartzo leitoso, argila e óxidos de ferro abundantes;

b) um horizonte argiloso, típico, com espessura variável (parecendo predominar por uns 30 metros), com graduação em coloração, desde a castanho-amarelada, passando pela amarela até a branco-amarelada; caracteriza-se por apresentar, na parte mais superior, nítida variação de litologia, onde inicia o nível fosfático, de consistência bem diferenciada, embora existindo algumas interpenetrações de estruturas litológicas;

c) um horizonte fosfático, com características litológicas diferenciadas, onde predominam, praticamente, três tipos de material, de baixo para cima: um maciço, branco, ou branco-amarelado, leve, poroso; outro, colítico, pisolítico, estalactítico, maciço, cavernoso, branco ou branco-amarelado; e um terceiro, pseudobrechóide, constituído de massas irregulares, brancas e castanho-avermelhadas a vermelhas de óxidos de ferro;

d) um horizonte ferruginoso, constituído de material pisolítico, caracterizado por concreções lateríticas, protegendo oolitos e pisólitos de fosfato branco.

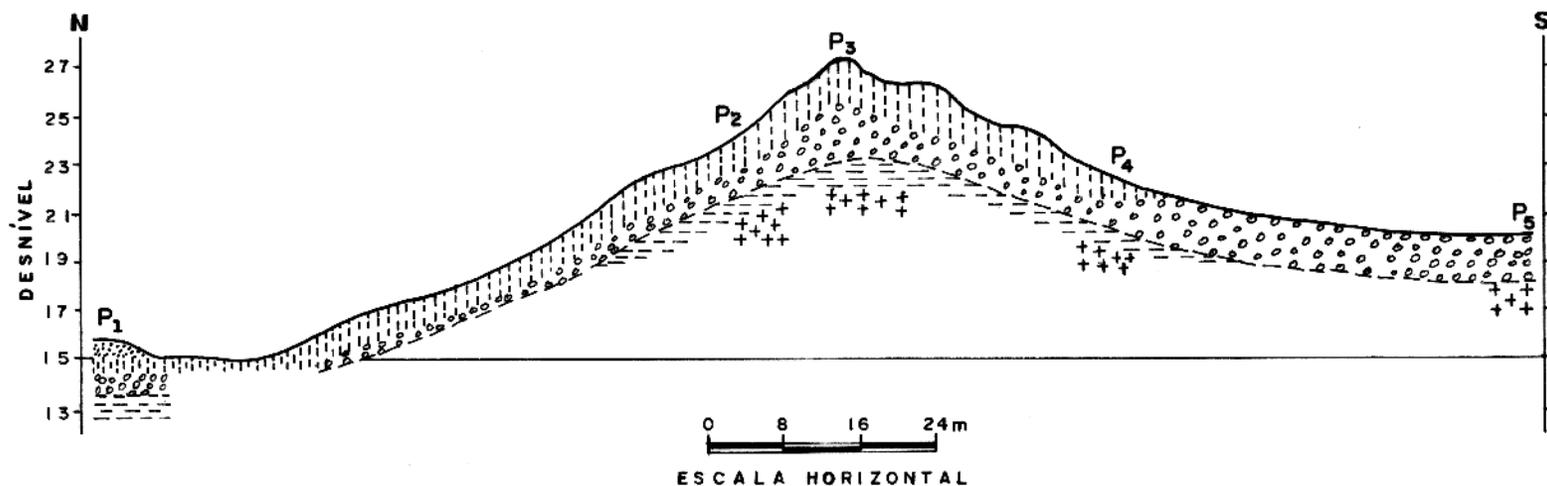
Em Pirocaua os resistatos apresentam-se disseminados em todo o perfil, aparentemente sem uma distribuição preferencial. Em certo poço, localizado, aproximadamente, no meio da área existente no cimo da elevação (aqui denominado poço 3) há típicos cristais prismáticos, de coloração castanho-escuro, mais tarde identificados como sendo uma variedade de turmalina.

Um corte esquemático evidenciando os caracteres litológicos para o morro Jandiá e chapada do Pirocaua é mostrado nas figuras 3 e 4, respectivamente.

3.1.3 Amostragens

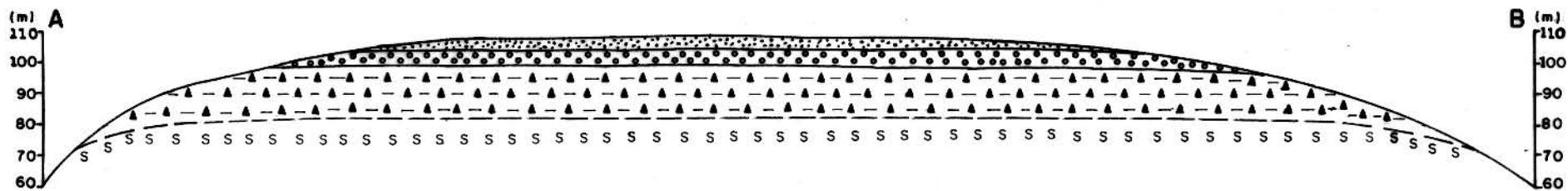
Tanto em Jandiá como em Pirocaua a amostragem foi realizada em poços pré-existentes, localizadas nas elevações e nas bases das mesmas. Todo o trabalho de amostragem pontual foi acompanhado de amostragem sistemática nos perfis geológicos, realizada por Costa, (1980); Costa et al. (1980), em Jandiá, e Siqueira (1982) em Pirocaua, visando maior integração e correlação de estudos, notadamente sobre a mineralogia e os elementos traços. A distribuição dos poços em ambas as elevações permitiu um plano de amostragem aparentemente mais representativa, pois se considerou direções N-S e L-W, sobre as linhas das quais encontravam-se os poços de coleta de material geológico. Independentemente desse plano, foram recolhidas amostras pontuais nas bases das elevações, escarpas, e em certas posições preferenciais nos perfis.

Em Jandiá trabalhou-se em cinco poços e quatro afloramentos, e perfurou-se canaletas nas escarpas. Em Pirocaua fo



- 
SOLO ESCURO, ARENOSO, RICO EM MATÉRIA ORGÂNICA.
- 
NÚCLEOS FERRUGINOSOS, EM MATRIZ DE FOSFATO, BRANCA-AMARELADA, ASPECTO GERAL PSEUDOBRECHOI-
DE, FORMA UM LEITO CONTÍNUO OU EM BLOCOS.
- 
NÓDULOS FOSFÁTICOS, BRANCO-AMARELADOS, COMPACTOS OU TERROSOS, ENVOLVIDOS POR MATERIAL
ARGILOSO, AMARELO-ESCURO.
- 
HORIZONTE DE TRANSIÇÃO, AMARELADO, ARENO-ARGILOSO, COM NÓDULOS DE FOSFATOS.
- 
ROCHA DECOMPOSTA, AVERMELHADA, ARENO-ARGILOSA.
- 
CONTATO GEOLÓGICO OBSERVADO.
- 
CONTATO GEOLÓGICO INFERIDO.
- 
P₁ POÇO 1.

FIG. 3 — PERFIL GEOLÓGICO DO MORRO JANDIÁ, TRACUATEUA (modificado de COSTA, 1980)



LEGENDA

-  CROSTA FERRUGINOSA
-  HORIZONTE FOSFÁTICO
-  HORIZONTE CAULÍNICO
-  HORIZONTE DE TRANSIÇÃO (filitos decompostos)

100 0 100 200 300 400 m
 ESCALA HORIZONTAL: 1/10.000

FIG. 4 - PERFIL GEOLÓGICO DA CHAPADA DO PIROCAUA (MA) (modificado de Siqueira, 1982)

ram observados oito poços, sendo sete no topo da elevação, e re-
colheu-se amostra de um poço na escarpa.

As amostras foram coletadas mediante trabalho com mar-
telo em posições bem definidas nos perfis observados, levando em
conta principalmente as variações litológicas. Em muitos casos,
blocos inteiros foram fragmentados, permitindo exibir cavi-
das contendo drusas típicas; outras vezes, cuidadosamente, fo-
ram recolhidos fragmentos contendo incrustações de cristais bem
formados.

A amostragem aqui procedida visou, fundamentalmente,
obter associações de minerais e conseguir espécies isoladas, me-
diante cuidadoso tratamento mecânico posterior.

3.2 Procedimento de Laboratório

3.2.1 Descrição das Amostras

No total foram recolhidas 225 amostras, sendo 19 em
Jandiá e 206 em Pirocaua. Desse total, foram selecionadas, em
primeira instância, 87 espécies, após ensaios preliminares (mi-
croscopia ótica e testes químicos) e breve estudo difratométr-
co; procedeu-se tal redução em virtude de aparecerem numerosas
repetições (características litológicas, mineralogia, alguns
elementos principais e traços) encontradas no material coleta-
do. Posteriormente, obteve-se finalmente um conjunto de 31 amo-
stras, representativo para todo os perfis observados, embora
sem eliminar, de todo, as inevitáveis repetições.

Resume-se, a seguir, a descrição das amostras natu-
rais selecionadas. As amostras designadas por JD provém de Jan-
diá; as designadas por PR provém de Pirocaua.

<u>designação</u>	<u>horizonte de localização</u>	<u>descrição</u>
JD/1/1A	fosfático	material branco-acinzen- do, compacto, bastante re- sistente, contendo mate- al branco terroso

JD/1/1B	fosfático	concreções avermelhadas, de aspecto terroso, pouco resistente
JD/1/2	fosfático	material amarelado contendo fragmentos de quartzo dispersos, envolvidos por matriz branca, fina
JD/2/4A	fosfático	material branco algo amarelado, cavernoso, terroso, pouco resistente e com alguma quantidade de mineral de coloração verde-oliva
JD/2/4B	fosfático	núcleo contendo material avermelhado, terroso, impregnado de mineral de coloração verde-oliva
JD/2/7	fosfático (camada superficial)	mineral verde-escuro, compacto, brilho semimetálico, hábito fibroso, prismas de aproximadamente, 1 a 2 cm de comprimento
JD/3B/1	fosfático	material amarelo-avermelhado, terroso
JD/3/2A	fosfático	núcleo contendo material cinza, oolítico, material avermelhado e minerais de colorações verde-oliva e verde-azulado, bem como algumas alterações amareladas
JD/3/2B	fosfático	material branco-amarelado, oolítico, pouco resistente
JD/3/2C	fosfático	núcleo contendo material compacto, de coloração azul-esverdeada, manchas amareladas
JD/3/105	fosfático	material branco, terroso, poroso
JD/4/1	fosfático	material cinza, compacto, bastante resistente, contendo material branco oolítico
JD/4/1B	fosfático	concreções avermelhadas, contendo minerais de coloração verde-escuro e verde-azulada

PR/1/3	fosfático	material algo amarelado, compacto, resistente
PR/3/19	fosfático	material algo amarelado, compacto, resistente
PR/3/33B	caulínico	material argiloso, avermelhado
PR/3/65C	fosfático	cristais milimétricos in cores, brilhantes, alongados, contendo pequena quantidade de material amarelado compacto, ambos preenchendo pequenas drusas
PR/3/101	fosfático	material branco, compacto, terroso
PR/4/2	fosfático	material branco, compacto, resistente, cavernoso, apresentando cavidades preenchidas por material branco terroso.
PR/5/7	caulínico a fosfático	material branco-rosado, compacto, bastante resistente, ligeiramente untuoso ao toque
PR/5/109	fosfático	material branco - amarelado, colítico
PR/5/111	fosfático	material amarelado, algo argiloso, úmido
PR/7/5A	fosfático	núcleo branco - acinzentado, cavernoso, terroso, com alterações rosadas
PR/7/6A	fosfático	material cinza, colítico, contendo material castanho-claro, compacto e manchas amareladas
PR/7/14	fosfático	núcleo de material cinza, compacto, poroso, sendo que os poros apresentam-se preenchidos por um material amarelado; dispersos pelo conjunto aparecem diminutos núcleos de material escuro
PR/7/16B	fosfático a caulínico ferugífera	material castanho - amarelado, compacto, resistente

PR/7/16C	fosfático	crystal milimétricos, in colores, brilhantes, preen chendo pequenas drusas exis tentes em material branco- amarelado
PR/7/16D	fosfático	crystal milimétricos, in colores, aparentemente in temperizados, contendo ma terial amorfo, amarelado, ambos preenchendo pequenas drusas
PR/7/29	fosfático	material castanho - escuro, compacto, resistente, caver noso
PR/NW/A		mineral negro, brilho semi- metálico, fraturado
PR/NW/B		material castanho-avermelha do, compacto, com algumas alterações amareladas, ter rosas

As amostras PR/NW/A e PR/NW/B foram recolhidas nas es
carpas (posição NW de chapada) em escavações contendo material
fosfático.

A seguir são apresentados registros fotográficos de
amostras selecionadas.

3.2.2 Tratamento Mecânico das Amostras

O material amostrado foi tratado manualmente com a
ajuda de um estilete de aço inoxidável e de um pequeno martelo,
com os quais se processou a separação dos materiais, aparentemen
te, homogêneos. Os crystal milimétricos encontrados foram se
parados da mesma maneira mediante auxílio de uma lupa binocular
para a melhor observação.

Após esse tratamento, levou-se o material obtido a
um gral de ágata, onde foi pulverizado até que o mesmo atingisse
o ponto ideal para a análise química (100 mesh, aproximadamente).

3.2.3 Ensaios Mineralógicos Preliminares

Foram realizados ensaios químicos e observações em



FIG. 5. Núcleo contendo nódulos ferruginosos cimentados por massa branco-amarelada terrosa (fosfato tipo "pele-de-onça"). Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua (MA)



FIG. 6. Núcleo de material cinzento, compacto, poroso, sendo os poros preenchidos por material amarelado; dispersos pelo conjunto aparecem diminutos núcleos de material escuro. Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua (MA)

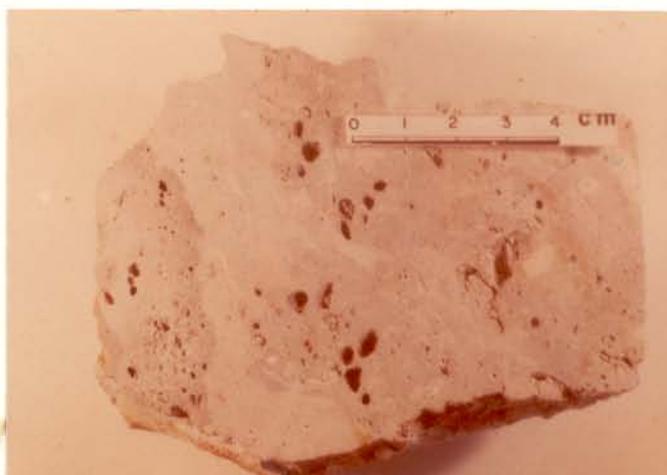


FIG. 7. Material branco, compacto resistente, cavernoso, apresentando cavidades preenchidas por material branco terroso. Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua (MA)



FIG. 8. Material branco-amarelado, argiloso. Amostra coletada no nível superior do horizonte caulínico de Pirocaua (MA)



FIG. 9. Material branco-acinzentado, compacto, bastante resistente, contendo concreções avermelhadas de aspecto terroso, pouco resistente. A mostra coletada no horizonte fosfático em Jandiá (PA)



FIG. 10. Núcleo contendo material cinza, oolítico, material avermelhado e minerais de coloração verde-oliva e verde-azulada, bem como algumas alterações amareladas. Amostra coletada nas camadas superficiais do horizonte fosfático em Jandiá (PA)



FIG. 11. Núcleo castanho avermelhado, compacto, terroso, contendo mineral negro, de brilho semi-metálico, fraturado. Amostra coletada nas escarpas da chapada do Pirocaua (MA)



FIG. 12. Cristais milimétricos, incolores, brilhantes, preenchendo pequenas drusas existentes em material branco-amarelado. Amostra recolhida no horizonte fosfático de Pirocaua (MA)



FIG. 13. Cristais milimétricos, incolores, brilhantes, preenchendo pequenas drusas existentes em material branco-amarelado (foto obtida com auxílio de microscópio). Amostra coletada no horizonte fosfático de Pirocaua (MA)

microscópio, na tentativa de averiguar ocorrência de possíveis espécies não-detectadas por pesquisadores em trabalhos anteriores. Procurou-se, também, ratificar algumas observações e inferências registradas na literatura científica.

Deste modo, procedeu-se ensaios químicos, observando o comportamento dos diferentes materiais frente aos reagentes adequados à detecção de fosfato, argila, quartzo, minerais pesados. Para o caso dos fosfatos, empregou-se para tanto, não só a fusão alcalina, como também ensaios de decomposição com ácido nítrico, seguido do clássico tratamento com solução de molibdato de amônio; ensaios com material argiloso revelaram que, pelo tratamento com ácido sulfúrico concentrado, a quente, há decomposição, enquanto que com solução aquosa de azul de metileno, ocorre o conhecido fenômeno de adsorção; tanto a fusão alcalina como o tratamento com ácido fluorídrico foram utilizados na detecção de silicatos e quartzo; empregou-se a decomposição com pirossulfato no resíduo insolúvel oriundo da fusão alcalina, seguida pela decomposição com ácido clorídrico e eliminação da sílica, permitindo evidenciar a ocorrência de minerais pesados. Em algumas amostras avaliou-se semi-quantitativamente, fósforo, ferro, silício, alumínio, cálcio, estrôncio, empregando-se métodos clássicos (Vogel, 1978), visando estabelecer comparações, averiguar resultados preliminares, planejar a decomposição química e orientar trabalhos posteriores.

Uma rápida avaliação por difratometria de raios-X, em caráter preliminar, revelou que a maioria das amostras apresentavam a augelita e a crandallita-goyazita como minerais predominantes (no caso, em Pirocaua), posteriormente, ratificou-se a ocorrência de outros minerais de fosfato como a variscita, a senegalita, a wardita, entre outros, bem como presença de caulinita, goethita, hematita, etc...

3.2.4 Procedimento de Decomposição

As amostras analisadas foram decompostas por fusão com tetraborato de lítio anidro a uma temperatura de 950°C, durante o tempo de uns 15 minutos, em cadinho de platina. Após o

resfriamento, a massa fundida foi dissolvida com HNO_3 1:1, e diluída a um volume de 200 ml. Durante esse processo, verificou-se em algumas amostras a formação de um resíduo insolúvel; um teste qualitativo indicou a presença de sílica.

Esse método foi empregado somente após os ensaios preliminares, na tentativa de minimizar esforços e criar condições de rotina, uma vez que o sal de lítio, nesse caso, visava combinar eficiência na decomposição e menor custo de análise, de acordo com os procedimentos descritos por Ingamells (1970), Maxwell (1968), Shapiro (1967), Jeffery (1975), entre outros.

O método clássico de decomposição com carbonatos alcalinos e posterior ataque ácido prestou-se satisfatoriamente, e serviu de método de referência e para comparação.

3.2.5 Métodos de Análise Química

Da solução obtida a partir da decomposição das amostras foram determinados SiO_2 , TiO_2 , P_2O_5 e Fe_2O_3 por espectrofotometria de absorção no visível (colorimetria). O equipamento utilizado para estas determinações foi o Espectrometro, PERKIN-ELMER JUNIOR III : COLEMAN, modelo 6/8. O teor de Si total (expresso em SiO_2) foi determinado medindo-se a absorvância de luz em 650 nm de uma solução em que o silício foi convertido a um complexo azul de molibdênio após a redução com ácido l-amino-2-naftol-4-sulfônico. A interferência do fosforo é eliminada pela adição de ácidos orgânicos, no caso o ácido tartárico (Maxwell, 1968). O teor de SiO_2 total não é só devido a análise colorimétrica pois em algumas amostras houve a formação de um resíduo de sílica que foi analisado pelo método gravimétrico. Este resíduo foi convenientemente tratado com ácido fluorídrico, transformado em SiF_4 e calcinado. Por diferença de peso, antes e após a fluorização, determinou-se o teor de SiO_2 . A determinação do Ti (expresso em TiO_2) foi efetuada medindo-se a absorvância do complexo aniônico amarelo, possivelmente $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)^{2+}$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^{4+}$ ou espécies similares, em 410 nm. A intensidade deste complexo é aumentada na presença de ferro e o ácido fosfórico é adicionado para eliminar esta interferência. A não utilização

do método espectrométrico de absorção atômica, para esta determinação, é devido a interferência de muitos ions. (Maxwell, 1968). O conteúdo de P das amostras (expresso em P_2O_5) foi determinado medindo-se a absorbância da luz à 430 nm através de uma solução contendo o complexo amarelo de ácido molibdovanado-fosfórico. Fe^{3+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} interferem, porém esta interferência é minimizada pela medida da absorbância do complexo em altos comprimentos de onda (Maxwell, 1968). O Fe total (expresso em Fe_2O_3) foi determinado medindo-se a absorbância da luz em 510 nm de uma solução em que o ferro foi convertido a um complexo laranja-avermelhado de o-fenantrolina ferrosa após a redução com cloridrato de hidroxilamina e a solução tamponada com acetato de amônio. (Maxwell, 1968).

Através da espectrometria de absorção atômica foram determinados os seguintes elementos: Al, Ca, Sr, Mg, Mn, Na e K (expressos nas formas dos respectivos óxidos convencionais), utilizando o Espectrômetro de Absorção Atômica, ZEISS modelo FMD4. Para os elementos Al, Sr e Ca, com comprimentos de onda 309,3, 460,7 e 422,7 nm, respectivamente, usou-se uma chama de óxido nitroso-acetileno, e adicionou-se 1000 ppm de K para eliminar interferências de ionização. Na determinação absorciométrica de chama do elemento Mg, com comprimento de onda 570,4 nm, foi usado uma chama de acetileno-ar, sendo adicionado solução a 1% de La para eliminar as possíveis interferências. Os elementos Mn, Na e K cujos os respectivos comprimentos de onda são 559, 589 e 766,5 nm, foram determinados usando-se uma chama de acetileno-ar. Apenas para o caso do Mn, usou-se uma solução a 1% de La para eliminar a interferência do Al, não havendo assim interferência para o caso de Na e K. (Zeiss FMD4; Angino e Billings, 1972).

Durante a determinação de elementos maiores e menores através dos métodos absorciométricos e colorimétricos foi efetuada em paralelo a análise complexométrica pelo EDTA de Al_2O_3 , CaO e MgO; permanganimetria e/ou dicromatometria para FeO e Fe_2O_3 , visando com isso comparar os resultados de análises, com excessão do teor de FeO que foi determinado somente por permanganimetria.

A determinação da umidade (H_2O^-) das amostras, foi realizada a uma temperatura de $105^{\circ}C$ durante o tempo de uma hora até peso constante, enquanto a água de cristalização (H_2O^+) foi determinada pelo método Penfield.

Os elementos Ba, B, V, Cu, Ni, Cr, Ga e Pb foram analisados por espectrografia de emissão. Uma amostra de fosfato com teores conhecidos desses elementos foi tomada como referência para a determinação semi-quantitativa. A fim de eliminar os efeitos de matriz decorrentes da diferenciação de composição entre a amostra de referência e as outras amostras, foi utilizado o elemento germânio como padrão interno. As queimas foram efetuadas no espectrógrafo de emissão JENA, modelo Q 24 da Universidade Federal do Pará. As características do aparelho e as condições de queima utilizadas foram as seguintes: prisma de quartzo 60° tipo Cornu;

objetivas: colimador $f = 540 \text{ nm}$; camera $f = 500$ para comprimento de onda de 2558 \AA ;

dispersão: $7,8 \text{ \AA}^{\circ}/\text{nm}$ (2500 \AA°) e $32 \text{ \AA}^{\circ}/\text{nm}$ (4000 \AA°);

iluminação: método da imagem intermediária;

fonte: gerador de arco universal RFT UBI I;

eletrodos: amostras forma RWO 078;

contra eletrodo forma RWO 063;

arco: intermitente de corrente contínua;

período de queima: 64/32 S;

tempo de queima: 102 S;

fendas; 3,2 e 10 micra;

intensidade de corrente: 6A ;

posição da amostra: cotidial;

filtros: 11,5%(A), 48%(C) e 100%(B);

chapas: Agfa Scientia 34 B 50.

Após a revelação adequada das chapas foram verificadas os espectros dos elementos a fim de que fosse efetuada a leitura dos mesmos. As linhas analíticas foram basicamente a

sugerida por Ahrens e Taylor (1961).

3.2.6 Métodos de Caracterização Mineralógica

3.2.6.1 Difractometria de Raios-X

Para a obtenção dos difratogramas de raios-X das amostras coletadas, procedeu-se de acordo com a técnica mais usual para o método do pó (Azarof e Buerger (1958); Hutchison(1974); a amostra, convenientemente pulverizada, colocada sob ligeira pressão no porta-amostra de metal, é submetida a radiação. Utilizou-se um difratômetro PHILIPS, modelo PW 1050/80, alimentado por uma fonte (gerador) de alta tensão modelo PW 1130/96, e acoplado a um registrador automático de pena. Empregou-se radiação $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

Para a interpretação dos difratogramas e identificação dos componentes minerais presentes nas amostras, procedeu-se de acordo com as instruções de J.C.P.D.S. (Joint Committee for Powder Diffraction Standards). Para os minerais não constantes no arquivo de dados da J.C.P.D.S., recolheu-se dados na literatura registrada por pesquisadores que trabalharam e/ou identificaram tais espécies menos comuns.

3.2.6.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Os espectros infravermelhos foram obtidos, usando um espectrofotometro de grade PERKIN-ELMER, modelo 337, da Universidade de São Paulo, na região de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. As amostras foram trituradas por aproximadamente dois minutos com uma gota de Nujol (parafina líquida medicinal, uma mistura de hidrocarbonatos líquidos de alto peso molecular) e a pasta resultante colocada entre duas placas de KBr; interpõem-se a cela assim preparada no feixe de radiação. A intensidade relativa da luz transmitida (e portanto absorvida) é medida em função do comprimento de onda (ou número de onda). Foi usado para calibrar o papel o espectro de poliestireno obtido de amostra em forma de filme. No

estudo de detalhamento da região às proximidades de 400cm^{-1} utilizou-se o espectrofotômetro modelo 180 PERKIN-ELMER, da USP.

3.2.6.3 Análise Térmica Diferencial

As curvas térmicas diferenciais de todas as amostras estudadas foram obtidas com o auxílio do módulo DELTATHERM D - 2000 - 16, da Universidade de São Paulo, que possui 2 fornos; um capaz de operar até temperaturas de 1250°C , e, o outro, até temperaturas de 1600°C . Em todas as análises empregou-se sempre o primeiro forno. Este instrumento possui um sistema registrador baseado no efeito de queima que pulsos de corrente provocam sobre um papel especial condutor de eletricidade. Trata-se de um processo pouco comum, mas que apresenta a vantagem de permitir o registro simultâneo de 4 curvas de ATD. Além disso, o registro de cada um dos 4 canais, ocorrendo dentro de uma frequência de 1 Hz, permite o registro adequado de eventos térmicos muito rápidos, o que via de regra, não ocorre quando são utilizados registradores potenciométricos multiponto. Um dispositivo eletromecânico permite o registro da abcissa tempo, sob forma de uma linha tracejada, na qual, a distância entre dois traços sucessivos, equivale a um minuto; a temperatura é marcada automaticamente de 50 em 50°C , por meio de uma linha perpendicular, cujo registro é comandado por um termômetro digital MEWPORT, modelo 160, que indica a temperatura do suporte da amostra. Todos os termopares do instrumento são de platina, platina - ródio 13%. O programador de temperatura, basicamente do tipo eletromecânico em sua parte de potência (a corrente que circula pelos fornos é sempre da ordem de 15-20 A, 110V), permite, através de um circuito eletrônico adequado, selecionar, de maneira contínua, relações lineares de aquecimento, variando de 1 a $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ou de 1 a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, simplesmente substituindo-se uma engrenagem. O suporte de amostra utilizado foi um bloco metálico de inconel, dotado de 9 cavidades: uma, destinada a um termopar duplo de medição da temperatura do bloco e de realimentação do sistema programador de temperatura, e, as demais, destinadas aos termopares da referência e da amostra de cada um dos 4 canais. Todas as amostras foram diluídas a 25% m/m (massa/massa) com alu

mina previamente triturada em gral de ágata e calcinada a 1100°C , a alumina, também foi sempre utilizada como substância de referência ou inerte. Durante o enchimento do suporte, procurou-se compactar as amostras e as referências utilizando-se sempre a mesma técnica, a fim de melhorar a reprodutibilidade dos resultados. Todas as curvas térmicas foram obtidas até a temperatura de 1000°C .

4 APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Influência do Quadro Geográfico-Geológico-

As ocorrências de fosfatos aqui estudadas, estão situadas em plena região amazônica sob clima tropical quente e úmido. As considerações sobre vegetação e localização geográfica dessas ocorrências, já foram abordadas no item 3.1.1. Aparentemente, pouca influência a vegetação teve como agente demolidor das rochas matriz e como manto protetor contra a ação de agentes do intemperismo. Entretanto, tanto o clima quanto a topografia tiveram importante papel nas transformações geoquímicas ali processadas.

Vários pesquisadores descreveram a geologia regional da costa noroeste Maranhense e região nordeste do Estado do Pará (Abreu, 1937; Miranda, 1940; Rabello, 1945; Sakamoto e Vargas, 1956; Argentiére, 1971; Costa et al., 1975 e 1977; Costa, 1980; Siqueira, 1982). Da compilação e análise dos trabalhos desses pesquisadores é possível caracterizar que para a chapada de Pirocaua (noroeste do Maranhão) e morro Jandiá (nordeste do PA), a morfologia típica é representada por uma topografia arrasada, formada de colunas e morrotes, alongados ou arredondados em uma direção preferencial, em geral de topo em forma de crista, alterando-se com vales de perfil em forma de "V", pouco profundos; dessa topografia arrasada, sobressaem serras alongadas e descontínuas.

Em relação a rocha subjacente, avaliada por Costa et al., (1977), suporta-se a hipótese da existência de uma rocha pelítica (metamorfitos do Grupo Gurupí) como rocha de origem e substrato na chapada de Pirocaua e uma rocha de composição arení tica (grupo Barreiras) fina a grosseira, micáceas e argilosas como substrato do morro Jandiá. Tais resultados estão de acordo com observações, descritas pelos diversos pesquisadores citados, caracterizando-se, para o caso de Pirocaua, uma rocha-mãe constituída de filitos e micaxistos do Grupo Gurupí (Rabello, 1945; Argentiére, 1971; Costa et al., 1980 e Siqueira, 1982) e para o morro Jandiá arenitos argilosos, micáceos e fosfáticos (Costa, et al., 1980a).

A idade do Gurupí é admitida pela maioria dos autores como pertencentes ao pré-Cambriano superior. Segundo Moura (1936), as rochas que compõem este grupo consistem em filitos vermelhos, xistos, quartzitos, entrecortados por inúmeros veios de quartzo. O grupo Barreiras pertence ao Cenozóico terciário e é composto de argilas, folhelhos e arenitos de cores variadas, predominando os tons avermelhados (Costa et al., 1975). Na área em estudo o Grupo Gurupí abrange cerca de aproximadamente 10% e está situado nos arredores da chapada Pirocaua; no baixo curso do rio Piriá, ao longo de ambas as margens e numa faixa acompanhando a estrada Bragança-Vizeu; à margem esquerda do baixo curso do rio Turiaçu. O grupo Barreiras tem uma extensão de aproximadamente 30%, estando em contato com todas as litologias da coluna estratigráfica da região. (Costa, et al., 1977).

A litologia dessas ocorrências é descrita pelos pesquisadores, já citados acima, como sendo um sequência de alteração intempérica a partir da rocha-mãe até a superfície, em horizontes superpostos, de igual modo para ambas as ocorrências, sendo constituído de baixo para cima de;

- um horizonte de transição, de espessura considerável, caracterizado pela existência de filito/xistos do Grupo Gurupí (Pirocaua) e arenitos argilosos do grupo Barreiras (Jandiá), parcialmente decompostas.

- um horizonte caulínico, com espessura variando entre 15 a 30 m, constituído principalmente por caulinita, quartzo e goethita.

- um horizonte fosfático, com espessura entre 4 e 6 m. Apresenta-se branco amarelado, maciço, cavernoso, oolítico--pisolítico, estalactítico, constituído principalmente de fosfato de alumínio.

- uma crosta ferruginosa, constituída de hematita, fosfato de alumínio e de ferro e por vezes quartzo. Apresenta formas pisolíticas e pseudobrechoides.

Sobre a fonte de fosforo, que originou tais depósitos de fosfatos em Pirocaua e Jandiá, alguns pesquisadores admitem a hipótese de uma origem orgânica, argumentando por pro

váveis depósitos de dejetos de aves marinhas, guanos (Abreu, 1937; Miranda, 1940; Rabello, 1945, etc...). Suszynski (1975), entretanto, propõe a hipótese de enriquecimento supergênico, a partir de rochas pré-enriquecidas em fosforo, que tanto poderiam ser de origem ígnea como sedimentar. Nos relatórios de Costa et al., (1977) há sugestão de uma origem marinha para o fosfato, mediante percolação de águas do mar e precipitação posterior de fosfato de alumínio, através de transgressão marinha que teriam se processado nessas áreas em épocas passadas. Costa (1980) atribui para as ocorrências de Pirocaua e Jandiá uma origem laterítica a partir de rochas com facies ricas em fosfatos primários. Para as ocorrências de fosfato de Pirocaua, Siqueira (1982), propõe que: 1) ou a rocha-mãe tem teor de P e Sr superiores às médias dos filitos ou 2) o fosfato provém de outras fontes.

Com o exposto é possível, então inferir que:

a) o clima se caracterizou com período chuvoso, intenso, seguido de um período mais curto, seco, com temperaturas ambientais elevadas;

b) a topografia, à época da formação do perfil, não era caracterizada pela presença de elevações abruptas; ao contrário, deveria haver um plano extenso ("peneplano");

c) à época da formação do perfil a vegetação não deve ter sido rara mas algo exuberante;

d) a drenagem na área é boa, favorecendo uma intensa lixiviação no perfil, principalmente, quando se leva em consideração a existência bem característica de zona de flutuação sazonal do nível hidrostático, onde ocorrem os fenômenos químicos mais efetivos da laterização;

e) a intemperização na área é intensa, a ponto de, a profundidade mais ou menos considerável não ser possível encontrar a rocha-mãe completamente fresca;

f) as rochas metamórficas de baixo grau, bastante intemperizadas, que afloram nos contornos da chapada do Pirocaua consistem de metassedimentos do Grupo Gurupi e que, muito provavelmente, constituem a rocha-mãe do perfil de alteração dessa ocorrência;

g) através da litologia apresentada é possível identificar-se características diferentes entre os 4 horizontes de alteração, evidenciados por diferentes aspectos texturais, estruturais, coloração, divisibilidade, etc... e que o horizonte caulínico pode ser caracterizado preliminarmente, como sendo um típico horizonte de alteração, já que a xistosidade natural da rocha-mãe desapareceu completamente e em consequência, os dois outros horizontes superiores apresentam características próprias, ainda mais distanciadas daquelas da rocha-mãe;

h) que a origem do fosforo está vinculada obviamente a duas possibilidades distintas: 1) uma origem autóctone, a partir de enriquecimento supergênico de rocha pré-enriquecidas em fosforo (Suszynski, 1975); 2) uma origem alóctone, a partir de detritos de aves marinhas (Abreu, 1937 e Rabello, 1945), fontes termais (Abreu, 1937) e origem marinha (Costa et al., 1977).

Depósitos semelhantes aos aqui descritos, com as transformações intempéricas de apatita de rochas ígneas e sedimentares, até a formação de fosfato de alumínio, são conhecidos no Senegal (Capdecombe, 1953; Slansku et al., 1964; Flicoteaux et al., 1977), na Nigéria (Vieillard et al., 1979), na Costa do Marfim (Charpy et al., 1978), na Flórida (Larsen, 1942; Blanchard, 1972; Altschuler et al., 1956; Owens et al., 1960), no Canadá (Erdosh, 1979).

4.2 Caracterização Químico-Mineralógica das Amostras

4.2.1 Descrição, Mineralogia e Composição Química

Visando caracterizar alguns minerais presentes em Jandiá e Pirocaua, tentou-se exaustivamente, através de separação de grãos e cristais bem formados, a obtenção de minerais isolados, reconhecendo-se, todavia a inclusão de alguma "impureza" naturalmente aí associada.

Foi possível caracterizar "conjuntos" típicos, segundo a textura, fratura, densidade, hábito, morfologia, bem como separar algumas espécies, permitindo averiguar suas características (predominantes ou não) na ocorrência. Tais "conjuntos"

constituem as amostras descritas no item 3.2.1.

A partir dos resultados alcançados com a difratometria de raios-X e a análise química foi possível distinguir consideráveis variedades de minerais, ratificando estudos anteriores (Costa, et al., 1980; Siqueira, 1982, entre outros). Descreve-se, abaixo, algumas características aqui observadas, segundo o mineral considerado:

<u>mineral</u>	<u>formulação mais aceita</u>	<u>características gerais</u>
crandallita-goyazita	$(Ca,Sr)Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$	ocorrente em Jandiá e Pirocaua; material branco, branco-amarelado ou branco-acinzentado; oolítico-pisolítico; estalactítico; terroso ou maciço; vítreo ou fosco; compacto, duro, denso, leve; predominante em Jandiá e Pirocaua.
augelita	$Al_2PO_4(OH)_3$	presente apenas em Pirocaua; material branco, branco-amarelado ou branco-acinzentado; oolítico e/ou pisolítico; cavernoso; terroso ou maciço; vítreo ou fosco; compacto, duro, leve; quase sempre associado à crandallita-goyazita; predominante em Pirocaua juntamente com a crandallita-goyazita.
wardita	$(Na,Ca)Al_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$	ocorrente em Jandiá e Pirocaua (nesta última, mais raramente); material branco-acinzentado ou branco-amarelado; em geral, maciça, dura; oolítica e/ou pisolítica; sempre associada à crandallita-goyazita.
variscita e/ou estrengita	$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ $FePO_4 \cdot 2H_2O$	tanto em Pirocaua como em Jandiá ocorre a variscita, enquanto que a estrengita não foi detectada em Pirocaua; material branco-amarelado; terroso, ou maciço; maciço, duro; terroso, mole; às vezes, cavernoso; em geral, fosco; em Jandiá, sempre associado à wardita e à crandallita-goyazita.

senegalita	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zita (variscita) ou à warridita, mitridatita, à hematita-goethita e à crandallita-goyazita (estregita); em Pirocaua, muito dispersa no horizonte fosfático.
mitridatita	$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$	ocorre somente em Pirocaua; material branco ou branco-amarelado, cavernoso, terroso; em drusas, segundo cristais milimétricos, prismáticos, alongados, incolores, brilho vítreo; sempre associado à augelita; também associada à wavelita; rara.
wavelita	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	presente apenas em Jandiá; nódulos esféricos e disformes, de coloração verde-escuro; cristais prismáticos verde-oliva; brilho semi-metálico ou vítreo; sempre associada à crandallita-goyazita, à goethita-hematita e a estregita, nas camadas mais superficiais da ocorrência.
dufrenita	$\text{CaFe}_2^{2+}\text{Fe}_{10}^{3+}(\text{PO}_4)_8(\text{OH})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	aparentemente, ocorrente apenas em Pirocaua, segundo cristais prismáticos incolores, brilho vítreo, em drusas; presente também de modo disperso no horizonte fosfático; rara.
hematita	alfa- Fe_2O_3	ocorre em pequenas quantidades somente em Jandiá; nódulos esféricos e disformes, de coloração verde-oliva; cristais prismáticos verde-oliva; brilho semi-metálico; sempre associada à mitridatita.
		ocorrente em Pirocaua e Jandiá, notadamente na camada laterítica; no horizonte fosfático, segundo nódulos e pisólitos vermelhos ou vermelho-violeta preenchendo o cimento fosfático; terro

goethita	alfa-FeOOH	so ou maciço; maciço, duro; quase sempre associada à goethita.
gibbsita	gama-Al(OH) ₃	quase sempre associada à goethita, presente em Jandiá e Pirocaua, notadamente nos horizontes mais inferiores; maciça ou terrosa; coloração castanha; em drusas, segundo cristais milimétricos, de coloração castanha, brilho vítreo (Pirocaua).
caulinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	ocorre apenas em Pirocaua; material branco ou branco-amarelado; oolítico e/ou pisolítico; terroso ou maciço; cavernoso; compacto, leve; rara nos horizontes mais superficiais; sempre associada nos fosfatos e a caulinita.
quartzo	SiO ₂	ocorrente em Jandiá e Pirocaua; predomina no horizonte argiloso; em Jandiá, associada ao quartzo algo mais grosseiro; em Pirocaua, associada a quartzo finamente dividido; rara nos horizontes mais superficiais; no material argiloso, branco ou branco-amarelado, úmido, untuoso ao tato.
schorlita-dravita	Na(Mg,Fe) ₃ Al ₆ (OH) ₄ (BO ₃) ₃ Si ₆ O ₁₈	ocorrente em Jandiá e Pirocaua; em Jandiá, abundante e granulação grosseira; em Pirocaua, finamente dividida; no horizonte fosfático de Jandiá, ocorre em grânulos angulares, brilhantes, fraturados, corroído, cimentado por crandallita-goyazita, mitridatita e hematita-goethita.
		cristais prismáticos escuros, brilho semi-metálico, fraturado; em Pirocaua, a parece em certas concentrações bem localizadas.

Outros minerais detectados em Pirocaua e Jandiá (notadamente silicatos) não serão aqui considerados, por questão de abordagem, além de que Costa et al. (1980) e Siqueira (1982), respectivamente, trataram, de modo exaustivo da mineralogia pertinente.

Algumas amostras descritas no item 3.2.1 permitiram o isolamento de minerais praticamente puros, tais como crandallita-goyazita, augelita, senegalita e mitridatita, mediante separação manual exaustiva de grãos de minerais e cristais bem formados. Manteve-se, porém, as análises químicas e difratométrica de amostras bem representativas, visando estabelecer associações de minerais mais significativas; optando-se, todavia, por obtenção de conjuntos aparentemente mais homogêneos.

As tabelas de 1 a 4 resume os resultados de análises químicas e mineralógica (difratometria de raios-X) de 31 amostras selecionadas. Mínimas quantidades de wavelita, coletadas em pequenas drusa, sob a forma de cristais milimétricos, aciculares, brilhantes, incolores, apenas foram identificadas por difratometria de raios-X e submetida ao estudo espectroscópico na região do infravermelho.

As composições mineralógicas constantes das tabelas 1 a 4 foram calculadas por estequiometria; algumas diretrizes para referidos cálculos se apresentam descritas sumariamente abaixo:

<u>mineral</u>	<u>situação</u>	<u>procedimento para o cálculo</u>
crandallita-goyazita	em mistura com outros minerais que não contenham Ca e/ou Sr, ou cujos teores representem valores de "background"	(1) cálculo da % de crandallita a partir da % de CaO; (2) cálculo da % de goyazita a partir da % de SrO; (3) soma das % resultante de (1) e (2).
augelita (ou senegalita)	em mistura com crandallita-goyazita e outros minerais que não contenham Al, ou cujos teores representem valores de "background"	(1) cálculo da % de crandallita-goyazita a partir das % dos óxidos de CaO e SrO, na forma já indicada; (2) dedução do total de % de Al_2O_3 correspondente à crandallita - goyazita;

- (3) conversão estequiométrica da % restante de Al_2O_3 em porcentagem de augelita (ou senegalita).
- wardita em mistura com crandallita-goyazita, augelita e demais minerais que não tenham Na ou que seus teores representem valores de "background". (1) cálculo de % de goyazita a partir da % de SrO; conversão estequiométrica em % de CaO, com base na relação 65% crandallita + 35% de goyazita; (2) dedução da % de CaO do total presente na crandallita + wardita-Ca; conversão da % de CaO em % de wardita-Ca; (3) conversão estequiométrica da % de Na_2O em wardita-Na e soma dos percentuais de wardita-Ca + wardita-Na.
- mitridatita em mistura com crandallita-goyazita e demais minerais que não contenham Fe ou Ca ou que seus teores representem valores de "background". (1) conversão estequiométrica da % de Fe_2O_3 em % de mitridatita.
- crandallita-goyazita em mistura com outro mineral contendo Ca, mas que não seja fosfato (1) conversão estequiométrica de SrO em P_2O_5 na goyazita; (2) dedução do P_2O_5 na goyazita do percentual de P_2O_5 total, revelado na análise química; (3) conversão estequiométrica do % de P_2O_5 (deduzido do item anterior) em crandallita.
- variscita em mistura com crandallita-goyazita, augelita, caulinita e outros minerais que não tenham outros fosfatos ou silicatos predominantes (1) conversão estequiométrica do % de SrO em Al_2O_3 na goyazita; idem de CaO em Al_2O_3 na crandallita; (2) conversão estequiométrica do % de SiO_2 em Al_2O_3 na caulinita; (3) dedução do teor total de Al_2O_3 revelado na análise dos percentuais de Al_2O_3 calculados para crandallita-goyazita e caulinita (4) composição de sistemas algébricos en

volvendo percentuais de Al_2O_3 , variscita e au gelita.

e assim por diante ...

Algumas diretrizes foram estabelecidas precedentemente:

1) considerou-se que na mistura natural de crandallita-goyazita predominou a proporção 65% de crandallita e 35% de goyazita, o que nem sempre se observa, embora tal relação seja válida para o caso em que se obteve a mistura algo mais isenta de outras "impurezas" naturais, e representa a média das demais proporções observadas;

2) considerou-se que o Sr apenas esteja associado à crandallita-goyazita. Mesmo o sendo predominantemente, deve-se esperar que o elemento participe da composição química de outros fosfatos, como, por exemplo, a wardita, embora com teores mais baixos;

3) para o cálculo do porcentual de dufrenita, utilizou-se o teor de FeO determinado para as amostra JD/3/2C, JD/1/1B, JD/3/2A (tabela 2) e JD/2/4B (tabela 1);

4) salvo nos casos em que apareça a caulinita, a schorlita-dravita, a moscovita, considerou-se que o teor de SiO_2 represente apenas o quartzo (o que não é, de modo absoluto, completamente válido, pois ainda há restos de silicato, em quantidades praticamente desprezível);

5) para os casos de mistura mais complexas, onde a variadade de minerais é considerável, recorreu-se a aproximações talvez algo grosseiras, mas fêz-se uso da melhor coerência possível no trato do cálcio estequiométrico para os minerais predominanantes nas amostras, mediante montagem de sistemas algébricos compatíveis envolvendo percentuais de minerais na mistura e de componentes químicos revelados por análise.

Pelo exposto, conclui-se que o quadro representativo da composição mineralógica é algo aproximado, pois até mesmo

as conversões estequiométricas entre os componentes químicos e os constituintes minerais propiciam erros numéricos, embora desprezíveis para a análise aqui em estudo.

Uma breve interpretação dos resultados de análise química revela:

1) que a proporção de Ca e Sr na crandallita-goyazita guarda, aparentemente, dois tipos de relações numéricas: uma, da ordem de 60% de crandallita e 40% de goyazita, notadamente nas amostras JD/1/2, JD/3B/1, JD/3/105 (tabela 1), PR/7/14 (tabela 3) e PR/7/16D (tabela 4); e outra, em torno de 70% de crandallita e 30% de goyazita, revelada nas amostras JD/2/4A, JD/2/4B (tabela 1), PR/7/29, PR/3/33B (tabela 3), PR/3/65C e PR/1/3 (tabela 4);

2) uma predominância excepcional de goyazita (cerca de 62%) sobre a crandallita (em torno de 38%) na mistura crandallita-goyazita presente na amostra PR/3/101 (tabela 4), fato esse que sugere especulações sobre existência de produto de solubilidade distintos entre crandallita e goyazita, bem como mobilidade de Sr e Ca algo diferentes;

3) composições estequiométricas muito aproximadas de

$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a crandallita,

$\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a goyazita,

$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ para a augelita,

$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ para a senegalita

$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$ para a mitridatita,

confirmando resultados para amostras praticamente puras (Reymão e Lima, 1982);

4) que considerando-se formulações químicas ideais para schorlita e dravita (Winchell e Winchell, 1951), segundo $\text{NaMAl}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$, onde M = Mg (para a dravita) ou Fe (para a schorlita), deduz-se facilmente, por cálculo estequiométrica, que a turmalina natural ocorrente em Pirocaua (amostra PR/NW/A, tabela 4) apresenta composição aproximada de 51,55% de schorlita e 48,45% de dravita, ou seja, quase 50% de cada espécie pu

ra;

5) que enquanto em Jandiá detectou-se variscita associada à estregita, não se observou esta última em Pirocaua; assim, por cálculo estequiométrico, deduz-se que as amostras JD/4/1A (tabela 2) e PR/5/111 (tabela 3) contêm apenas variscita ao lado de outros minerais, enquanto que a amostra JD/2/4A (tabela 1) apresenta cerca de 15,2% de variscita e 13,2% de estregita; além disso, a amostra JD/3/2B (tabela 2) revela ocorrência de estregita praticamente isenta de variscita;

6) que os percentuais de wardita-cálcica e wardita-sódica, calculados a partir dos componentes ideais de Ca e Na, revelam teores variáveis para a composição estequiométrica de wardita; aparentemente mais representativas são as amostras JD/3/2B (tabela 2) e PR/5/109 (tabela 3), com talvez mínima influência de outros minerais presentes, onde se deduz por estequiometria proporções aproximadas de 70% de wardita-sódica e 30% de wardita cálcica (para o primeiro caso), bem como 80 e 20% respectivamente (para a segunda amostra citada).

A simples averiguação de associações entre elementos menores e traços com a mineralogia predominante revela situações que merecem destaque:

1) observa-se que o Sr não está, aparentemente, apenas associado à crandallita-goyazita, mas também à wardita, notadamente nas amostras JD/4/1B, JD/1/1B, JD/3/2B (tabela 2) e PR/5/109 (tabela 3); à mitridatita (amostras JD/2/7, tabela 2); à senegalita e à augelita (na amostra PR/7/16C, tabela 4);

2) teores inusitados de Ba e Cu, presentes na amostra PR/3/101 (tabela 4), revelam enriquecimento dos elementos no próprio fosfato (aparentemente na crandallita-goyazita), situação essa que talvez dificilmente pudesse ser detectada por simples cálculo de fatores de enriquecimento no perfil; a propósito, no estudo de Siqueira (1982) ficou evidenciado que o Ba não se mostrou suficientemente enriquecido (como, por exemplo, Ga ou Cr) no cômputo global do perfil de alteração em Pirocaua, fato aliás que se confirma neste estudo, onde o Ba não apresentou teores mais elevados de que os limites de detecção utilizados neste tra

balho;

3) também um teor algo interessante de Pb (amostra JD/3/2B, tabela 2) parece revelar estreita associação do elemento com fosfato (provavelmente a wardita).

Aparentemente não se pode estabelecer, de imediato, certas associações envolvendo V, Ga, Cr, Cu, Ni e a mineralogia constante das tabelas 1 a 4. Averiguação de prováveis associações entre elementos maiores, menores e traços requer uma amostra gem sistemática ao longo do perfil, do modo como Siqueira (1982) procedeu em seu estudo sobre a distribuição de elementos químicos em Pirocaua. Apenas para ratificar tais afirmativas, deve-se destacar que neste trabalho promoveu-se um breve levantamento de determinação de coeficiente de correlação linear, envolvendo as amostras pontuais aqui descritas, utilizando-se o mesmo programa descrito por Siqueira (1982), chegando-se a resultados não satisfatórios, como, aliás, seria de se esperar. Deve-se esperar, no entanto, associações dos mesmos tipos das descritas por Siqueira (1982): Ni associado ao Cu e V, Cr e Ga associados entre si, provavelmente.

As amostras pontuais que permitiram identificar de modo discriminado o enriquecimento de Ba, Cu e Pb no próprio fosfato constituem exemplo significativo de que a amostragem com base em critérios definidos no item 3.1.3 pode oferecer. Aliás, enriquecimento de Ba, Cu e Pb em fosfatos naturais do grupo da crandallita é situação bem conhecida (Winchell e Winchell, 1951); acrescente-se o fato de que tais elementos formam hidróxi-fosfatos algo semelhantes, denominados gorceixita (para o Ba), turquesa (para o Cu) e plumbogummita (para o Pb), entre outros exemplos (Winchell e Winchell, 1951).

4.2.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

A partir da exaustiva separação manual de grãos e cristais, obteve-se algumas amostras aparentemente puras, mas que se reconhece existir alguma "contaminação" natural.

Tabela 1 . Composição químico-mineralógica de 6 amostras de Jandiá (PA)

% / AMOSTRAS	JD/3/105	JD/1/2	JD/1/1A	JD/2/4A	JD/2/4B	JD/3B/1
SiO ₂	1,71	52,1	9,09	13,9	15,56	64,23
TiO ₂	1,44	0,16	1,35	1,33	1,17	0,46
Al ₂ O ₃	31,40	16,05	31,10	21,11	11,25	15,13
Fe ₂ O ₃	5,26	2,28	2,53	9,24	21,15	4,0
CaO	7,59	3,59	7,4	5,69	11,19	1,19
MgO	0,22	0,12	0,08	0,09	0,1	0,25
SrO	8,77	3,94	2,67	3,58	2,99	1,29
MnO	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,02
Na ₂ O	0,86	0,45	1,67	0,27	0,28	0,74
K ₂ O	0,29	0,29	0,23	0,22	0,39	0,38
P ₂ O ₅	29,35	14,00	30,10	29,19	25,10	4,78
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-
H ₂ O ⁺	12,55	5,89	13,37	13,30	9,67	6,00
H ₂ O ⁻	0,52	0,91	0,48	1,94	0,71	1,56
TOTAL	99,99	99,80	100,10	99,90	99,60	100,03

TRAÇOS, PPM

V	300	127	74	187	491	291
Cr	1404	392	557	484	848	482
Ga	251	210	-	583	474	240
Cu	119	45	75	81	90	34
Ni	-	69	60	-	-	142
Pb	-	-	-	-	-	-
B	2180	1443	1078	1345	691	61
Ba	-	-	-	-	-	-

MINERAIS, %

Grandallita-seyazita	90,65	43,9	39,13	46,14	30,75	14,54
Wardita	-	-	47,74	-	-	-
Estrongita-variscita	-	-	-	28,3	-	-
Nitridatita	-	-	-	2,59	40,93	-
Dufrenita	-	-	-	-	6,58	-
Caulinita	-	-	-	-	-	25,24
Quartzo	1,64	51,2	8,96	14,0	15,13	52,50
Muscovita	-	-	-	-	1,89	-
Hematita + goethita*	5,04	2,27	2,5	-	-	-
Rutilo + anatásio	1,38	0,16	1,33	1,33	1,19	0,46
Hematita	-	-	-	-	2,38	-
Goethita	-	-	-	-	-	4,45

* expressos como Fe₂O₃

Tabela 2 . Composição químico-mineralógica de 7 amostras de Jandia (PA)

% / AMOSTRAS	JD/2/7	JD/3/2C	JD/4/1A	JD/4/1B	JD/1/1B	JD/3/2A	JD/3/2F
SiO ₂	0,19	9,01	19,80	10,39	14,93	11,20	22,24
TiO ₂	-	0,94	1,36	1,17	0,70	1,26	0,93
Al ₂ O ₃	0,76	16,11	24,46	13,66	18,94	13,00	20,55
Fe ₂ O ₃	37,30	24,35	3,00	31,24	32,95	19,34	12,57
CaO	17,36	5,19	2,90	6,29	1,70	9,46	2,23
MgO	0,12	0,26	0,07	0,10	0,10	0,10	0,10
SrO*	0,31	0,66	1,07	0,45	0,71	0,95	0,71
MnO	0,02	0,03	0,02	0,03	0,03	0,04	0,02
Na ₂ O	0,39	2,65	1,03	2,17	3,24	2,56	3,03
K ₂ O	0,35	0,21	0,15	1,07	0,46	0,29	0,16
P ₂ O ₅	33,10	28,24	29,14	23,00	15,30	29,00	24,53
B ₂ O ₃	-	-	-	-	1,35	-	-
H ₂ O ⁺	9,90	11,46	14,64	9,48	7,82	11,35	11,75
H ₂ O ⁻	0,20	0,61	2,30	1,00	0,92	1,25	1,21
TOTAL	99,90	99,92	99,94	100,05	99,15	99,80	100,93

TRACOS, PPM

V	-	150	146	863	864	571	397
Cr	-	344	495	1389	953	946	459
Ga	-	170	295	223	258	329	322
Cu	33	78	72	65	48	65	82
Ni	55	65	-	-	-	-	16
Pb	-	-	-	-	-	-	1355
B	-	349	691	197	-	121	167
Ba	-	-	-	-	-	-	-

MINERAIS, %

Nitridatita	97,64	19,5	7,7	28,6	5,0	49,61	-
Variscita-ostrengita	-	-	41,3	-	-	-	13,40
Grandallita-goyazita	-	8,40	13,40	-	-	9,23	-
Wardita	-	36,00	15,10	36,20	36,84	21,48	56,30
Dufrenita	-	19,30	-	-	1,7	5,49	-
Schorlita-dravita	-	-	-	-	13,67	-	-
Quartzo	-	9,00	18,60	8,31	9,49	11,26	22,00
Muscovita	-	-	-	5,02	2,20	-	-
Hematita + goethita*	-	6,21	-	-	-	-	5,70
Rutilo + anatasio	-	0,94	1,45	1,15	0,70	1,27	0,95
Hematita	-	-	-	20,00	28,68	-	-

* expressos como Fe₂O₃

Tabela 3 . Composição químico-mineralógica de 9 amostras de Pirocaua (LA)

% / AMOSTRAS	PR/5/109	PR/7/29	PR/7/14	PR/4/2	PR/3/19	PR/7/6A	PR/5/7	PR/3/33B	PR/5/111
SiO ₂	11,45	2,05	5,40	2,04	2,70	2,76	6,87	28,00	5,30
TiO ₂	1,40	3,00	4,74	2,24	5,59	4,19	0,78	3,29	1,45
Al ₂ O ₃	34,00	13,06	34,27	41,00	27,01	32,13	56,50	26,80	33,47
Fe ₂ O ₃	7,00	50,40	5,04	0,27	26,13	10,00	1,36	27,53	15,58
CaO	1,26	3,30	4,74	4,00	1,84	5,01	0,88	0,31	1,40
MgO	0,11	0,11	0,19	0,10	0,07	0,09	0,13	0,09	0,21
SrO	0,14	2,30	4,90	3,86	1,41	3,28	0,79	0,28	1,32
MnO	0,03	0,03	0,02	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03	0,10
Na ₂ O	4,84	0,54	0,39	0,16	0,44	0,17	0,92	0,57	0,84
K ₂ O	0,39	0,34	0,39	0,10	0,23	0,28	0,39	0,17	0,10
P ₂ O ₅	25,00	18,70	22,50	30,10	19,06	26,21	4,40	0,49	19,00
B ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-
H ₂ O+	15,41	10,76	14,35	13,74	14,93	13,97	26,66	10,62	19,44
H ₂ O-	0,47	3,60	0,87	1,96	1,45	1,11	0,24	1,24	1,95
TOTAL	90,60	99,67	99,00	99,87	99,97	99,90	99,94	98,62	100,22

TRAÇOS, PPM

V	362	1645	1152	1055	2209	1362	730	1134	2400
Cr	962	2691	101	742	799	979	495	624	2150
Ca	205	365	391	324	-	361	176	352	-
Cu	63	152	97	44	216	51	76	210	300
Ni	75	127	-	92	124	-	71	267	150
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	725	1845	728	780	604	365	182	1330
Ba	-	-	-	-	-	-	-	-	-

MINERAIS, %

Grandolita-apatita	-	14,84	59,63	49,22	20,62	22,29	9,93	3,50	16,23
Angelita	-	-	18,53	43,49	37,26	27,03	3,04	-	34,00
Wardita	69,48	-	-	-	-	-	-	-	-
Vesicita	-	-	-	-	-	-	-	-	18,10
Caulinita	21,00	-	14,44	-	-	-	14,63	60,07	11,40
Gibbsita	-	-	-	-	-	-	68,88	4,25	-
Quartzo	-	2,15	-	2,10	2,84	2,79	-	-	-
Hematita	-	-	-	-	-	-	-	27,53	-
Hematita + magnetita*	0,30	-	-	-	-	-	1,36	-	15,28
Goethita	-	55,63	6,93	-	30,79	11,26	-	-	-
Amatista + rutilo	-	-	-	-	-	-	0,78	-	1,45
Amatista	1,27	3,13	-	-	5,38	4,24	-	3,29	-
Rutilo	-	-	4,27	2,36	-	-	-	-	-

* expressos como Fe₂O₃

Tabela 4 . Composição química-mineralógica de 9 amostras de Pirocama (Lw.)

OXÍGENOS	PR/7/105	PR/7/108	PR/3/101	PR/3/050	PR/7/5A	PR/30/B	PR/1/3	PR/30/A	PR/7/10B
SiO ₂	0,35	-	0,19	1,02	3,00	0,93	1,63	32,00	0,41
TiO ₂	0,46	-	-	1,00	8,00	2,34	1,07	0,53	2,06
Al ₂ O ₃	29,52	47,20	47,70	41,20	41,70	32,70	30,06	31,2	18,39
Fe ₂ O ₃	27,43	0,57	1,33	5,07	3,80	9,10	2,95	10,6	46,80
CaO	0,79	0,39	2,69	1,04	1,06	5,19	5,59	0,75	1,45
MgO	0,67	-	0,09	0,07	0,99	1,15	0,13	5,48	0,07
SrO	0,75	0,07	7,23	0,63	0,66	5,20	4,51	0,60	0,79
MnO	0,02	-	0,02	0,06	0,03	0,07	0,02	0,05	0,03
Na ₂ O	1,20	0,28	0,56	0,50	0,26	0,76	0,22	1,79	1,31
K ₂ O	0,11	0,29	0,84	0,29	0,17	0,17	0,10	0,16	0,16
P ₂ O ₅	16,00	32,40	16,00	27,96	28,20	17,83	30,18	2,30	13,79
B ₂ O ₃	-	-	-	-	0,87	2,60	-	9,44	-
H ₂ O ⁺	17,91	16,04	20,99	15,99	11,14	12,25	15,59	4,12	12,53
H ₂ O ⁻	2,26	0,21	0,93	0,96	0,10	0,78	1,93	0,15	2,42
TOTAL	99,91	100,05	99,17	99,87	99,98	100,07	99,98	99,17	99,91

TRACEJS, PPM

V	1254	-	332	763	2619	933	459	1260	1990
Cr	709	-	181	-	541	339	438	302	867
Ga	63	53	-	-	-	-	150	173	482
Cu	75	83	1132	265	66	206	77	94	214
Ri	42	83	90	146	59	118	62	86	139
Pb	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	281	-	2970	-	-	-	919	-	228
Ba	-	-	5150	-	-	-	-	-	-

MINERAIS, %

Senegalita	52,45	98,28	-	63,34	-	-	30,20	-	21,37
Crandalita-covazita	10,06	-	50,62	10,16	10,78	57,45	61,42	8,20	12,00
Angelita	-	-	-	13,04	69,32	7,78	-	-	8,00
Schorlita-draavita	-	-	2,73	-	7,98	22,16	-	90,46	-
Gibbsita	-	-	38,43	-	-	-	-	-	-
Diaspro	-	-	4,27	-	-	-	-	-	-
Quartzo	-	-	-	0,99	-	-	1,63	-	-
Goethita	32,79	-	-	9,69	-	9,45	3,28	-	52,16
Hematita + Goethita*	-	-	1,33	-	3,80	-	-	-	-
Rutilo	-	-	-	1,05	8,00	2,18	1,07	-	2,06
Anatásio + rutilo	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-

* expressos como Fe₂O₃

Para o estudo da espectroscopia na região do infra vermelho selecionou-se uma crandallita-goyazita, uma senegalita e uma mitridatita praticamente "puras"; uma augelita contendo quase 10% (em peso) de crandallita-goyazita, uma gibbsita associada à caulinita a 10% (em peso), uma caulinita com teor de Fe_2O_3 em quase 5% (em peso), uma schorlita-dravita e uma wavelita também praticamente "puras" e ainda uma associação de crandallita-goyazita + quartzo de composição 45% + 53% (em peso).

Para a interpretação dos espectros não só tomou-se por base os arquivos de registros de espectros disponíveis (Sadtler Research Laboratories, 1964; Nyquist e Kagel, 1971), como também manipulou-se tabelas e dados existentes em textos explicativos bem estabelecidos (Lyon, 1967; Nakamoto, 1970; Farmer, 1974; Gadsden, 1975). Finalmente, recorreu-se aos diversos trabalhos de investigação científica, cujas referências serão evidenciadas na oportunidade mais adequada.

Considerando que todas as amostras foram emulsionadas em Nujol, reproduziu-se, na Fig. 14, seu espectro de absorção infravermelha na região de trabalho aqui utilizada.

Descreve-se, a seguir, por figura apresentada, o registro e a interpretação mais imediata dos espectros de absorção de cada espécie supra-mencionada.

1) Crandallita-goyazita $Ca(Sr)Al_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ (Fig. 15)

Na região de $3700-3100 \text{ cm}^{-1}$ aparecem desdobramentos de bandas largas características de frequência de vibração de estiramento simétrico e antissimétrico do grupo OH, representando não só ocorrência de prováveis moléculas de água de cristalização na espécie em estudo, como confirma a presença de água de constituição (Nakamoto, 1970).

A banda às proximidades de 1630 cm^{-1} , relativa ao modo de deformação angular HOH, também confirma a presença de água, seja de cristalização ou de constituição (Nakamoto, 1970).

A banda larga, que aparece em $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$, com desdobramentos quase imperceptíveis, é representativa do modo ν_3 do grupamento tetraédrico PO_4 ; uma absorção algo mais pronun

ciada, às proximidades de 1100 cm^{-1} caracteriza melhor a espera da banda, forte e nítida, relativa à supracitada espécie química; também pertencem ao grupo PO_4 as bandas observadas às proximidades de 590 e 420 cm^{-1} relativas aos modos ν_4 e ν_2 , respetivamente (Nakamoto, 1970). Embora fraca no registro apresentado, a banda às proximidades de 960 cm^{-1} é relativa ao modo ν_1 do mencionado grupamento.

A banda às proximidades de 830 cm^{-1} diz respeito à água de constituição associada aos íons metálicos (Nakamoto, 1970); neste caso, a banda tanto pode estar relacionada com a espécie H_2O associada aos íons metálicos, como pode representar o modo de deformação M-O-H característico de hidroxi-compostos (Nakamoto, 1970).

Desde que a natureza da ligação metal-oxigênio seja suficientemente covalente, pode aparecer representada no infravermelho através de uma absorção, de fraca à média, na região às proximidades de 300 a 500 cm^{-1} (Nakamoto, 1970); neste caso, com base nos exemplos coletados na literatura (Nakamoto, 1970; Gadsden, 1975) atribuiu-se ao modo de estiramento metal-oxigênio o aparecimento da banda às proximidades de 45 cm^{-1} .

Deste modo, o espectro apresentado na Fig.15 é representativo de uma crandallita-típica (no caso, uma crandalita-goyazita), cujos dados examinados se encontram em conformidade com a literatura científica (Moenke, 1962; Gadsden, 1975).

2) Senegalita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fig.16)

Na região de 3700 - 3100 cm^{-1} aparecem duas bandas fortes, nítidas, além de alguns desdobramentos de bandas largas, características de frequências de estiramento simétrico e antissimétrico de grupo OH, representativas de prováveis moléculas de água de cristalização na espécie em estudo, porém reveladoras da presença de água de constituição (Nakamoto, 1970). É válido destacar, neste ponto, a diferença que se observa entre os registres dos espectros da crandallita-goyazita (Fig. 15) e o da senegalita (Fig. 16), relativa ao aparecimento das duas supracitadas bandas, fortes e nítidas, observadas no espectro desta última, porém não registradas no da crandallita-goyazita.

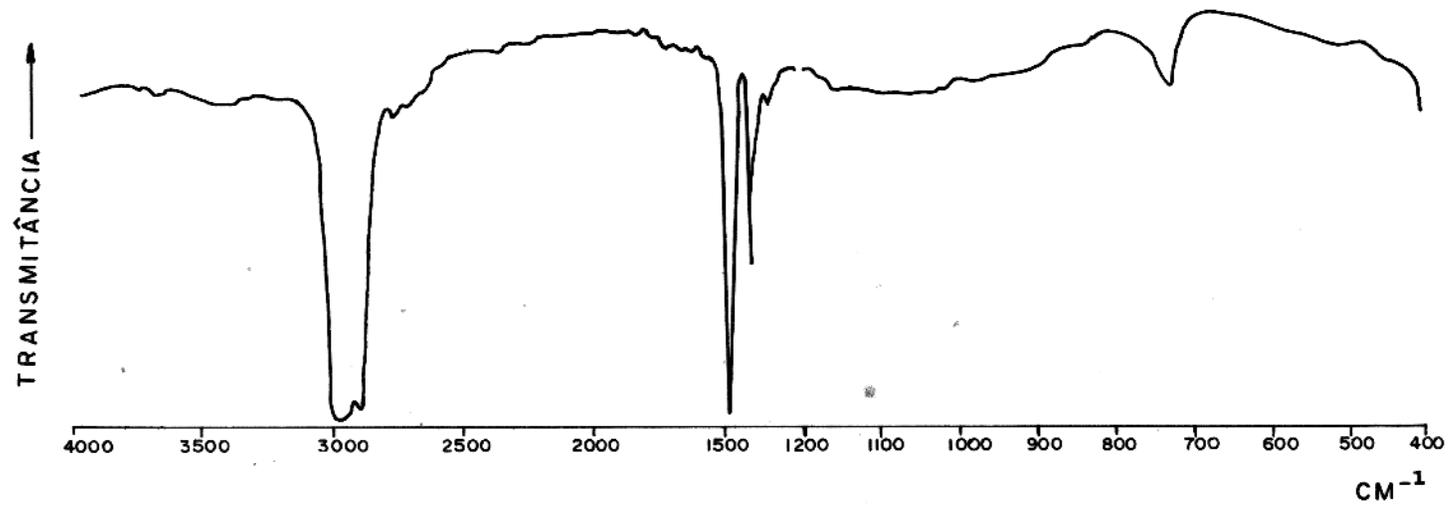


FIG. 14 - Espectro de absorção de Nujol na região do infravermelho. Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer).

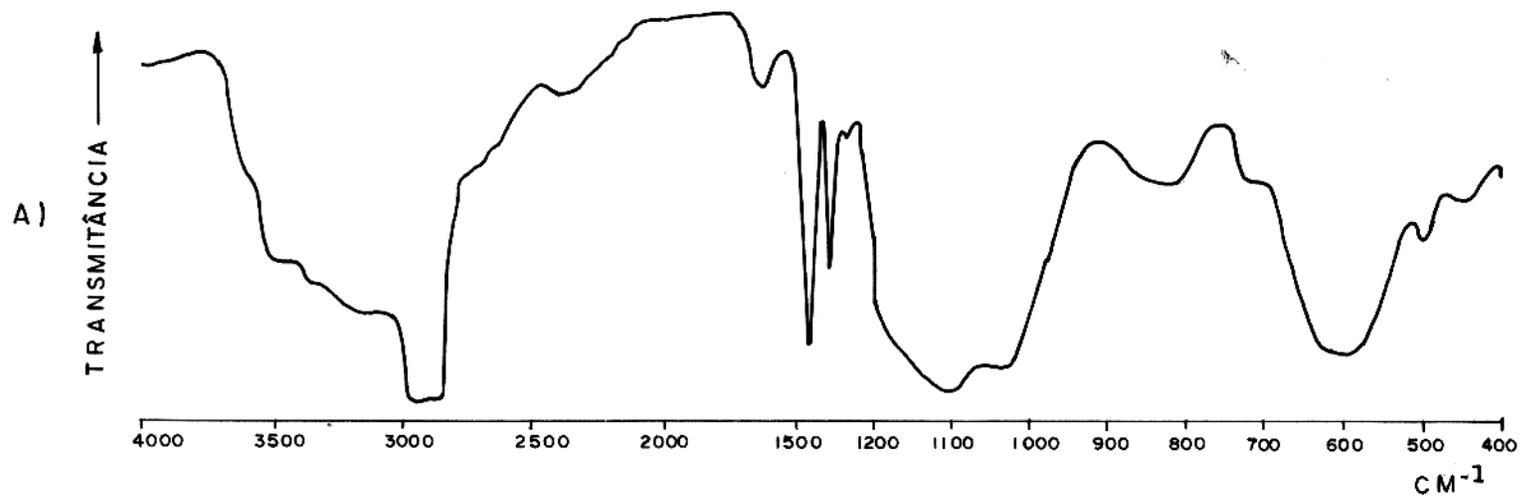
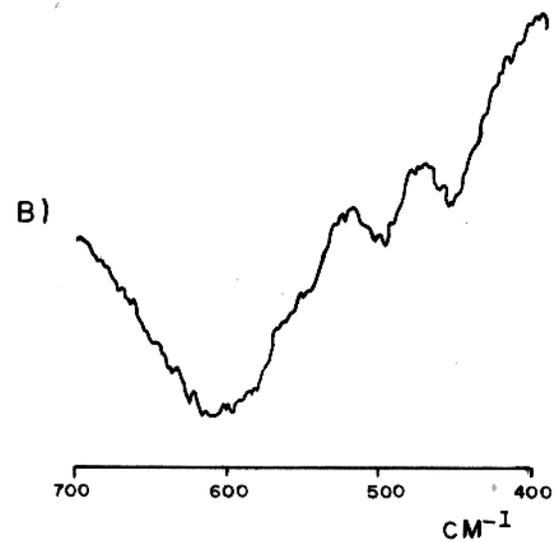


FIG.15 - Espectro de absorção da crandallita-goyazita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). B) Registro (extrato) em espectrofotômetro mod. 180 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).



Também a banda em 1680 cm^{-1} , embora algo deslocada para região mais energética, confirma a presença de água de cristalização ou de constituição na espécie química.

A banda larga, característica, que aparece na região de $1250-1000 \text{ cm}^{-1}$, com vários desdobramentos, é representativa do modo ν_3 do grupamento PO_4 ; também pertencem à referida espécie química as bandas observadas às proximidades de $920, 600$ (esta, desdobrada em duas bandas nítidas, em 630 e 560 cm^{-1} , aproximadamente) e 420 cm^{-1} , relativas aos modos ν_1, ν_4 e ν_2 , respectivamente. Observe-se que, em relação à crandallita-goyazita, tais bandas apresentam os esperados deslocamentos, tão comuns em registros de espectros infravermelhos de substâncias químicas diferentes porém com o mesmo grupo funcional (Nakamoto, 1970).

A banda às proximidades de 830 cm^{-1} está associada tanto às vibrações envolvendo H_2O e íons metálicos como ao modo de deformação M-O-H característico de hidroxí-compostos.

A ligação metal-oxigênio, comum em compostos complexos, aparece representada por certa banda às proximidades de 480 cm^{-1} .

O espectro aqui apresentado é bem representativo de uma senegalita, a julgar pela comparação do espectro registrado por Johan (1976) para uma senegalita originária de ocorrência de fosfato em "chapéu-de-ferro", em depósitos existentes no Senegal (África).

3) Mitridatita, $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$ (Fig.17)

A presença de água de cristalização ou de constituição está bem representada pelas bandas registradas na região de $3700-3100 \text{ cm}^{-1}$; destaque-se, aqui, o aparecimento de uma banda nítida às proximidades de 3610 cm^{-1} , não registrada para a crandallita-goyazita (Fig.15); também o aparecimento de banda característica em 1630 cm^{-1} confirma a presença de água na espécie.

A banda larga, que se estende entre 1250 e 850 cm^{-1} , contém desdobramentos em duas bandas nítidas às proximidades de 1160 e 950 cm^{-1} , com vários outros desdobramentos menos prouun

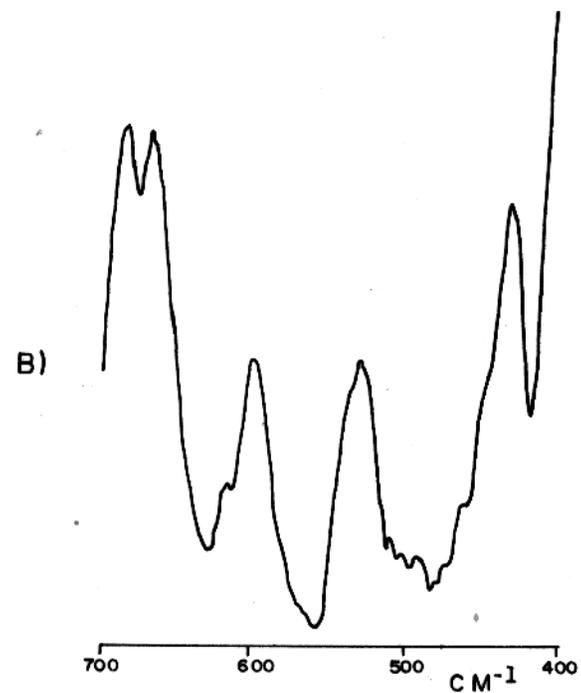
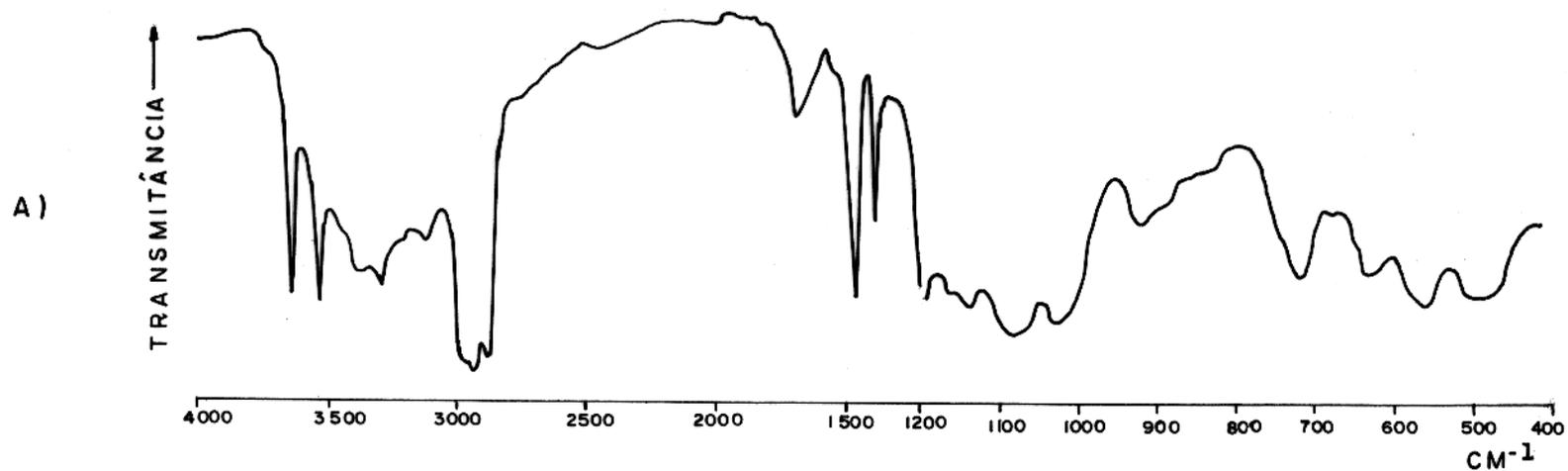


FIG.16 -Espectro de absorção da senegalita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P.Elmer). B) Registro (extrato) em espectrofotômetro mod. / 180 (P.Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).

ciados; tais bandas dizem respeito aos modos v_3 e v_1 relativos ao PO_4 . Outras bandas da referida espécie química também aparecem desdobradas em 655, 595 e 555 cm^{-1} (devidas ao modo v_4), bem como os desdobramentos em 435 e 412 cm^{-1} (relativos ao modo v_2).

Não se registrou a banda às proximidades de 830 cm^{-1} nos espectros coletados para a mitridatita aqui em estudo; tal situação pode ocorrer mesmo entre substâncias que possuem os mesmos grupamentos funcionais (Nakamoto, 1970), como é o caso aqui descrito.

Atribuiu-se ao modo de estiramento metal-oxigênio a banda registrada às proximidades de 465 cm^{-1} , de conformidade com os casos aqui abordados.

4) Augelita, $Al_2PO_4(OH)_3$, contendo quase 10% de crandallita-goyazita (Fig. 18)

A água de constituição se apresenta evidenciada pelas bandas às proximidades de 3600-3500 cm^{-1} (uma banda nítida com dois desdobramentos a 3550 e 3500 cm^{-1}) e de 1630 cm^{-1} . Também a banda média em 830 cm^{-1} aparece registrada, revelando a existência de água ligada ao metal e/ou presença do modo de formação M-O-H característica de hidroxí-compostos.

Os modos v_3 , v_1 , v_4 e v_2 , relativos ao grupamento tetraédrico PO_4 , se encontram respectivamente representados pelas bandas registradas nos intervalos de 1250-1000 cm^{-1} (banda forte e larga com três desdobramentos), 928 (banda média, nítida), 650-550 (uma banda larga, com dois desdobramentos largos, às proximidades de 640 e 550) e 435-400 cm^{-1} (desdobramentos da banda relativa ao modo v_2).

Não se registrou, de modo satisfatório, nos espectros coletados, a banda relativa ao modo de estiramento metal-oxigênio, como seria de se esperar, ao contrário do que se verificou em espectros precedentes.

A presença de crandallita-goyazita (quase 10%) na mistura em estudo não prejudica a interpretação válida para a augelita. A propósito, considere-se o fato de que as alterações ob

servadas na Fig. 18 dizem respeito somente à presença de augelita: (a) a intensa banda registrada em $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ (com dois desdobramentos) na Fig. 18, difere daquela da Fig. 15, bem como (b) a banda registrada em 450 cm^{-1} na Fig. 15 não foi detectada na Fig. 18.

Os dados relativos ao espectro aqui apresentado estão de acordo com valores tabelados por Moenke (1962) e Gadsden (1975).

5) Gibbsita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$, contendo aproximadamente 10% de caulinita (Fig. 19)

A gibbsita apresenta algumas bandas bem características, cujas atribuições estão bem estabelecidas (Nakamoto, 1970; Farmer, 1974; Gadsden, 1975) outras, porém, constituem motivo de estudo.

As bandas bem definidas, que aparecem na região de $3700-3100\text{ cm}^{-1}$, são atribuídas aos modos de estiramento do grupo OH, relacionados com a natureza da água presente no reticulado cristalino do mineral (Nakamoto, 1970; Moenke, 1962; Correia Neves, et al., 1969; Farmer, 1974).

Constituem, também, típicas do espectro da gibbsita as que aparecem registradas às proximidades de 1020 (forte, nítida) e 967 cm^{-1} (fraca, nem sempre nítida). Tais absorções são atribuídas às frequências de vibração de deformação angular O-H (Frederickson, 1954).

Para efeito de comparação, fêz-se juntar reprodução do registro do espectro de absorção infravermelha apresentado por Nyquist e Kagel (1971), que utilizaram o mineral emulsionado em Fluorolube (para a região de $3800-1333\text{ cm}^{-1}$) e Nujol (para a região que se estende desde 1333 a 400 cm^{-1}).

A comparação entre os espectros permite evidenciar as características do mineral, confirmando as interpretações de difratometria de raios-X de que se trata, efetivamente, de gibbsita e "alumina hidratada" presente nas ocorrências de fosfato em Pirocaua.

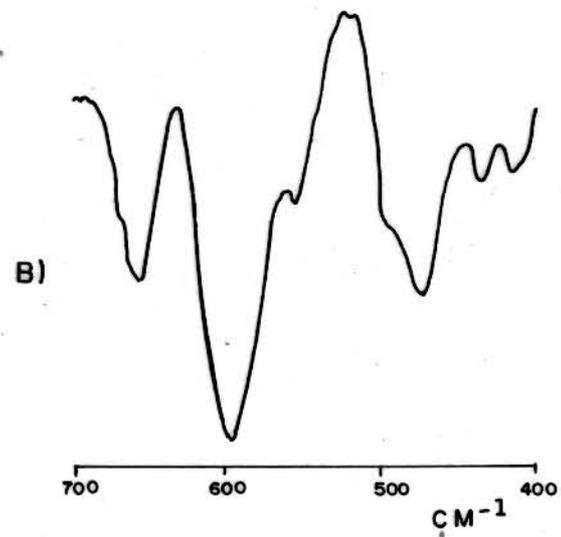
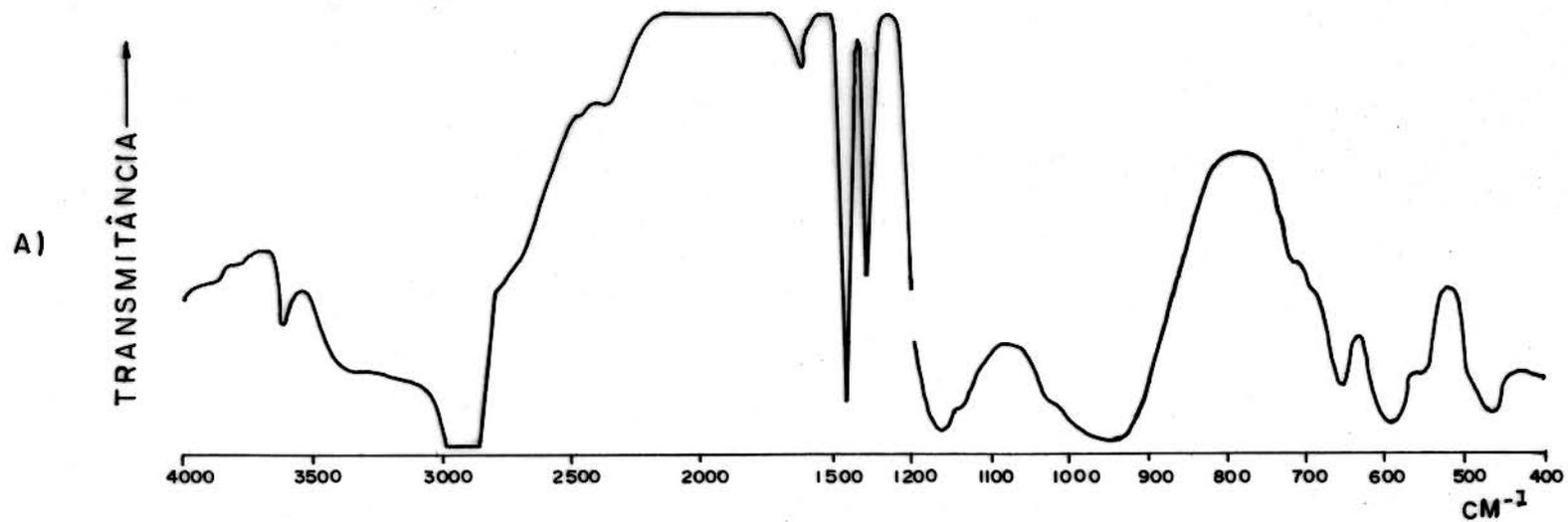


FIG.17 -Espectro de absorção da mitridatita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). B) Registro (extrato) em espectrofotômetro mod. 180 (P. Elmer). Procedência do mineral: Jandiá (PA).

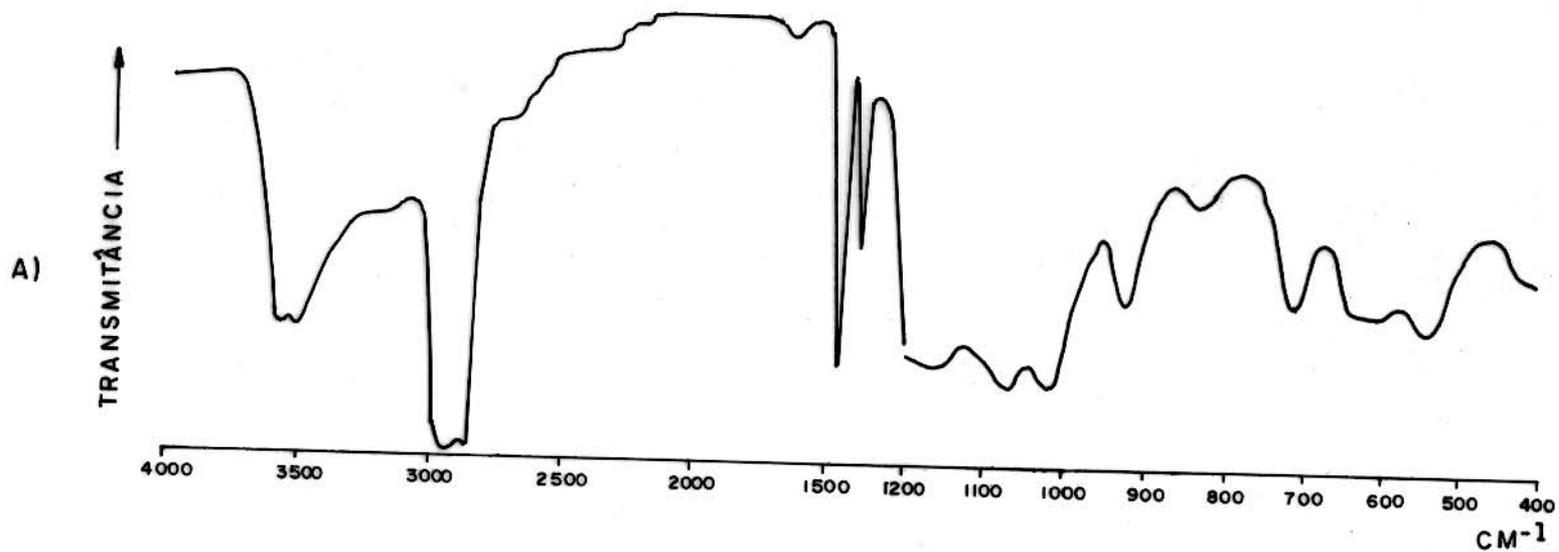
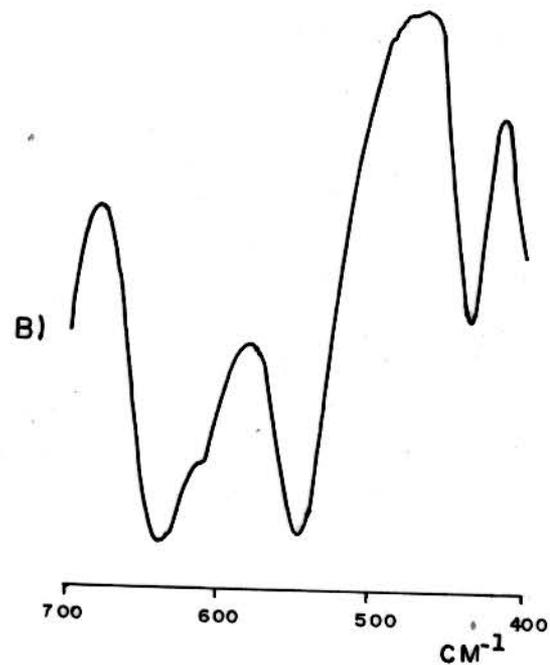


FIG.18 -Espectro de absorção da augelita (contendo 10% crandallita-goyazita) na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P.Elmer). B) Registro (extrato) em espectrofotômetro mod. 180 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).



Saliente-se também o fato de que as características da banda intensa, larga e nítida, contendo vários desdobramentos que se estende no intervalo de $3700-3100\text{ cm}^{-1}$, revelam a não detecção de boehmita nas amostras examinadas, parecendo confirmar a ausência desse mineral em Pirocaua, pelo menos em quantidade algo significativas.

6) Caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, contendo cerca de 5% de Fe_2O_3 (Fig. 20)

Como a caulinita apresenta-se estruturalmente, segundo camadas de SiO_4 ligados entre si por um átomo de O em comum, as características vibracionais de ligação Si-O estão diretamente relacionadas com o tetraedro SiO_4 . A exemplo do grupo PO_4 , também de simetria tetraédrica, SiO_4 apresenta quatro modos de vibração no espectro vibracional (Nakamoto, 1970); porém, devido a diversificação de estruturas dos silicatos naturais, há diferentes composições de espectros infravermelhos. Conforme o mineral seja um tectossilicato, um filossilicato, um inossilicato, etc... (Estep, 1973; Gadsden, 1975).

O espectro de absorção infravermelhos da caulinita apresenta um conjunto de bandas características devidas a:

a) uma banda intensa (em geral, com dois ou três desdobramentos nítidos), que se estende na região de $3750-3500\text{ cm}^{-1}$, o que está relacionada com os modos de vibração de estiramento do grupo OH (Nakamoto, 1970);

b) uma banda fraca a aproximadamente 1630 cm^{-1} relativa ao modo de deformação OH;

c) uma banda forte, larga, com vários desdobramentos, que se estende entre $1150\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$, referente ao modo de vibração de estiramento da ligação Si-O (modo ν_3);

d) uma banda média, nítida, que se estende no intervalo de $950-900\text{ cm}^{-1}$, e que se encontra associada com a ligação Al-O-H (Stubican e Roy, 1961);

e) um conjunto de outras bandas, entre os quais uma às

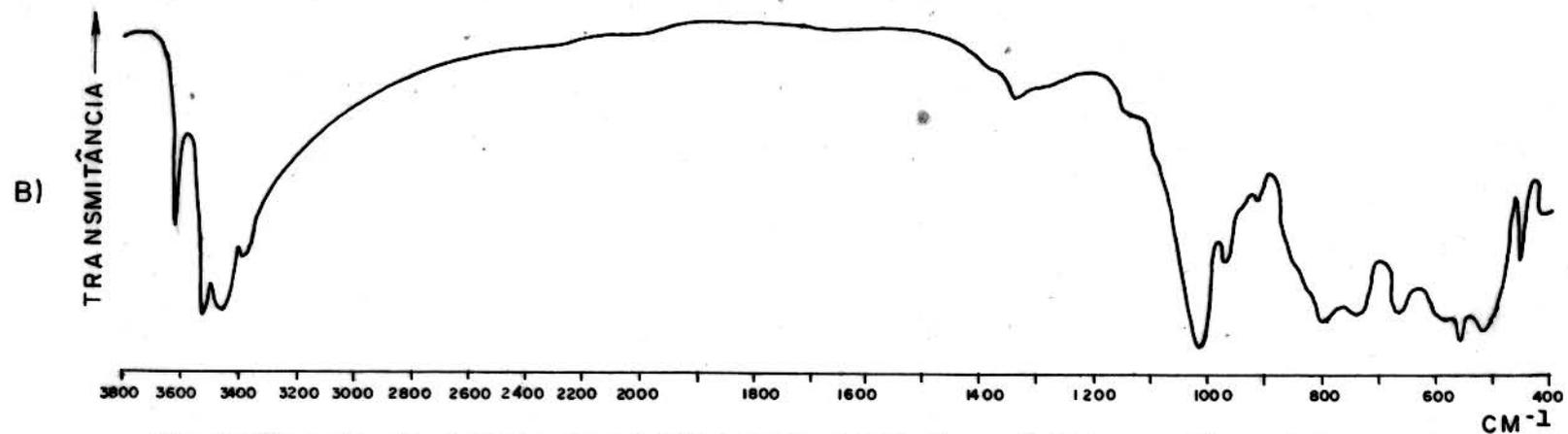
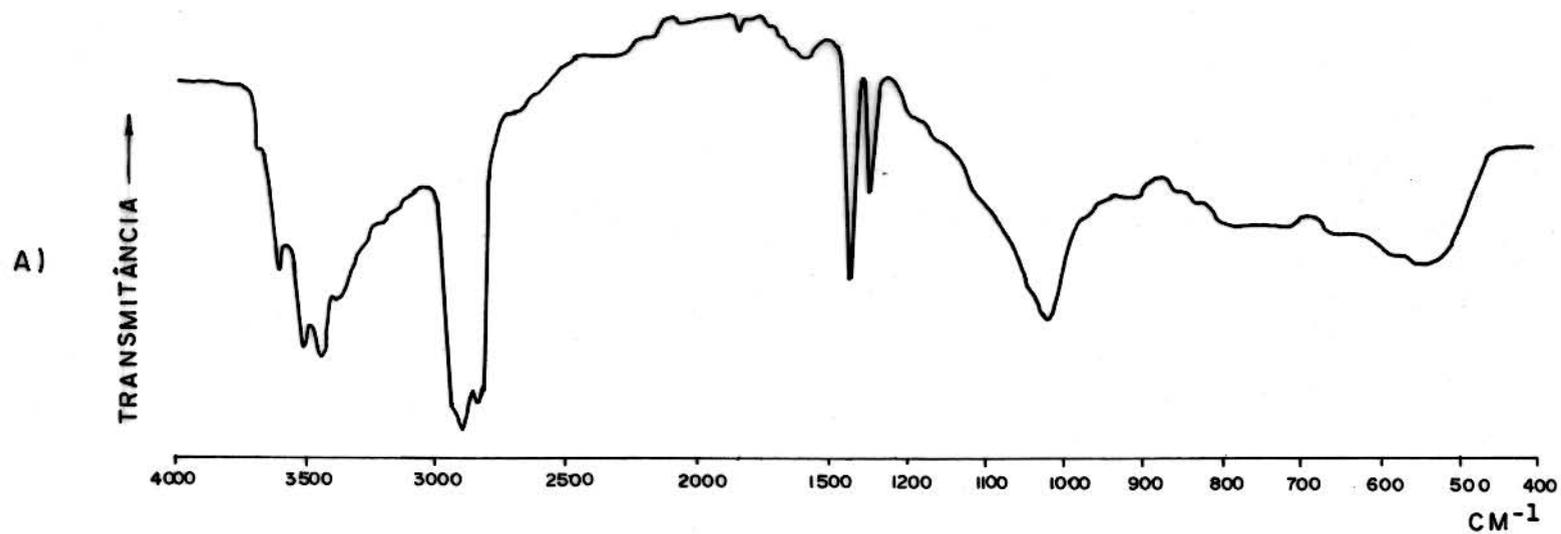


FIG.19 -Espectro de absorção da gibbsita (contendo 10% de caulinita) na região do infravermelho. Emulsão em Nujol.A) Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).

B)-Reprodução do espectro de absorção da gibbsita registrado por Nyquist e Kagel (1971) em Fluorolube e Nujol.

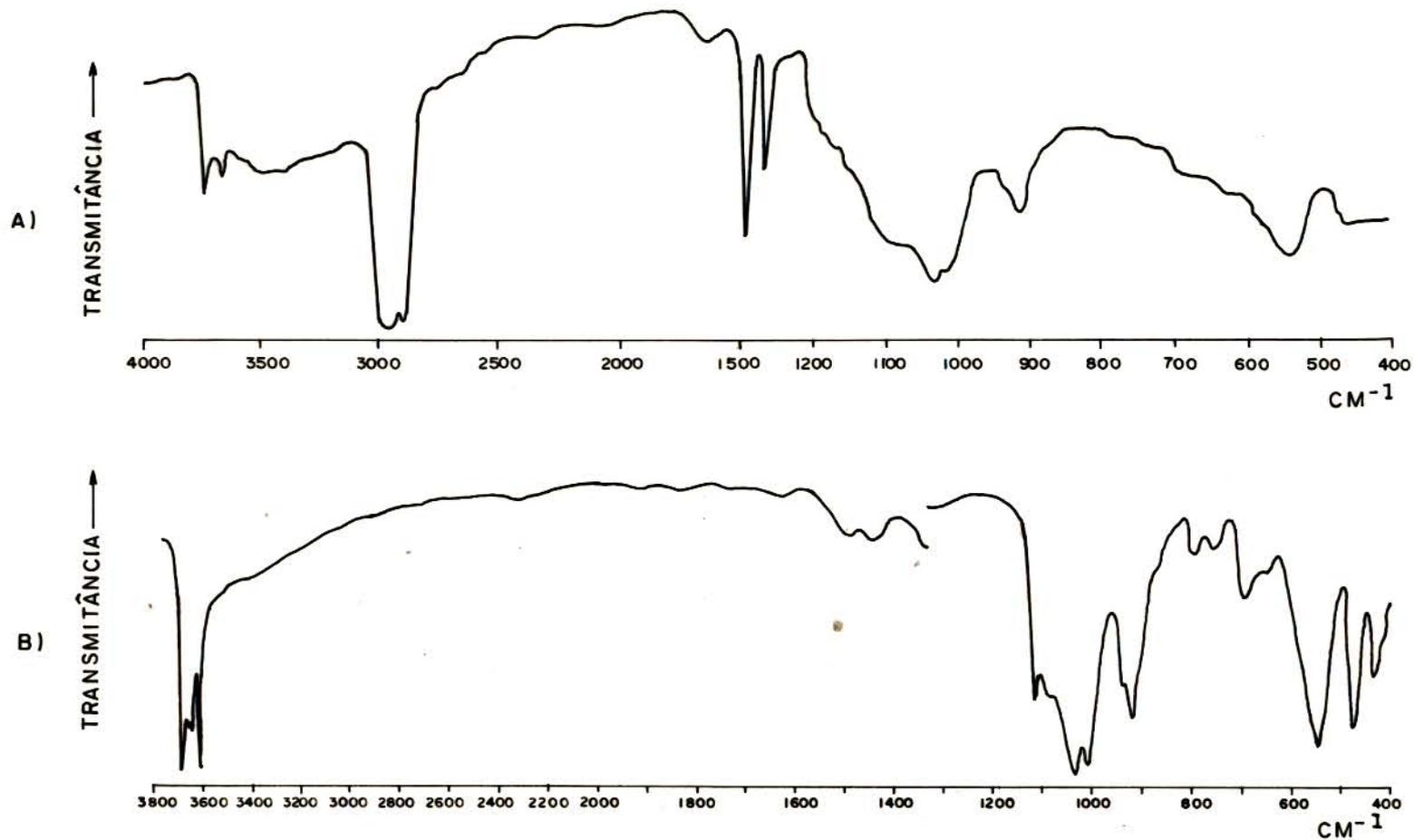


FIG. 20 -Espectro de absorção da caulinita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).

B) - Reprodução do espectro de absorção da caulinita registrado por Nyquist e Kagel (1971) em Fluororube e Nujol.

proximidades de $800-750 \text{ cm}^{-1}$ (em geral, desdobrada), outra, intensa, em aproximadamente 540 cm^{-1} (atribuída à ligação Si-O-Al) e outras duas, entre 500 e 400 cm^{-1} (460 e 430 cm^{-1} , aproximadamente), provavelmente relacionadas com a ligação Si-O (Stubican e Roy, 1961).

Visando comparação, juntou-se reprodução do registro do espectro de absorção na região de infravermelho apresentado por Nyquist e Kagel (1971), que utilizaram o mineral emulsionado em Fluorolube (para a região de $3800-1333 \text{ cm}^{-1}$) e Nujol (para a região de 1333 a 400 cm^{-1}).

A comparação entre os espectros permite confirmar as interpretações de difratometria de raios-X, no que diz respeito à presença de caulinita nas amostras coletadas no horizonte caulínico de Pirocaua. Por outro lado, as características do espectro em estudo, notadamente a banda intensa e nítida, com dois desdobramentos bem representativos, constituem evidências da ausência de montmorrillonita (Estep, 1973) na ocorrência de Pirocaua, pelo menos em proporções algo significativas.

7) Schorlita-dravita, $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ (Fig. 21)

Considerando que, estruturalmente, a turmalina contém grupamentos SiO_4 e BO_3 , de simetrias distintas, deve-se esperar que apresentem modos de vibração algo diferentes e, portanto, frequências em regiões energéticas também diferentes, permitindo o registro de bandas de absorção não coincidentes. Tal situação está de acordo apenas para algumas bandas características, que permitem, no entanto, a identificação de ambos grupamentos cristalocímicos (Nakamoto, 1970; Gadsden, 1975).

Examinando a Fig. 21, identifica-se facilmente a intensa e solitária banda às proximidades de 3600 cm^{-1} , acompanhada de fracos desdobramentos nas posições menos energéticas. A existência de grupos OH no reticulado da estrutura do mineral e, assim, confirmada (Nakamoto, 1970; Gadsden, 1975); Também o fato de não aparecer a costumeira banda larga, que acompanha as espécies contendo água de cristalização, evidencia o fato de que apenas grupos OH (e não H_2O) estão presentes na estru

tura do mineral (Nakamoto, 1970; Gadsden, 1975).

Na região de 1350-1250 cm^{-1} , apesar da ligeira interferência do Nujol, é facilmente perceptível a larga e intensa banda devida à espécie BO_3 (Gadsden, 1975).

No intervalo de 1100-900 cm^{-1} aparece uma banda intensa e larga, com pequenos desdobramentos, atribuída certamente tanto à presença de BO_3 como de SiO_4 , cujas frequências se confundem nessa região (Estep, 1973; Gadsden, 1975).

Na região compreendida entre 800 e 400 cm^{-1} aparecem duas bandas médias, nítidas, e uma banda intensa, larga com vários desdobramentos. Trata-se de evidentes superposições de bandas de silicato e borato, com predominância deste último na região entre 800 e 700 cm^{-1} (onde SiO_4 também absorve) e maior influência de SiO_4 na região que se estende de 600 a 400 cm^{-1} (Gadsden, 1975).

8) Wavellita, $\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 22)

Os cristais milimétricos, aciculares, brilhantes, recolhidos de drusas em Pirocaua foram identificados por difratometria de raios-X como sendo a wavellita. A título de ilustração, apresenta-se na Fig. 22 o espectro de absorção da wavellita registrado até às proximidades de 600 cm^{-1} , em espectrofotômetro mod. 727 da Perkin-Elmer, utilizando-se Nujol como agente emulsionante. Os desdobramentos da banda da região de 3650-3500 cm^{-1} bem revelam a natureza de OH presente na espécie; por outro lado, a água de cristalização é evidenciada não só pela banda larga em 3700-3100 cm^{-1} , como também pelo aparecimento de bandas média, nítida, em 1630 cm^{-1} . A banda, que se estende de 1200 a 1000 cm^{-1} (modo ν_3 de PO_4), mostra-se bem delineada, revelando a boa cristalinidade do material; também o modo ν_1 se encontra representado pela banda (fraca) às proximidades de 930 cm^{-1} . As vibrações de tipo M-O-H aparecem registradas na banda mal definida em torno de 830 cm^{-1} .

Até o limite examinado, os dados do espectro da wavellita aqui apresentado têm as mesmas características gerais dos valores tabelados por Gadsden (1975) e registrados por

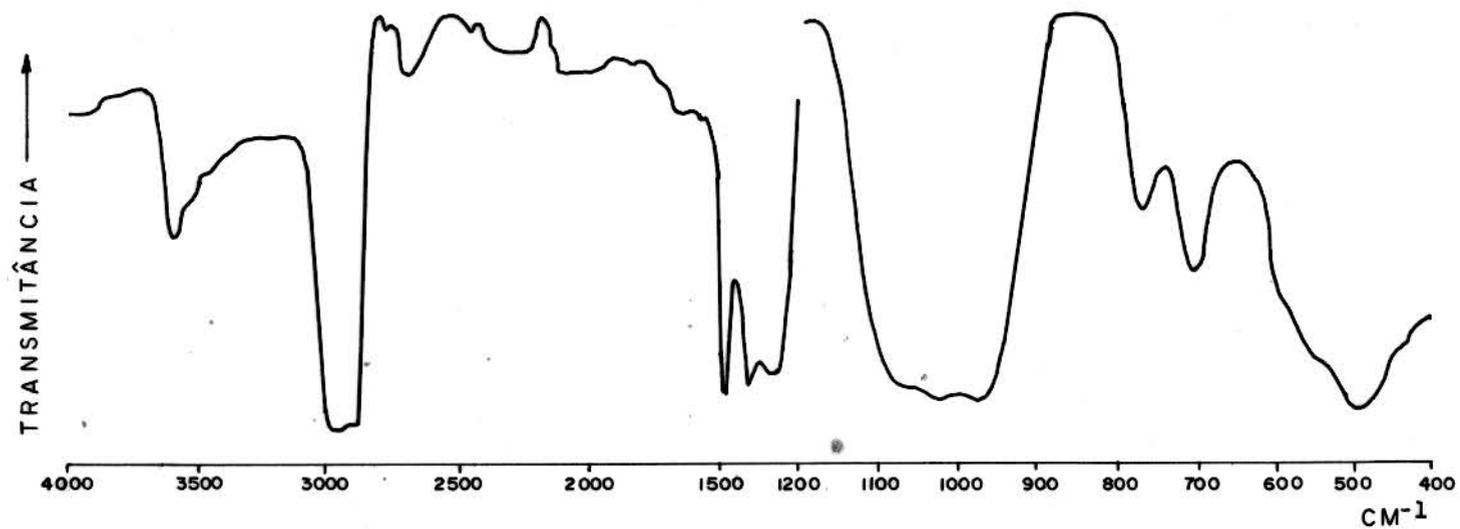


Fig. FIG. 21 - Espectro de absorção da schorlita-dravita na região do infravermelho. Emulsão e m Nujol. Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).

Nyquist e Kagel (1971); Moenke, (1962); Correia Neves et. al. (1976).

9) Mistura de crandallita-goyazita (45%) + quartzo (53%)
(Fig. 23)

Uma das dificuldades que pode ocorrer na interpretação de difratograma de raios-X, envolvendo presença de fosfato e quartzo, é a da superposição de linhas de intensidade. Geralmente, um ataque químico ao fosfato, deixando o quartzo algo intacto, leva a resultados posteriores satisfatórios. Outra opção, ainda, é o estudo do espectro de adsorção na região do infravermelho.

Tomou-se uma amostra que, após tentativas de purificação (separação manual de grãos), apresentou uma composição aproximada de 45% de crandallita-goyazita e cerca de 53% de quartzo em amostras recolhidas no horizonte fosfático em Jandiá.

A interpretação do espectro registrado permitiu identificar certas características do fosfato, através de suas bandas representativas, às proximidades de $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ (larga e intensa, com desdobramento mal definidos) e 1630 cm^{-1} (fraca e nítida), ambas relacionadas com OH e H_2O , bem como a indiscutível presença do modo ν_4 revelado através da banda em aproximadamente 600 cm^{-1} . A larga e intensa banda que se estende entre 1200 e 1000 cm^{-1} , com desdobramento mal delineados, constitui superposição do modo ν_3 do grupamento PO_4 com o modo de vibração de estiramento da ligação Si-O existente no quartzo, não permitindo, ainda, uma conclusão satisfatória sobre a presença deste último; porém as bandas registradas às proximidades de $800-750$ (intensa e nítida, com desdobramento característicos) e $530-440\text{ cm}^{-1}$ (também intensa e nítida, com desdobramentos em 505 e 455 cm^{-1}) constituem argumento definitivo na confirmação da presença de quartzo na amostra (Nyquist e Kagel, 1971; Estep, 1973; Gadsden, 1975).

A partir do exame conjunto dos nove modelos aqui selecionados, é possível resumir algumas características gerais que o estudo de espectroscopia de absorção na região do infravermelho pode oferecer na caracterização químico-mineralógica de

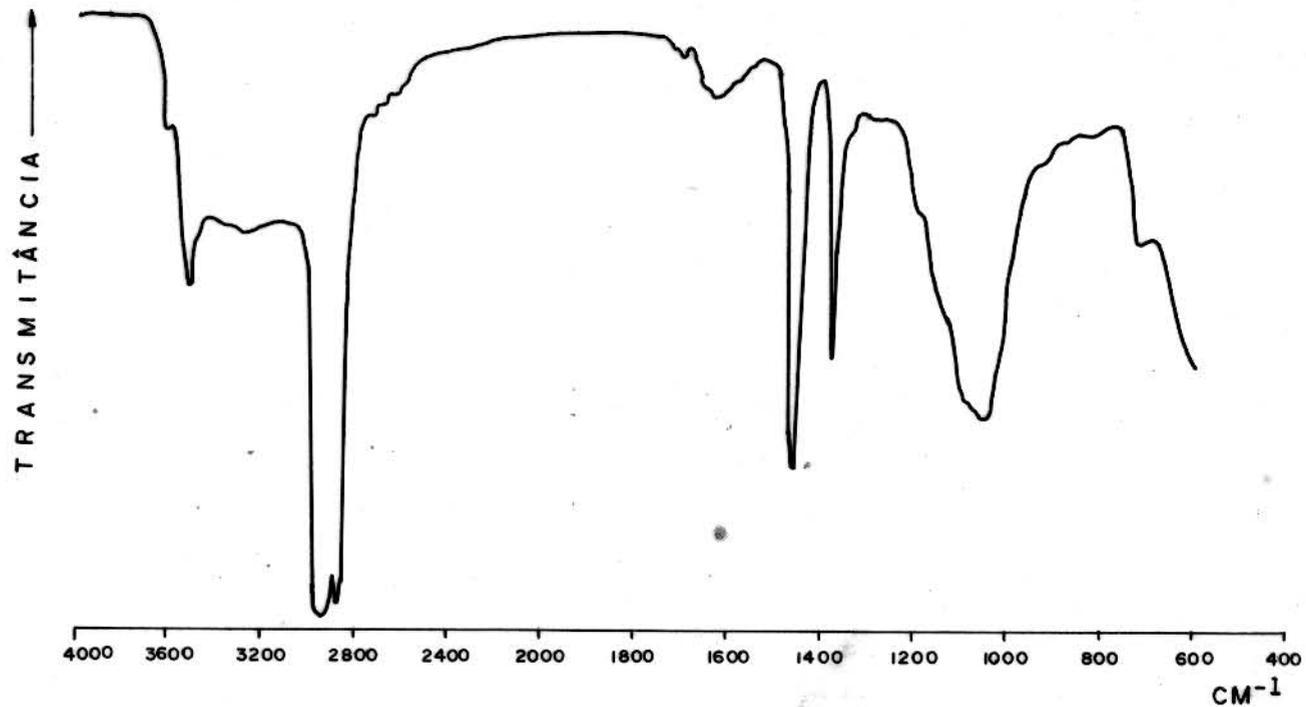


FIG. 22—Espectro de absorção da wavellita na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Pirocaua (MA).

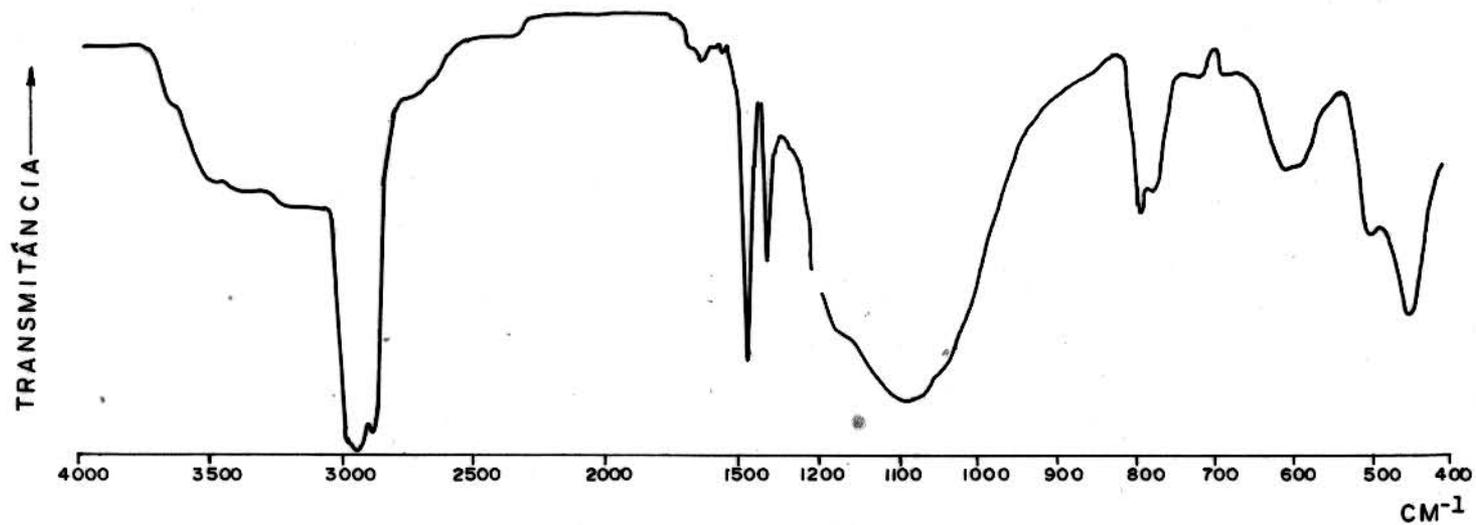


FIG. 23 - Espectro de absorção da mistura crandallita - goyazita (45%) + quartzo (53%) na região do infravermelho. Emulsão em Nujol. Registro em espectrofotômetro mod. 337 (P. Elmer). Procedência do mineral: Jandiá (PA).

materiais geológicos;

a) a região de $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ revela situação previsível no que diz respeito à natureza do grupo hidroxila nas diversas espécies examinadas; assim, as modificações que ocorrem na larga e intensa banda, que se estende nesse intervalo, quando se com para todos os espectros examinados, são resultantes de altera_{ções} estruturais relacionadas com a ligação O-H, especialmente no que diz respeito ao aparecimento de ligações por pontes de hidrogênio (Fripiat, 1960; Johan, 1976, entre outros); deste modo, a multiplicidade de desdobramentos parece estar relacionada com a existência de grupos OH ligados diferentemente e em posições distintas (vide, por exemplo, Fripiat, 1960 e Van der Marel e Zwiers, 1959);

b) a interpretação dos espectros infravermelhos não só permitiu identificar o tipo de íon fosfato presente nas amostras e xaminadas, como também evidenciou seu comportamento na estrutura cristalina dos minerais em estudo, isto é, revelou rebaixamento de simetria (Nakamoto, 1970; Farmer, 1974) no estudo aqui descrito identificou-se a esperada espécie PO_4 , de típica simetria tetraédrica, rebaixada, porém, em virtude de efeitos de estabilização da estrutura cristalina (Nyquist e Kagel, 1971; Farmer, 1974) na formação dos diversos fosfatos - augelita, crandallita-goyazita, senegalita, mitridatita, wavellita; referido rebaixamento é revelado pelo aparecimento dos quatro modos de vibração anteriormente mencionados (Nakamoto, 1970);

c) certas irregularidades na estrutura cristalina de minerais podem ser evidenciadas pelo estudo espectroscópico na região do infravermelho, notadamente em baixas frequências (Nyquist e Kagel, 1971; Farmer, 1974); em geral, tal situação se apresenta segundo um alargamento de bandas no espectro (Farmer, 1974); no estudo aqui desenvolvido foi possível caracterizar a boa cristalinidade de certos fosfatos (senegalita e wavellita, por exemplo, aliás coletadas segundo cristais típicos), em contraposição às cristalinidades algo prejudicadas de crandallita-goyazita e augelita, que se apresentam com predominância de grãos microscópicos;

d) considerando que diferentes formas cristalinas de uma

mesma espécie química apresentam diferentes modos de vibração de reticulado (Nyquist e Kagel, 1971; Farmer, 1974), é de se esperar que haja as assinaladas diferenças nos espectros de crandallita-goyazita, augelita, senegalita e mitridatita, cujas estruturas foram esclarecidas, respectivamente, por Blount (1974), Araki et al. (1968); Johan (1976) e Moore e Araki (1977);

e) considerando que as características das bandas relativas às frequências de vibração de estiramento O-H de deformação angular O-H pode permitir identificação de certos oxi-hidróxidos de Al (Frederickson, 1954), referido critério foi utilizado na confirmação da presença de gibbsita e na não detecção de boehmita nas amostras de Pirocaua estudadas neste trabalho.

f) sendo a caulinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, um filossilicato, as bandas intensas relativas à frequência de vibração de estiramento da ligação Si-O aparecem algo deslocadas para regiões mais energéticas (entre 1200 e 950 cm^{-1} , aproximadamente), em comparação com as bandas correspondentes a um nesossilicato (entre 1000 e 800 cm^{-1}) como, por exemplo, a forsterita (Estep, 1973; Gadsden, 1975); esse fato está de acordo com o "grau de polimerização" dos tetraedros SiO_4 , simples na forsterita, porém formando camadas na caulinita (Estep, 1973); para o quartzo, referido deslocamento, em relação ao nesossilicato, será, ainda, mais acentuado do que para o caso do filossilicato, tal critério constitui importante ponto de identificação entre os diversos tipos de silicatos (Estep, 1973; Gadsden, 1975);

g) considerando o fato de que, segundo a composição estrutural em camadas, a caulinita tem estrutura dioctaédrica 1:1, enquanto que a montmorillonita pertence à família dioctaédrica 2:1; é de se esperar modificações nos respectivos espectros de absorção (Stubican e Roy, 1961; Chester e Elderfield, 1973); valeu-se, aqui, de tal situação na inferência sobre a não detecção de montmorillonita nas amostras estudadas, confirmando interpretações de difratometria de raios-X;

h) embora sendo a difratometria de raios-X a principal ferramenta de caracterização de compostos inorgânicos cristalinos, referida técnica se mostra insuficiente na resolução de problemas relacionados com substituições isomorficas ou com trabalho

efetivo em material amorfo; no trabalho aqui empreendido foi possível confirmar resultados de análise química e estudo difratométrico, quando se detectou ocorrência de schorlita-dravita; o isomorfismo, que poderia bloquear a interpretação, foi confirmado mediante o estudo espectroscópico pela radiação infravermelha, revelando a ocorrência de borato; por outro lado, resíduos amorfos oriundos de ataques químicos (fusão alcalina seguida de dissolução em HNO_3 diluído) em amostras ricas em silicatos foram identificados, por espectroscopia no infravermelho, como gel de sílica, permitindo confirmar inferências obtidas por observações mediante tratamento com HF ("fluorização" do silício).

Pelo exposto, pode-se concluir que a técnica aqui abordada permite controle mineralógico das espécies envolvidas, em condições tais que a difração de raios-X não possa fazê-lo, isto é, quando ocorrem substituições isomorfas, existência de material amorfo aos raios-X, presença de grupos OH no reticulado cristalino, etc ...

4.2.3 Análise Térmica Diferencial

Para a obtenção dos termogramas, trabalhou-se inicialmente com 32 amostras, fazendo-se variar as condições experimentais até atingir-se uma situação considerada conveniente (1,0 grau por minuto, diluições a 50 e a 25% com alumina). Registrou-se duplicatas da maioria dos termogramas, e selecionou-se os mais adequados à discussão dos resultados obtidos; nessas condições, garantiu-se a segurança das afirmativas expostas no texto.

Para todas as amostras registrou-se, previamente, seus respectivos difratogramas, e se procedeu análise química dos elementos maiores.

Descreve-se, a seguir, as discussões inerentes a cada termograma, aqui representados por curvas de análise térmica diferencial (ATD), destacando-se a composição mineralógica predominante na amostra.

- 1) Augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$, contendo menos de 5% de crandalita-goyazita Fig. 24 (I)

O termograma apresentado reflete as características da augelita de Pirocaua (MA). De acordo com dados da literatura (Manly, 1950; Flicoteaux, 1980), a augelita apresenta um efeito endotérmico, mal pronunciado, nem sempre registrado, as proximidades de 100-130°C, relativo à expulsão de água adsorvida, e um segundo efeito endotérmico, bem pronunciado, que se estende entre 460 e 700°C (680°C, na augelita de Laws, Califórnia, segundo o estudo de Manly, 1950 e 460°C, na augelita de Thies, Senegal, do estudo de Flicoteaux, 1980), referente à eliminação de grupos OH da estrutura do mineral, confirmando a já esperada inexistência de água de cristalização; também um intenso pico exotérmico aparece às proximidades de 920°C (Flicoteaux, 1980) a 970°C (Manly, 1950).

Na figura aqui apresentada são evidentes os deslocamentos dos picos, em relação às citações mencionadas; o endotérmico pronunciado aparece às proximidades de 480°C, enquanto o exotérmico atinge 940°C; tal situação está de acordo não só com a natureza da granulometria e condições experimentais, como da cristalinidade do material; em geral, há deslocamento para regiões de temperaturas mais baixas quando se trabalha com minerais mal cristalizados (Wendlandt, 1974; Mackenzie, 1966, 1970).

O estudo de Manly (1950) revela que, aquecendo-se a augelita a 1000°C, forma-se um fosfato de alumínio cujo difratograma de raios-X evidenciou tratar-se de um mineral desconhecido.

No estudo térmico aqui desenvolvido, obteve-se dois produtos, calcinados a diferentes temperaturas. A 500°C ainda é possível identificar linhas de intensidade da augelita no difratograma obtido a partir do produto já resfriado. Porém a 1000°C já não aparecem as linhas características da augelita, identificando-se no difratograma registrado, após resfriamento do material calcinado, $AlPO_4$ com estrutura de tridimita, com valores de d em 4,13 Å (intensidade máxima), 4,35 Å (intensidade relativa em 46%) e 2,53 Å (intensidade relativa em torno de 24%) e, ainda provavelmente, corundum, apresentando valores de d em 2,89 Å (intensidade relativa próxima de 60%, 2,52 Å (com intensidade de máxima), Gruner (1946) não acredita que possa existir estrutura de $AlPO_4$ do tipo tridimita-beta.

De qualquer modo, é óbvio considerar que referido pico exotérmico a 970°C (no estudo de Manly, 1950) ou 940°C neste estudo reflete profunda modificação estrutural no material sob aquecimento, inferindo-se pela conseqüente formação de uma espécie cristalina de AlPO_4 .

A augelita de Pirocaua(MA) apresenta semelhanças algo mais acentuadas com a augelita de Thies (Senegal, África) no que diz respeito às proximidades de temperatura dos principais eventos térmicos (pico endotérmico em torno de 480°C e pico exotérmico a 940°C).

- 2) Crandallita-goyazita, $(\text{Ca},\text{Sr})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, contendo cerca de 5% de mistura de hematita e goethita Fig. 24 (II)

A curva de análise térmica diferencial apresentada diz respeito à crandallita-goyazita de Jandiá(PA), onde não se registrou nenhuma influência da presença de augelita.

Blanchard (1971, 1972) realizou minucioso estudo térmico de uma crandallita-goyazita de Alachua County (Flórida, EE.UU), onde evidenciou eventos endotérmicos algo pronunciados na região de $100-150^{\circ}\text{C}$; um efeito endotérmico bem definido, intensamente pronunciado, às proximidades de 530°C , bem como transformações exotérmicas em 690 , 785 , 930 e $1070-1150^{\circ}\text{C}$.

Já o estudo de Flicoteaux (1980) revelou um certo deslocamento de intenso pico endotérmico para temperaturas mais baixas (510 e 480°C) e certas diferenças de forma nos registros das transformações exotérmicas entre a crandallita de Lam-Lam (Senegal, África) e a crandallita do vale de Senegal.

Por tais razões, a crandallita-goyazita aqui registrada apresenta as características gerais das amostras descritas por Blanchard (1971, 1972) e Flicoteaux (1980), porém com as devidas peculiaridades, embora seu registro de curva de ATD seja muito mais semelhante ao registro da crandallita de Lam-Lam (Flicoteaux, 1980), a crandallita-goyazita de Jandiá apresenta a seu principal efeito endotérmico às proximidades do 530°C e, portanto, mais semelhante à crandallita-goyazita da Flórida (Blanchard, 1971, 1972).

Com base nos estudos de Blanchard (1971, 1972), Cap decomme e Orliac (1968) e observando os registros de Flicoteaux (1980), são as seguintes as causas dos efeitos térmicos aqui registrados para a crandallita-goyazita de Jandiã (PA): a 100-110°C, perda de água adsorvida, parecendo que as pequenas e mal definidas deflexões registradas entre 150-500°C estejam relacionadas com perdas de água (de cristalização, provavelmente); o forte efeito endotérmico às proximidades de 530°C está associado seguramente à perda parcial de água de constituição, mediante liberação de grupos OH, bem como à perda de alguma provável água de cristalização restante; os efeitos exotérmicos registrados no intervalo de 650 a 800°C podem ser atribuídos, ainda, à perda de água de constituição e, certamente, à formação de novas fases cristalinas. Aliás, segundo Blanchard (1972), acima de 845°C ocorre formação de uma variedade cristalina de $AlPO_4$ e, possivelmente, uma cristalização incipiente de apatita, que se viabiliza às proximidades de 920°C; o corundum (variedade cristalina de Al_2O_3) somente cristaliza em torno de 1085°C; também uma variedade de $Ca_3(PO_4)_2$ (a forma beta) é inferida a partir da interpretação dos difratogramas dos resíduos obtidos acima de 1150°C.

No estudo térmico aqui desenvolvido para a amostra em questão tentou-se identificar, mediante técnicas de difração de raios-X pelo método do pó, os produtos resultantes da decomposição térmica da crandallita-goyazita sob certas temperaturas. O difratograma de raios-X para a amostra aquecida a 600°C apresenta características de predominância de material amorfo, porém é possível, ainda, distinguir restos de crandallita-goyazita, bem como formação de novas fases (hidroxi-apatita?); tais fases são melhor desenvolvidas no material aquecido a 750°C, onde o difratograma resultante indica que a maioria das reflexões podem ser consideradas como mistura de hidroxi-apatita e $AlPO_4$ com estrutura de tridimita, pode-se observar, ainda, que nesse diagrama de raios-X aparecem fracas reflexões indicativas da formação de whitlockita, uma variedade (beta) de $Ca_3(PO_4)_2$; tais resultados levam à conclusão de que às proximidades de 750°C ocorrem cristalização da hidroxi-apatita e de $AlPO_4$ com estrutura de tridimita, bem como início de formação de fosfato tricálcico (beta). No material aquecido a 1000°C o diagrama de

raios-X resultante apresenta reflexões bem desenvolvidas do referido fosfato tricálcico, assim como linhas relativas à presença de corundum; aí, as reflexões devidas a AlPO_4 -tridimita apresentam-se enfraquecidas e as relativas à hidroxi-apatita desaparecem, indicando que a 1000°C o diagrama de raios-X revela presença de whitlockita, corundum e AlPO_4 -cristobalita. Considerando que Beck (1949) relata que a transformação de AlPO_4 amorfo para AlPO_4 -tridimita ocorre em torno de 850 - 1000°C e a transformação de AlPO_4 -tridimita para a forma AlPO_4 -cristobalita ocorre em $1025 \pm 50^\circ\text{C}$, tais resultados conduzem à crença de que o AlPO_4 formado após aquecimento da crandallita-goyazita a 750°C apresenta uma estrutura do tipo tridimita, enquanto que a 1000°C a forma predominante é a da estrutura tipo cristobalita.

3) Senegalita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Fig. 24 (III)

A curva de análise térmica diferencial apresentada refere-se à senegalita de Pirocaua(MA).

Um estudo sobre as características térmicas da senegalita, mediante técnicas de ATD, foi desenvolvido por Johan (1976) numa amostra de senegalita oriunda dos depósitos de Kurudiako (Senegal, África). Nesse trabalho, o autor observou transformações endotérmicas (muito pouco perceptíveis no registro gráfico) às proximidades de 120 e 250°C , dois efeitos endotérmicos a 370°C (bastante perceptíveis no registro) e a 440°C (pico endotérmico máximo registrado, bastante pronunciado). Também um acompanhamento de análise termogravimétrica foi executado, constatando o autor perdas de peso em todas as transformações endotérmicas registradas na curva de ATD. Johan (1976) resalta, ainda, que na curva de ATD de seu estudo não se registrou a esperada transformação exotérmica, indicativa da cristalização de AlPO_4 , efeito esse observado na augelita de Laws (Califórnia), estudada por Manly (1950), às proximidades de 970°C , e registrado neste trabalho experimental vide Fig. 24 (I) em torno de 940°C .

Com base nas interpretações de Manly (1950) e Johan (1976) é possível inferir que as deflexões registradas na curva de ATD para a senegalita de Pirocaua(MA) dizem respeito à eliminação de água adsorvida (às proximidades de 100 - 105°C); de per

das sucessivas de água de cristalização (entre 150 e 400°C); de liberação de água de constituição, representada pela perda de grupos OH (intenso efeito endotérmico desdobrado em dois picos, a 458 e 470°C); e de profunda modificação estrutural, evidenciada pelo pronunciado evento exotérmico às proximidades de 980°C.

É interessante notar que os desdobramentos observados (a 458 e 470°C) no principal efeito endotérmico, aqui registrados para a senegalita de Pirocaua, sugerem um processo de etapas de perdas de água de constituição.

No estudo térmico aqui desenvolvido para a referida amostra, tentou-se identificar o produto resultante da calcinação a 500 e 1000°C. O difratograma de raio-X para o resíduo de calcinação a 500°C (temperatura acima da transformação endotérmica mais intensa) não apresenta as linhas correspondentes à senegalita, revelando desaparecimento de sua estrutura característica; por outro lado, aparecem certas reflexões que indicam presença de novas fases, que são melhor desenvolvida a 1000°C, cujo resíduo de calcinação apresentou difratograma revelando presença de $AlPO_4$ com estrutura de tridimita, o que se encontra em concordância com as observações de Johan (1976). Espera-se que se forme também alguma variedade cristalina de Al_2O_3 .

4) Mitridatita, $Ca_2Fe_3(PO_4)_3(OH)_4 \cdot 1,55H_2O$ Fig. 24 (IV)

O termograma de ATD da mitridatita de Jandiá (PA) apresentado revela acentuadas características próprias, quando comparadas com os dados fornecidos por Van Wambeke (1971) para amostras de mitridatita de Kebokobe (África) e da península Kertch (Rússia).

Nas mitridatitas africanas aparece um moderado efeito endotérmico com um máximo em 421°C e dois picos exotérmicos bem desenvolvidos às proximidades de 750 e 1095°C (Van Wambeke, 1971). Já nas mitridatitas soviéticas (Chukhrev et al., 1958) o característico pico exotérmico a 75°C é algo diferente, aparecendo em deflexão máximas entre 675 e 705°C.

A partir das interpretações de Manly (1950) para certos fosfatos (onde não se inclui a mitridatita), de Blan

chard (1971, 1972) para a crandallita, de Van Wambeke (1971) para certas mitridatitas, e examinando o registro gráfico de ATD para a mitridatita de Jandiá (PA), é possível inferir sobre eliminação de água adsorvida (a 100-105°C); liberação de água de cristalização em várias etapas, representadas pelas diversas deflexões registradas entre 200 e 450°C; perdas de água de constituição (e, talvez ainda, de restos de água de cristalização), evidenciadas pelo efeito endotérmico desdobrado em dois picos, a 470 e 510°C e, provavelmente ainda, pelos eventos endotérmicos moderados às proximidades de 570 e 610°C. A esperada e intensa transformação exotérmica a 735°C é indicativa de profunda alteração estrutural, com conseqüente destruição final do reticulado cristalino da mitridatita e, obviamente, formação de novas espécies químicas com suas respectivas estruturas cristalinas.

No estudo térmico desenvolvido no presente trabalho, procurou-se identificar os produtos resultantes da calcinação da mitridatita de Jandiá, na tentativa de esclarecer processos químicos e físico-químicos ali envolvidos. A interpretação de difratogramas de raios-X de material calcinado a 500°C apresenta reflexões relativas à mitridatita com breves deslocamentos em relação ao material natural, efeito esse obviamente atribuível à saída de água de constituição de sua estrutura, bem como revela linhas de intensidade devidas à presença de mineral de fosfato de ferro. O material aquecido a 750°C apresenta um diagrama de raios-X onde as reflexões mais fortes correspondem à formação de um esperado fosfato duplo de Fe e Ca, provavelmente a bensita, $(Ca,Fe)_3(PO_4)_2$ (JCPDS, 1974). Tais resultados evidenciam a dificuldade em obter um fosfato de cálcio livre de Fe no reticulado cristalino, mediante aquecimento da mitridatita a temperatura da ordem de 750°C.

5) Schorlita-dravita, $Na(Mg,Fe)_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3Si_6O_{18}$
Fig. 25 (I)

A curva de ATD da schorlita-dravita de Pirocaua (MA) apresentada demonstra características próprias, quando comparada com os registros gráficos de ATD estudados por Kurylenko (1953) para certas variedades de turmalinas. Deste modo, por exemplo, nem sempre o efeito endotérmico registrado às proximidades de

150°C (intenso, para a turmalina negra da Suíça bem como para a turmalina incolor da ilha de Elba), 180°C (intenso, para a turmalina negra do Brasil) ou 320°C (intenso, para a turmalina vermelha dos EE.UU) aparece tão pronunciado ou até mesmo mal definido, como no caso de uma turmalina rica em Mg, oriundo da Tchecoslováquia (Kurylenko, 1953). Por outro lado, o nítido e intenso efeito endotérmico às proximidade de 950°C é bem representativo para a espécie (Todor, 1976), exceto para o caso da já mencionada turmalina rica em Mg, onde referido efeito aparece fraco e desdobrado.

Especificamente para a curva de ATD de dravita estudada por Kurylenko (1953) as semelhanças com a schorlita-dravita de Pirocaua são válidas.

Assim, um breve exame do registro da curva de ATD para a schorlita-dravita de Pirocaua revela deflexões mal definidas, praticamente em toda a extensão do gráfico. Tais deflexões parecem indicar pequenas perdas sucessivas de água de constituição, que vão ocorrendo ao longo do caminho térmico, sem efeitos notáveis, exceto para as regiões acima de 850°C, onde inicia pronunciada deflexão, com um pico endotérmico máximo em 940°C. Este último efeito térmico, tão característico, revela não só profundas modificações estruturais, como prováveis perdas de massa mediante decomposição, e que obviamente seria de se esperar, considerando a composição química da espécie. Tais comentários estão de acordo com as considerações de Todor (1976), que revela, especificamente, remoção de boro no cristal mediante liberação de B_2O_3 .

A interpretação dos difratogramas de raios-X, relativos aos produtos de calcinação da schorlita-dravita de Pirocaua, revelou, para este estudo experimental que um aquecimento a 1000°C (acima, portanto, da única transformação registrada na curva de ATD) conduz à destruição da estrutura da schorlita-dravita, e acusou formação de mullita e hematita (JCPDS, 1974). Tais resultados estão em conformidade com as considerações de que o boro é eliminado do mineral acima de 940°C (Todor, 1976).

6) Caulinita, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, contendo quase 28% de hematita

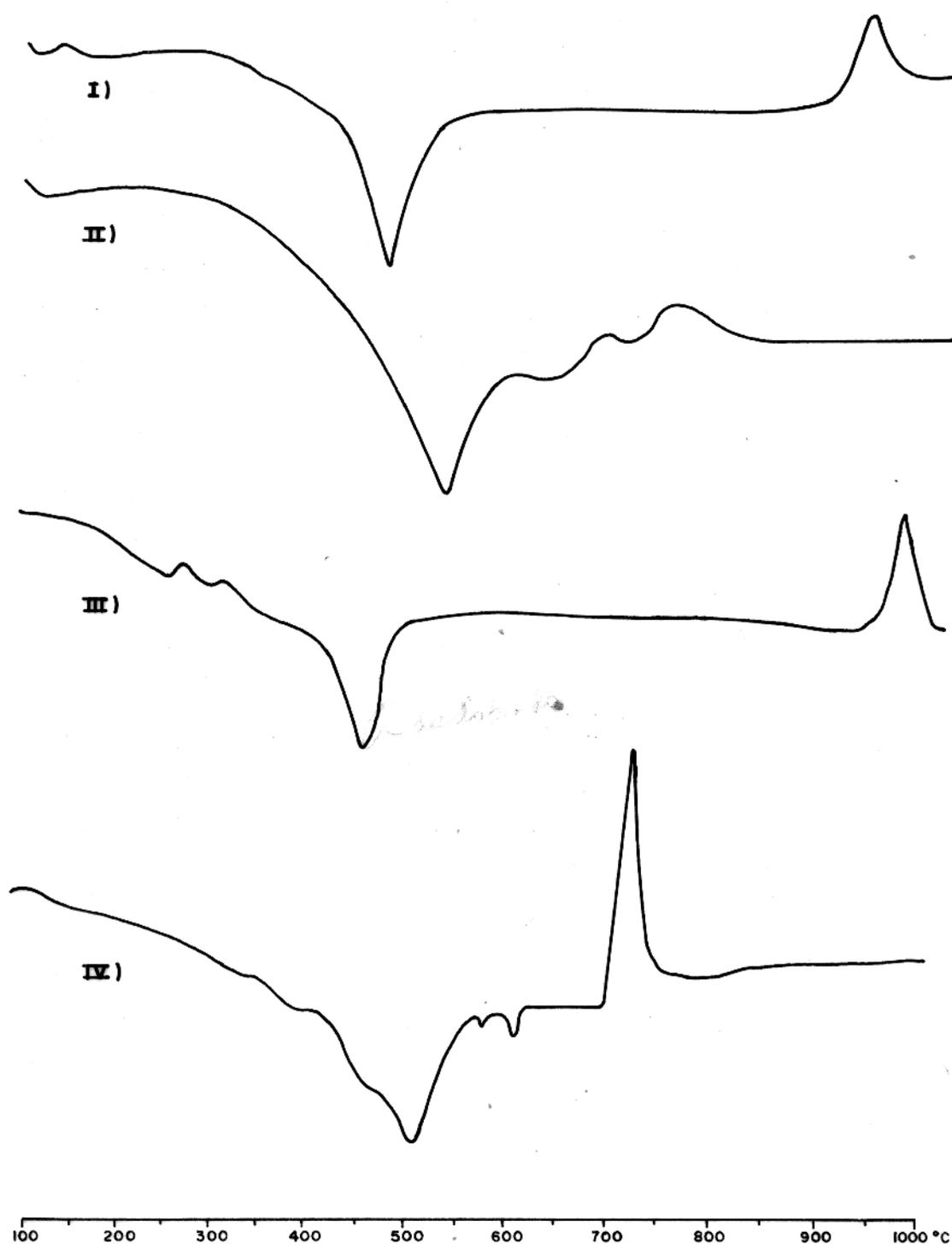


Fig. 24 — Curvas de ATD de hidróxi-fosfatos naturais: I) Augelita praticamente pura (Pirocaua - MA); II) Crandallita-goyazita contendo cerca de 5% de hematita + goethita (Jandiá - PA); III) senegallita praticamente pura (Pirocaua - MA); IV) Mitridatita praticamente pura (Jandiá - PA).

ta e 4% de gibbsita Fig. 25 (II)

As características térmicas da caulinita são bem conhecidas, e têm sido estudadas por muitos pesquisadores (vide, a propósito, Grim, 1953; Mackenzie, 1966, 1970; Smykatz-Kloss, 1974; Todor, 1976).

De modo algo ideal, o grupo da caulinita pode apresentar dois eventos endotérmicos e um evento exotérmico na extensão de 100 a 1000°C. A transformação endotérmica relativa à remoção de água adsorvida é, em geral, representada por uma fraca deflexão às proximidades de 100°C (exceto para a haloisita, que é bem pronunciada e em temperatura às proximidades de 110°C); um efeito endotérmico bastante intenso aparece entre 450 e 600°C (em geral, bem próximo de 600°C), que se encontra relacionado com a remoção da maior parte de água de constituição; um efeito exotérmico algo intenso aparece às proximidades de 950-1000°C, e que se encontra associado à remoção dos últimos traços de água de constituição, à reorganização estrutural cristalina e, portanto, à formação de novas espécies (Grim, 1953; Mackenzie, 1966, 1970).

Na amostra aqui estudada, coletada em perfil característico de Pirocaua(MA), a caulinita aparece acompanhada de pequena quantidade de gibbsita, cuja presença pode ser assinalada pelo pico endotérmico às proximidades de 320°C. As características térmicas relativas à caulinita estão ali bem representadas, mediante registro das transformações esperadas; o efeito endotérmico às proximidades de 580°C e o pico exotérmico a cerca de 970°C. A associação de caulinita com a gibbsita é bem significativa da ocorrência de material baixítico nesse perfil (Sakamoto e Vargas {1956; Siqueira, 1982).

Considerando a quase inexistência de características térmicas nas curvas de ATD para a hematita (Mackenzie, 1966, 1970) Smykatz-Kloss, 1974) sua influência no gráfico é desprezível.

A calcinação procedida na amostra em estudo revelou ausência de gibbsita no difratograma do material calcinado a 400°C, bem como destruição da caulinita a 600°C, cujo diagra

ma de raios-X não apresentou mais suas linhas características. Somente a hematita permaneceu inalterada, onde seria de se esperar.

- 7) Gibbsita, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ (contendo quase 15% de caulinita, 10% de crandallita-goyazita e 3% de augelita) Fig. 25 (III)

As características térmicas da gibbsita estão bem estabelecidas (Grim, 1953; Nackenzie, 1966, 1970; Smykatz-Kless, 1974; Todor, 1976). Um intenso e bem característico pico endotérmico aparece às proximidades de $320\text{-}350^\circ\text{C}$, revelando aparentemente um efeito único de remoção de água de constituição; todavia, na gibbsita sintética aparecem desdobramentos capazes de sugerir mais especulações a respeito do mecanismo de perdas de grupos OH (Mackenzie, 1966, 1970).

No gráfico apresentado, a curva de ATD para a amostra considerada revela não só a predominância da gibbsita na amostra (observe-se a intensidade do pico às proximidades de 320°C), como também evidencia a presença de caulinita (efeitos endotérmico em torno de 570°C e exotérmico em 970°C) e de crandallita-goyazita (deflexão mal pronunciada, algo moderada e larga, às proximidades de 470°C). Espera-se, ainda, que possa haver alguma pequena contribuição da augelita nos eventos térmicos a 470 e 970°C , todavia, com as devidas ressalvas.

Na tentativa de averiguar possíveis interações na amostra estudada, sob efeito da temperatura, calcinou-se o material a 400 , 500 , 600 e 1000°C . Como seria de se esperar, a 400°C não mais se detecta a gibbsita através de exame de difratograma de raios-X, mas se registra a presença esperada de boehmita, resultante da desidratação parcial da gibbsita (Mackenzie, 1966, 1970; Smykatz-Kloss, 1974). A 500°C já aparece o diásporo resultante da desidratação da boehmita (Mackenzie, 1966, 1970; Smykatz-Kloss, 1974). A 600°C desaparece as reflexões relacionadas com a crandallita-goyazita e a caulinita. O difratograma do resíduo de calcinação a 1000°C revelou mistura de corundum e variedade cristalina de AlPO_4 , sendo difícil concluir sobre estruturas tipos tridimita ou cristobalita.

8) Wardita, $(\text{Na,Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (contendo cerca de 22% de caulinita e quantidades desprezíveis de hematita e goethita) Fig. 26 (I)

A curva de ATD é representativa de uma mistura de wardita e caulinita, coletada em perfil de Pirocaua(MA), depois de ser exaustivamente tratada, manualmente, visando obtenção de grãos de minerais isentos de outras fases mineralógicas.

No estudo de Manly (1950), é possível distinguir uma wardita (de Utah, EE.UU) apresentando um intenso pico endotérmico a 510°C e um moderado efeito exotérmico a $780-800^\circ\text{C}$.

No estudo de Flicoteaux (1980), envolvendo millisita, um hidróxi-fosfato de composição $(\text{Na,K})\text{CaAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ algo semelhante à wardita, distingue-se que o efeito endotérmico é deslocado para 370°C e que a transformação exotérmica também sofre deslocamento para temperaturas mais baixas, em torno de $670-690^\circ\text{C}$, sendo seu registro aí bastante nítido.

No termograma de ATD aqui descrito a pequena deflexão a $100-105^\circ\text{C}$ reflete eliminação de água adsorvida; o intenso efeito endotérmico desdobrado em dois picos (a 420 e 460°C) está nitidamente associado à predominância de wardita na amostra, e representa a remoção de água de constituição (mediante liberação de grupos OH) e, talvez, algum resto de água de cristalização; o evento endotérmico registrado às proximidades de 570°C diz respeito à caulinita, e também está associado à desidroxilação. Quanto ao esperado efeito exotérmico às proximidades de $780-800^\circ\text{C}$ (segundo estudo de Manly, 1950) ou $670-690^\circ\text{C}$ (segundo o nítido registro de Flicoteaux, 1980), a curva aqui registrada apresenta deflexão algo alargada em torno de $690-710^\circ\text{C}$. Referido efeito exotérmico está diretamente associado a modificações estruturais da wardita, como seria de se esperar; segundo Manly (1950) formar-se-ia uma variedade de AlPO_4 com estrutura do tipo cristobalita.

No estudo térmico aqui desenvolvido para referida amostra, a interpretação dos difratogramas de raios-X nos produtos de calcinação revelam que a 500°C não se registram mais reflexões correspondentes à wardita, bem como diminuição nas in

tensidades das linhas de caulinita e surgimento de novas fases; as novas fases são melhor desenvolvidas no material aquecido a 750°C , onde aparecem AlPO_4 com provável estrutura de tridimita, hematita, quartzo, corundum, etc... e, ainda, algumas reflexões interpretadas como provavelmente devidas à formação de um fosfato duplo de Na e Ca; a 1000°C o difratograma apresenta as linhas relativas ao corundum totalmente desenvolvidas, as reflexões correspondentes ao fosfato duplo bem pronunciadas e AlPO_4 com estrutura de cristobalita. Tais resultados estão de acordo com o fato de que AlPO_4 -tridimita passe a AlPO_4 -cristobalita, sob ação do calor (Beck, 1949).

9) Mistura de augelita (quase 40%), goethita (cerca de 31%), crandallita-goyazita (em torno de 21%) e anatásio (cerca de 6%) Fig. 26 (II)

A curva de ATD apresentada diz respeito a uma mistura natural coletada em perfil de Pirocaua(MA), eliminando-se manualmente certas fases, de forma a se obter uma amostra aparentemente homogênea.

Com base na literatura existente (Mackenzie, 1966, 1970; Blanchard, 1971, 1972) e nas considerações já expostas, é possível facilmente identificar a presença de goetita mediante observações no efeito endotérmico registrado em $320-330^{\circ}\text{C}$, a que revela características de baixa cristalinidade do mineral aí detectado (Mackenzie, 1966; 1970); a predominância de augelita, revela pelo aparecimento do pico endotérmico em 470°C e do efeito exotérmico em 940°C . A identificação da crandallita-goyazita torna-se algo prejudicada face às semelhanças térmicas com a augelita na região do evento endotérmico às proximidades de $450-500^{\circ}\text{C}$; quanto as outras deflexões já comentadas para a curva de ATD da crandallita (vide comentários relativos à Fig. 24 (II) tornam-se inadequadas à confirmação da presença desse mineral, em virtude de não terem sido registradas no termograma apresentado; é evidente que um aumento de proporção da mistura natural sobre o material termicamente inerte conduziria ao registro das supracitadas deflexões e, conseqüentemente, à identificação da crandallita-goyazita.

Considerando os resultados já obtidos para o estudo

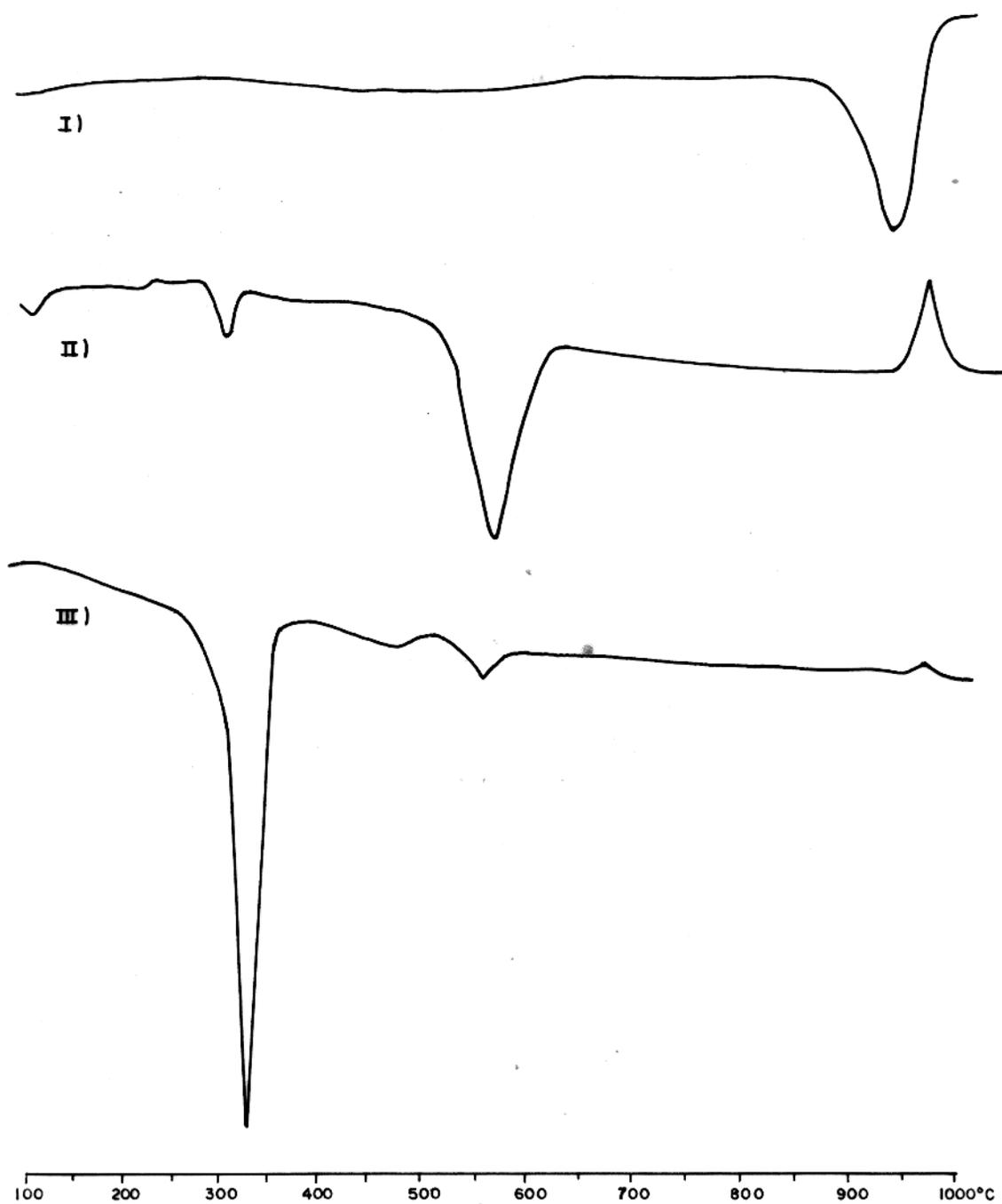


Fig.25 — Curvas de ATD de minerais associados a hidroxi-fosfatos naturais: (I) Schorlita-dravita praticamente pura (Pirocaua - MA); (II) Caulinita contendo 20% de hematita e 4% de gibbsita (Pirocaua - MA); (III) Bauxita (principalmente gibbsita) contendo 15% de caulinita e 13% de mistura crandallita-goyazita + augelita (Pirocaua - MA).

térmico que vinha se processando, tornando-o repetitivo, apenas levou-se em conta, a partir desta amostra, as descrições relativas ao estudo das curvas de ATD.

- 10) Mistura de crandallita-goyazita (cerca de 52%, gibbsita (quase 40%) e diásporo (em torno de 4,5%) Fig. 26 (III)

O termograma de ATD apresentado refere-se a uma mistura natural coletada em perfil característico de Pirocaua (MA). Procurou-se eliminar manualmente possíveis fases, de modo a se obter um conjunto aparentemente homogêneo.

A pequena deflexão em 100-105°C está relacionada à água adsorvida; o intenso e agudo efeito endotérmico às proximidades de 320°C é indicativo da presença da gibbsita e diz respeito à desidroxilação; dois eventos endotérmicos aparecem no intervalo de 500 a 600°C, e são reveladores da presença de crandallita-goyazita (a 540°C) e do diásporo (a 580°C), também confirma a presença de crandallita-goyazita o efeito exotérmico registrado às proximidades de 880°C.

- 11) Mistura de crandallita-goyazita (quase 50%), variscita-estregita (cerca de 28%) quartzo (14%) e mitridaita (cerca de 9%) Fig. 26 (IV)

A curva de ATD apresentada é referente a uma mistura natural coletada em amostra pontual no horizonte fosfático de Jandiá (PA). Procurou-se eliminar manualmente possíveis fases, de modo a se obter um conjunto aparentemente homogêneo.

Pela primeira vez aparece neste estudo a variscita-estregita, com seu efeito endotérmico característico registrado a baixas temperaturas (de 150 a 200°C); o desdobramento do evento em dois picos (a 160°C e a 190°C) revela diferentes etapas de remoção de água de constituição; uma, relativa a variscita e outra, referente a estregita. É interessante destacar que a baixa cristalinidade do mineral provocou o deslocamento do evento endotérmico para temperaturas mais baixas do que a esperada (seria em torno de 260°C, segundo estudo de Manly, 1950)

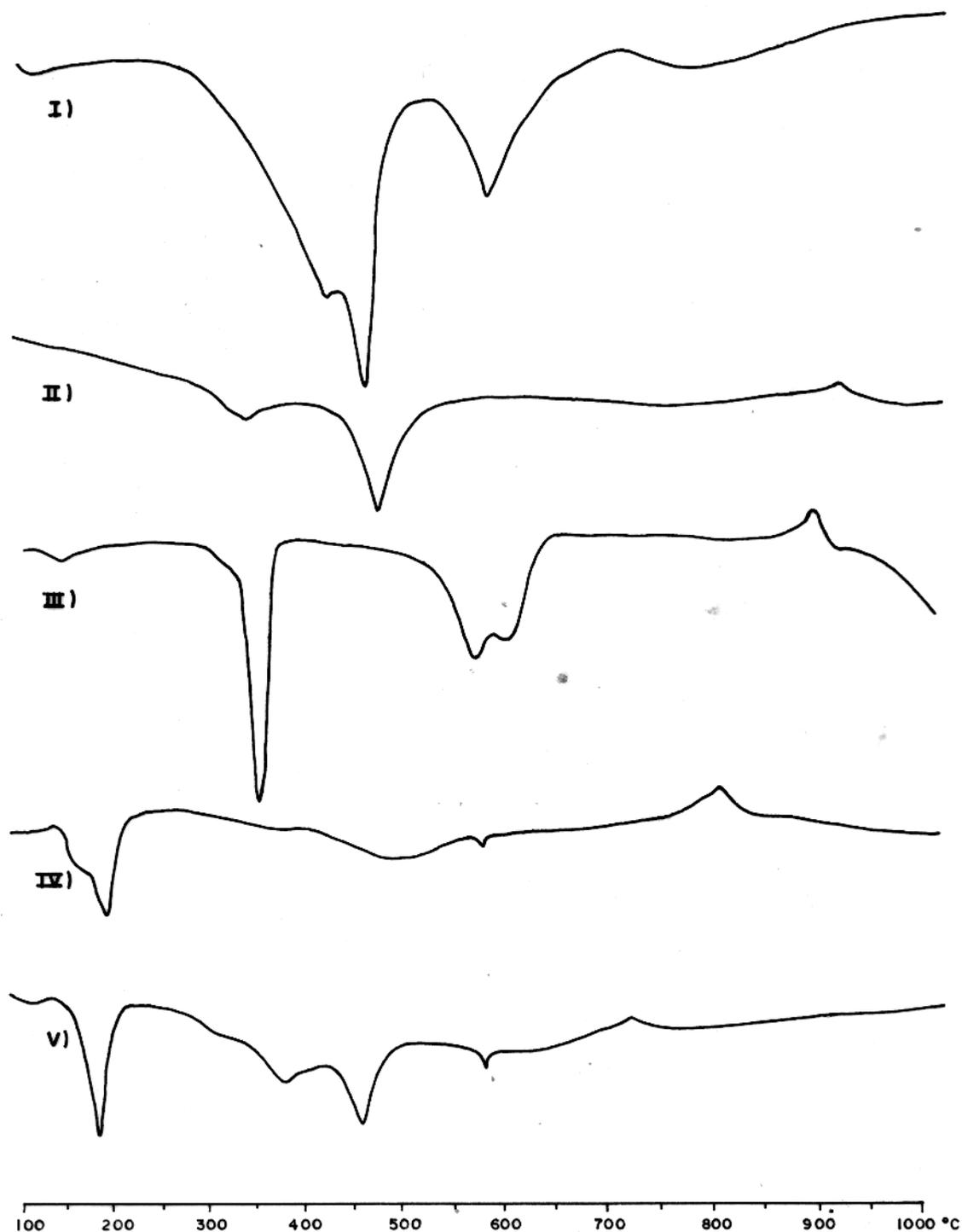


Fig. 26 - Curvas de ATD de hidróxi-fosfatos naturais e minerais associados: I) Wardita contendo 22% de caulinita (Pirocaua - MA); II) Mistura natural de augelita, goethita (31%) e crandallita-goyazita (21%), (Pirocaua-MA); III) Crandallita-goyazita contendo 40% de gibbsita e 4,5 de diasporo (Pirocaua-MA); IV) Mistura natural de crandallita-goyazita (50%), variscita-estregita (28%), quartzo (14%) e mitridatita (9%), (Jandiá-PA); V) Mistura natural de Wardita (57%) estregita (14%), quartzo (22%), Hematita + goethita (6%), (Jandiá-PA).

para uma variscita cristalina ocorrente em mistura de calcário e "chert", oriunda de Fairfield, Utah, EE.UU).

Aparentemente inexplicável é a baixa e alargada flexão, relativa aos efeitos endotérmicos da crandallita-goyazita e da mitridatita, e que se encontra registrada em 480-510°C, quando se esperaria (como nos casos precedentes) um registro algo mais pronunciado, levando em conta a proporção total desses minerais na amostra submetida à análise térmica.

A presença do quartzo é facilmente observada através do efeito endotérmico característico da inversão desse mineral, aqui registrado em 575°C.

O efeito exotérmico, registrado a 800°C representa ação resultante da mistura de crandallita-goyazita (cujo evento exotérmico aparece em 780°C) com a mitridatita (cujo efeito exotérmico pronunciado aparece próximo de 750°C). Trata-se efetivamente de reorganização estrutural mediante formação de novas espécies cristalinas (Manly, 1950; Blanchard, 1971, 1972; Van Wambecke, 1971).

- 12) Mistura de Wardita (quase 57%), estrengita (cerca de 14%), quartzo (22%) e hematita em mistura com goethita (quase 6%) Fig. 26 (V)

A curva da ATD apresentada diz respeito a uma mistura natural coletada em perfil característico no morro Jandiá (PA). Procedeu-se o tanto quanto possível a eliminação de certas fases, de modo a se obter um conjunto aparentemente homogêneo.

Um breve exame do termograma permite identificar a estrengita (com seu efeito endotérmico apresentando um máximo em 185°C); a goethita (segundo uma pequena deflexão endotérmica a cerca de 380°C); a wardita (com seu efeito endotérmico característico em torno de 460°C e sua transformação exotérmica algo deslocada, alargada, e às proximidades de 700°C); e o quartzo, com o registro de sua inversão térmica em 575°C.

O exame conjunto do trabalho aqui desenvolvido, visando a caracterização térmica do material geológico coletado em Pirocaua(MA) e Jandiá(PA), permite o estabelecimento de algumas

considerações finais:

1) quimicamente, o quadro de evidências e/ou inferências o riundo do estudo térmico assim se apresenta, em linha gerais,

- a) $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ $\xrightarrow{\text{em torno de } 1000^\circ\text{C}}$ $\text{AlPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{produto voláteis}(\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5)$
augelita
- b) $\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{em torno de } 1000^\circ\text{C}}$ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{AlPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{produto voláteis}(\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5)$
crandallita
- c) $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{em torno de } 1000^\circ\text{C}}$ $\text{AlPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{produto voláteis}(\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5)$
senegalita
- d) $\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{em torno de } 1000^\circ\text{C}}$ $\text{Ca}_3\text{Fe}_{4,5}\text{O}_3(\text{PO}_4)_{4,5} + \text{produto voláteis}(\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5)$
mitridatita
- e) $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{acima de } 200^\circ\text{C}}$ $\text{AlPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
variscita
- $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{acima de } 200^\circ\text{C}}$ $\text{FePO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
estregita
- f) $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\xrightarrow{\text{acima de } 750^\circ\text{C}}$ $\text{Na}_2\text{CaP}_2\text{O}_7? + \text{AlPO}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{produtos voláteis}(\text{H}_2\text{O}, \text{P}_2\text{O}_5)$
wardita
- g) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ $\xrightarrow{\text{em torno de } 1000^\circ\text{C}}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{produto voláteis}(\text{H}_2\text{O})$
caulinita
- h) $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\xrightarrow{\text{acima de } 400^\circ\text{C}}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{produtos voláteis}(\text{H}_2\text{O})$
gibbsita
- i) FeOOH $\xrightarrow{\text{acima de } 400^\circ\text{C}}$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{produto voláteis}(\text{H}_2\text{O})$
goethita
- j) $\text{Na}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO}_3)_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ $\xrightarrow{\text{em torno de } 1000^\circ\text{C}}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{produtos voláteis}(\text{H}_2\text{O}, \text{B}_2\text{O}_3)$
shorlita-dravita

2) o estudo térmico aqui desenvolvido permitiu inferir pe la não ocorrência de transformações químicas de adição ou substituição entre as fases minerais em mistura, sob ação do calor, mas

tão somente as decomposições químicas esperadas para cada caso de "per si", originando espécies tais como AlPO_4 , Al_2O_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, apatita, etc...;

3) a julgar pela solubilidade de fosfato de cálcio inorgânico, algo mais apreciável do que as solubilidades de minerais correspondentes, deve-se esperar relativo aumento de solubilidade na mistura calcinada em que esteja presente $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (Meites, 1963);

4) para os casos em que envolvam a decomposição térmica da mitridatita, inferiu-se pela formação de um fosfato duplo de Ca e Fe, estruturalmente mais simples, como, aliás, seria de-se esperar;

5) a crandallita não originou, aparentemente, nenhum fosfato duplo de Ca e Al, mediante calcinação de mineral a diferentes temperaturas, situação essa que está de acordo com os estudos de Blanchard (1971, 1972); tais fatos, quando comparados com os produtos detectados no material calcinado oriundo da mitridatita, onde se inferiu pelo aparecimento de um fosfato duplo de Ca e Fe, levam a especulação de que o Fe esteja cristaloquimicamente ligado ao fosfato na mitridatita de modo algo diferente de que o Al ao fosfato na crandallita; todavia somente um conjunto de informações adicionais, relacionadas com cristaloquímica e termodinâmica, podem confirmar tal especulação;

6) a julgar pelos produtos detectados no material calcinado, a separação de fases na decomposição térmica da crandallita (originando $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, AlPO_4 , Al_2O_3) à algo mais efetiva do que na decomposição da mitridatita (aparecimento de fosfato duplo de Ca e Fe), e que significaria dizer que o aproveitamento de Ca e P pelos solos dependeria das solubilidades dessas espécies calcinadas, bem como da influência do teor de Fe em tais solos, já que AlPO_4 , Al_2O_3 , por exemplo, poderiam ser separados por diferenças de solubilidade;

7) os eventos térmicos relacionados com a remoção da água de constituição na augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$ e na variscita-estreguita, $\text{Al}(\text{Fe})\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, bem demonstram que a energia relacionada com a ligação dessa espécie de água no reticulado é diferente para os

dois casos, revelando tratar-se de ligações de naturezas diferentes;

8) o estudo térmico também permitiu averiguar características de cristalinidade do material submetido a análise (fosfatos, óxidos, hidróxidos, silicatos), revelando pequenas diferenças previstas na literatura (Mackenzie, 1970);

9) a julgar pelas temperaturas dos últimos eventos térmicos, é possível verificar que a caulinita necessita quantidade consideravelmente maior de energia para sua desitratção completa de que a montmorillonita (Grim e Rowland, 1942);

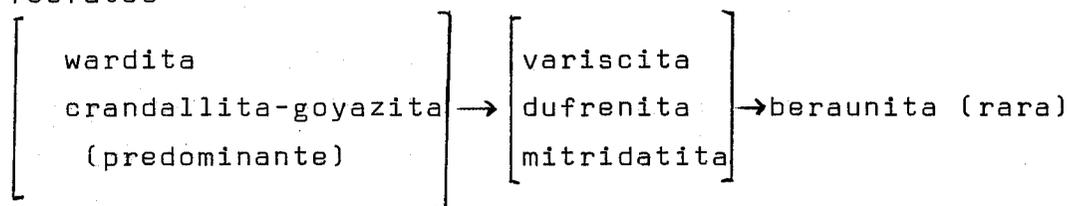
10) finalmente, o estudo térmico também revelou particularidades relativas a substituições isomorfas no reticulado cristalino; assim, enquanto no termograma à Fig. 26 (IV), cuja amostra natural contém cerca de 13% de strengita e pouco mais de 15% de variscita, o principal evento endotérmico (às proximidades de 150-200°C) apresenta-se desdobrado, evidenciando diferentes etapas de perdas de água de constituição (por diferentes componentes), em contraposição ao termograma à Fig. 26 (V), cuja amostra contém apenas strengita (sem variscita) ao lado de outros minerais, onde não se observa referido desdobramento.

4.3 Resumo do Quadro de Alterações Geoquímicas Observadas e/ou inferidas - Jandiá e Pirocaua

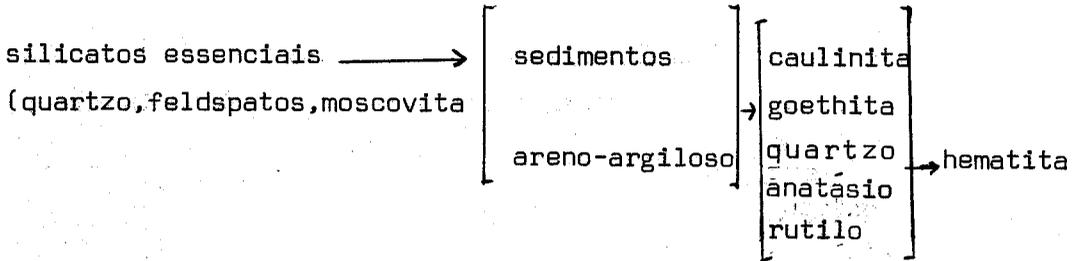
Conforme já se salientou no item 3.1.3, relativo à amostragem, todo o trabalho de amostragem pontual foi acompanhado de amostragem sistemática nos perfis geológicos, realizada por Costa (1980), em Jandiá, e Siqueira (1982) em Pirocaua. Para evitar duplicidade, resume-se, abaixo, o quadro simplificado de alterações geoquímicas observadas e/ou inferidas;

a) em Jandiá (Costa, 1980)

para os fosfatos -

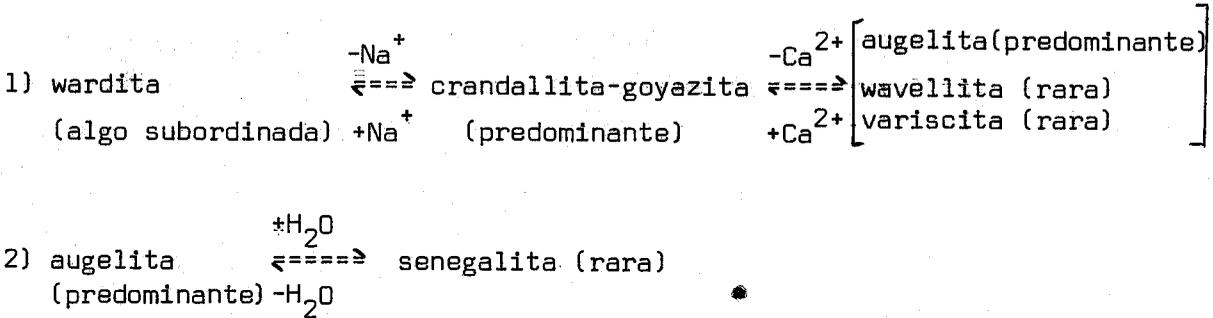


para os silicatos -

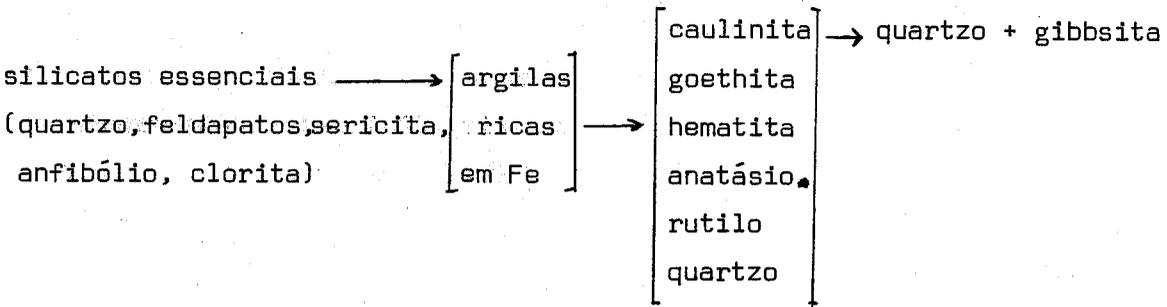


B) em Pirocaua (Siqueira, 1982)

para os fosfatos -



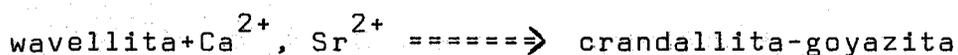
para os silicatos -



neoformação -

- 1) sílica + gibbsita $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ caulinita
- 2) caulinita e/ou gibbsita $+\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$, fosfato (soluções) $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ wardita
- 3) caulinita e/ou gibbsita $+\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$, fosfato (soluções) $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ crandallita - goyazita
- 4) caulinita e/ou gibbsita + fosfato (soluções) $\xrightleftharpoons{\hspace{1cm}}$ $\left[\begin{array}{l} \text{augelita} \\ \text{wavellita} \\ \text{variscita} \\ \text{senegalita} \end{array} \right]$

Lamentavelmente também não se detectou neste trabalho a esperada apatita, seja em Jandiá ou em Pirocaua. Acrescenta-se, ainda, que outras paragêneses podem ser inferidas, mas dependeria de evidências mineralógicas; assim, por exemplo, considerando que a dufrenita apresenta Fe^{2+} no seu reticulado cristalino, seria de se esperar alguma associação com a vivianita, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, fosfato natural de Fe^{2+} estável em meio redutor), cuja ocorrência, aliás, não foi detectada. Além disso, não se pode garantir ocorrências de evoluções inversas, tais como



a exemplo do que ocorreu no Senegal (Flicoteaux et al., 1977), notadamente pelo fato de que a wavellitita, se presente em Jandiá, é de modo tão disperso que não se torna possível o estabelecimento de tal hipótese (em Pirocaua, é dispersa, rara, e se encontra segundo cristais milimétricos, em drusas).

O estudo aqui descrito revela também que no perfil de alteração em Jandiá não é somente a variscita (com algum teor de Fe) que está presente, mas também, de modo algo pronunciado, a própria strengita, $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Tais particularidades podem ser observadas não só nos resultados de análise química (item 4.2.1) como no estudo térmico (item 4.2.3).

É válido destacar a extraordinária estabilidade da variedade de turmalina presente nesses perfis, sugerindo que uma composição média em torno de partes iguais de schurlita e dravita é, termodinamicamente, resistente ao intemperismo químico. Uma averiguação mais detalhada das alterações geoquímicas nos silicatos, todavia, precisa de maiores evidências de campo, de mineralogia, o que se torna difícil de obtenção de tais dados, face os perfis apresentarem-se profundamente alterados. Siqueira (1982) apresenta um conjunto de observações capazes de possibilitar inferências que justificam o quadro já apresentado sobre Pirocaua.

De qualquer modo, a evolução geoquímica dos perfis em Jandiá e Pirocaua foi regulada sobretudo pelas condições físico-químicas do meio (pH, Eh) e, evidentemente, por fatores geológico-ambientais (natureza e permeabilidade da rocha, ocor

rência de lençóis freáticos, drenagem pronunciada, etc...). No entanto, enquanto em Jandiá ocorre formação de fosfato de Fe, em Pirocaua o Fe não se apresenta associado ao fosfato (a não ser, talvez, ocasionais substituições isomorfas sem maior importância), revelando profundas diferenças na paragénese envolvendo Al, Fe e P em ambiente laterítico.

A mineralogia detectada em Pirocaua revela claramente que o Fe se apresenta apenas nos minerais de alteração extraordinariamente estáveis, como a goethita e a hematita. É de se supor que tais espécies não permitiram, mesmo em meio ácido, o estabelecimento de equilíbrios químicos ambientais propícios à posterior deposição de fosfatos de Fe; também é de se supor que não houve condições de manutenção de Fe^{2+} no perfil, o que, naturalmente, alteraria o quadro mineralógico.

No conjunto, observa-se um desenvolvimento do caráter ácido (diminuição de pH) associado a um aumento das condições oxidantes (aumento de Eh) na evolução geoquímica do perfil em Pirocaua. Tais razões foram discutidas por Siqueira (1982), e podem ser exemplificadas pelas séries.

a) diminuição de pH

b) aumento de Eh

Fe^{2+} (solução) \Rightarrow Fe^{3+} (fixado em goethita e hematita)

Em consequência, nas alterações envolvendo os minerais de Pirocaua, é de se esperar que Eh não tenha influência diretamente na precipitação de fosfatos naturais aqui em estudo, pois tais paragéneses são, essencialmente, independente de Eh, ao contrário do aumento de acidez do meio, que favoreceu a predominância de augelita no perfil.

Por sua vez, a mineralogia detectada em Jandiá demonstra que baixos valores de Eh favoreceram a manutenção de algum teor de Fe^{2+} no perfil de alteração, permitindo sua fixação em fosfato (na dufrenita, por exemplo); todavia, tais condições de baixo Eh não foram aparentemente satisfatórias à deposição de vivianita, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, em concentrações tais de modo a permitir sua detecção; facilmente encontrada em Jandiá, a mitridatita, porém, contém, em sua composição apenas Fe^{3+}

ao lado do Ca^{2+} como cátions de fosfato e hidroxila, revelando que para sua formação há necessidade de condições oxidantes, típicas de valores mais elevados de Eh. Tais considerações levam à suposição de que tanto a dufrenita como a mitridatita (aliás, intimamente associadas entre si) resultem de interações físico-químicas entre soluções de Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} e fosfato em matriz de fosfato, provavelmente a crandallita-goyazita, com a qual ambas as espécies se encontram associadas com consequente crescimento de cristais, facilmente identificáveis em Jandiá.

A participação de Fe na formação de minerais de fosfato em Jandiá produziu modificações na sequência de desenvolvimento do caráter ácido no perfil. Assim, de modo sucinto e algo incompleto, infere-se séries de desenvolvimento segundo

wardita \implies crandallita-goyazita

variscita
estregita
mitridatita
dufrenita

goethita \implies hematita

caulinita \implies sílica

AUMENTO DE ACIDEZ \implies

Para um quadro algo mais completo da evolução geoquímica dos perfis de alteração em Jandiá e Pirocaua parece ser necessário acrescentar estudo envolvendo o formalismo geoquímico fundamentado em considerações termodinâmicas, no intuito de avaliar, quantitativamente, a espontaneidade das transformações observadas e/ou inferidas em tais ambientes geológicos.

4.4 Considerações Termodinâmicas

4.4.1 Diagramas de Estabilidade

O comportamento químico de um meio geológico é melhor definido pelo conjunto de transformações físico-químicas que ocorrem entre os minerais constituintes desse meio. A composição química do meio aqui em estudo já é conhecido, bem como

seu conteúdo mineralógico. Cabe, então, o desenvolvimento de utilização de modelos termodinâmicos na tentativa de justificar, teoricamente, inferências evidenciadas por observações diretas no campo e exames de laboratórios.

A estabilidade das espécies químicas tem relação direta com a solubilidade e a reatividade química (Krauskopf, 1967). A exemplo de outros pesquisadores, tentou-se aqui utilizar as relações de produtos de solubilidade em meio aquoso ácido na construção de diagramas de estabilidade. Para tanto, desmembrou-se sistemas constituídos de

caulinita-gibbsita

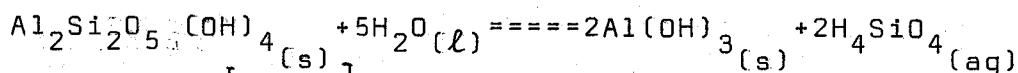
caulinita-crandallita-augelita(wavellita, variscita)

gibbsita-crandallita-augelita(wavellita, variscita)

goethita-estrengita

Os diagramas estão representados nas figuras 27 a 37 e as relações utilizadas encontram-se na tabela 5. Assim, por exemplo.

1) para o sistema caulinita-gibbsita



$$\text{tem-se } 2\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -9,4$$

$$\text{e, portanto, } -\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 4,7$$

2) para o sistema caulinita-augelita

$$-2\log[\text{Al}^{3+}] + 2\log[\text{H}^+]^3 - 2\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 7,63$$

$$2\log[\text{Al}^{3+}] - 2\log[\text{H}^+]^3 + \log[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10,47$$

$$\log[\text{H}_3\text{PO}_4] - 2\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 2,84$$

3) para o sistema caulinita-crandallita

$$-6\log[\text{Al}^{3+}] + 6\log[\text{H}^+]^3 + 6\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] = -22,89$$

$$2\log[\text{Ca}^{2+}] - 2\log[\text{H}^+]^2 + 6\log[\text{Al}^{3+}] - 6\log[\text{H}^+]^3 + 4\log[\text{H}_3\text{PO}_4] = 43,9$$

$$2\log[\text{Ca}^{2+}] - 2\log[\text{H}^+]^2 - 6\log[\text{H}_4\text{SiO}_4] + 4\log[\text{H}_3\text{PO}_4] = 21,01$$

como se considerou $\text{Ca}^{2+} = 10^{-3} \text{M}$

$$\text{e } \text{H}_4\text{SiO}_4 = 10^{-4} \text{M}$$

Resulta

$$\text{pH} + \log \text{H}_3\text{PO}_4 = 0,75$$

E, assim, sucessivamente, para os demais sistemas aqui considerados. Para o diagrama geothita-estrengita utilizou-se as expressões

$$\log \text{Fe}^{3+} + \log \text{HPO}_4^{2-} - \log \text{H}^+ = 15,7 \text{ (Nriagu, 1972)}$$

$$\log \text{Fe}^{3+} + \log \text{H}^+ = 0,59 \text{ (Nahon, 1976)}$$

$$2\log \text{H}^+ + \log \text{HPO}_4^{2-} = 15,11$$

e, portanto,

$$2\text{pH} - \log \text{HPO}_4^{2-} = -15,11$$

Na figura 27 encontram-se os valores numéricos das constantes de equilíbrio para os sistemas caulinita-gibbsita, quartzo- $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ e sílica amorfa- $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$. A partir de tais números é possível deduzir os limites de separação de fases entre as espécies consideradas, em termos de $-\log \text{H}_4\text{SiO}_4$: 4,7 entre caulinita e gibbsita; 4 entre quartzo e $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ e 2,74 entre sílica amorfa e $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$. Em consequência, torna-se óbvio concluir que para os sistemas aqui considerados um incremento na atividade do ácido silícico, proveniente do meio geológico, redundará em formação de caulinita (mediante ação sobre a gibbsita), de quartzo ou de sílica amorfa (em consequência de desidratação). Um breve exame nos diagramas e nas equações evidenciarão tais assertivas. Essas conclusões estão de acordo com as observações de campo, posto que em Pirocaua é notável a remoção de SiO_2

no horizonte fosfático e na crosta ferruginosa, enquanto que em Jandiá a presença influente de quartzo na rocha do embasamento dificultou a remoção mais pronunciada de SiO_2 .

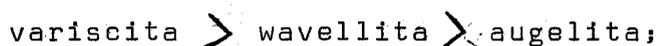
Nas figuras 26 a 36 observa-se que apenas a atividade formal de H_3PO_4 e o pH servem para justificar os limites de estabilidade entre os diversos minerais considerados. De modo semelhante, um aumento de atividade de H_3PO_4 , proveniente do meio geológico, desloca o equilíbrio no sentido da formação de fosfatos, no estrito cumprimento ao princípio de Le Chatelier; nos sistemas que envolvem apenas fosfatos referido aumento deslocará o equilíbrio no sentido de formação do fosfato de caráter mais ácido. Nos casos que envolvem a crandallita e a caulinita considerou-se constantes suas atividades: 10^{-3} e 10^{-4} molar, respectivamente, tais índices parecem corresponder à realidade observada em Pirocaua e Jandiá.

O exame desses diagramas e suas respectivas equações representativas indicam que

1) os parâmetros termodinâmicos relativos aos produtos de solubilidade permitem elucidação bastante proveitosa do mecanismo das alterações geoquímicas ali processadas;

2) a atividade formal de H_3PO_4 e o pH são fatores fundamentais no controle físico-químico na gênese dos minerais aqui estudados;

3) o aumento do caráter ácido entre a variscita, a wavelita e a augelita pode ser avaliado, preliminarmente, segundo a estequiometria formal entre essas espécies; assim, por exemplo, tanto a transformação da variscita em augelita ou wavelita, como a alteração da wavelita em augelita geram H_3PO_4 ao meio; isto permite inferir sobre um aumento de caráter ácido segundo



tais considerações constituem, porém, apenas uma aproximação preliminar, pois a acidez também está relacionada com a solubilidade em meio aquoso e, portanto, depende de fatores termodinâmicos a estruturais.

4) a formação da crandallita, nas condições fixadas nos diagramas está, preferencialmente, associada a valores mais ou menos elevados de pH (quase sempre acima de 6), exceto para os sistemas que envolvem caulinita ou gibbsita e a augelita (valores abaixo de 6) ou para sistemas onde a wavellita esteja presente (índice fixado em 6);

5) a formação de variscita, wavellita e augelita depende, de modo fundamental, da variação de atividade formal de H_3PO_4 : um aumento dessa atividade conduz à deposição desses minerais, segundo a ordem crescente

augelita < wavellita < variscita;

em consequência, dever-se-ia esperar que em ambientes de baixos valores de pH e atividade algo pronunciada de H_3PO_4 haja predominância de variscita e wavellita e, mais dificilmente, formar-se-ia augelita e/ou crandallita.

Por outro lado, considerando a predominância da augelita e da crandallita em Pirocaua e da crandallita em Jandiá (com ausência de augelita nesta última localidade) há que se levar em conta que somente a abordagem termodinâmica (através de estudo do produto de solubilidade) não oferece todos os subsídios necessários às justificativas sobre a abundância e/ou predominância de certos hidroxí-fosfatos sobre outros. Pelo estudo aqui desenvolvido, e considerando o acervo de trabalhos publicados (Costa, 1980; Costa et al., 1980; Costa e Sá, 1980; Siqueira, 1982) é evidente que se deve menosprezar as condições físico-químicas ambientais e a muito provável influência da rocha-mãe.

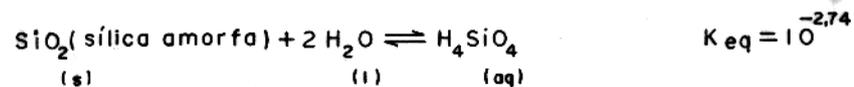
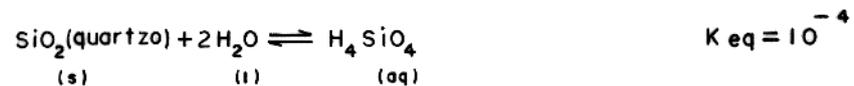
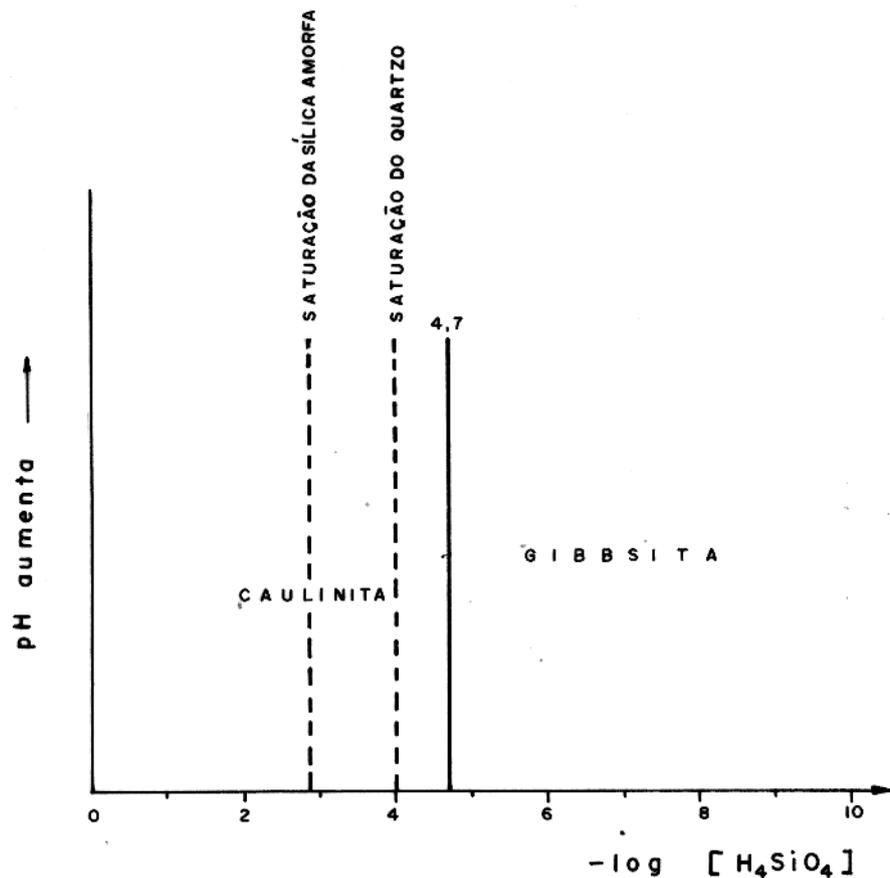
4.4.2 Avaliação Preliminar das Energias Livres de Formação e dos Produtos de Solubilidade para a Senegalita e a Mitridatita.

Embora reconhecidamente úteis, as constantes termodinâmicas são difíceis de serem determinadas experimentalmente com a precisão necessária. Existem muitos dados compilados na literatura científica, envolvendo óxidos, hidróxidos, silicatos, etc.. (vide por exemplo, livros-textos de termodinâmica, o conhecido

TABELA 5. Relações de Produtos de Solubilidade (25°C, 1 atm). Dados de Vieillard, et al, (1979)

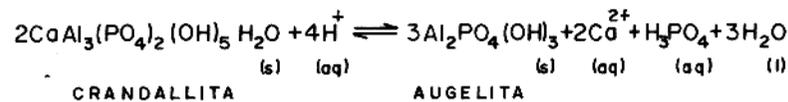
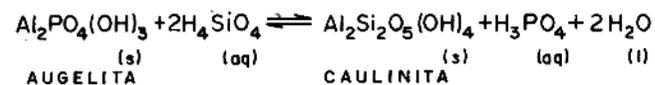
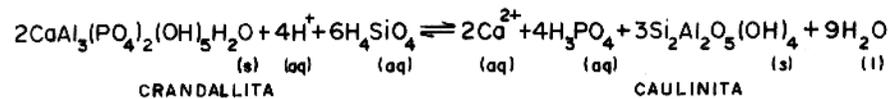
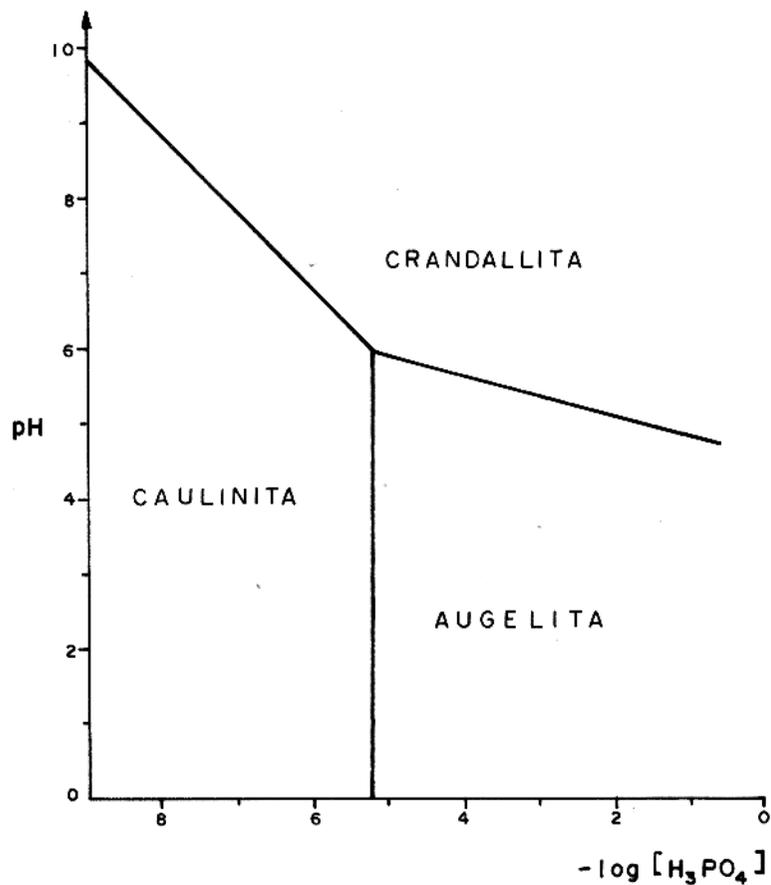
Mineral	Relação
Caulinita	$2\log [Al^{3+}] - 6\log [H^+] + 2\log [H_4SiO_4] - 7,63$
Gibbsita	$\log [Al^{3+}] - 3\log [H^+] = 7,96$
Crandallita	$\log [Ca^{2+}] - 2\log [H^+] + 3\log [Al^{3+}] - 3\log [H^+] + 2\log [H_3PO_4] = 21,95$
Wavellita	$3\log [Al^{3+}] - 9\log [H^+] + 2\log [H_3PO_4] = 12,95$
Augelita	$2\log [Al^{3+}] - 6\log [H^+] + \log [H_3PO_4] = 10,47$
Variscita	$\log [Al^{3+}] - 3\log [H^+] + \log [H_3PO_4] = 2,67$

OBS.: Tomou-se 7,96 para a gibbsita em lugar de 8,24 (conforme Vieillard, 1978, p. 156)



(25°C, 1 atm)

FIG.27 — Diagrama de estabilidade envolvendo caulinita, gibbsita, sílica amorfa e quartzo (modificado a partir de Garrels e Christ, 1965, p.361).

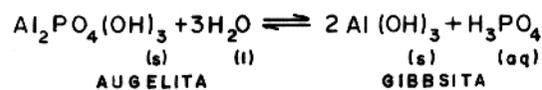
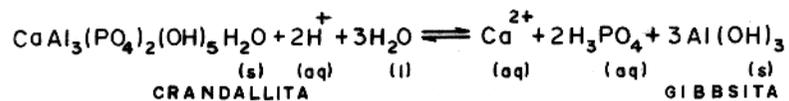
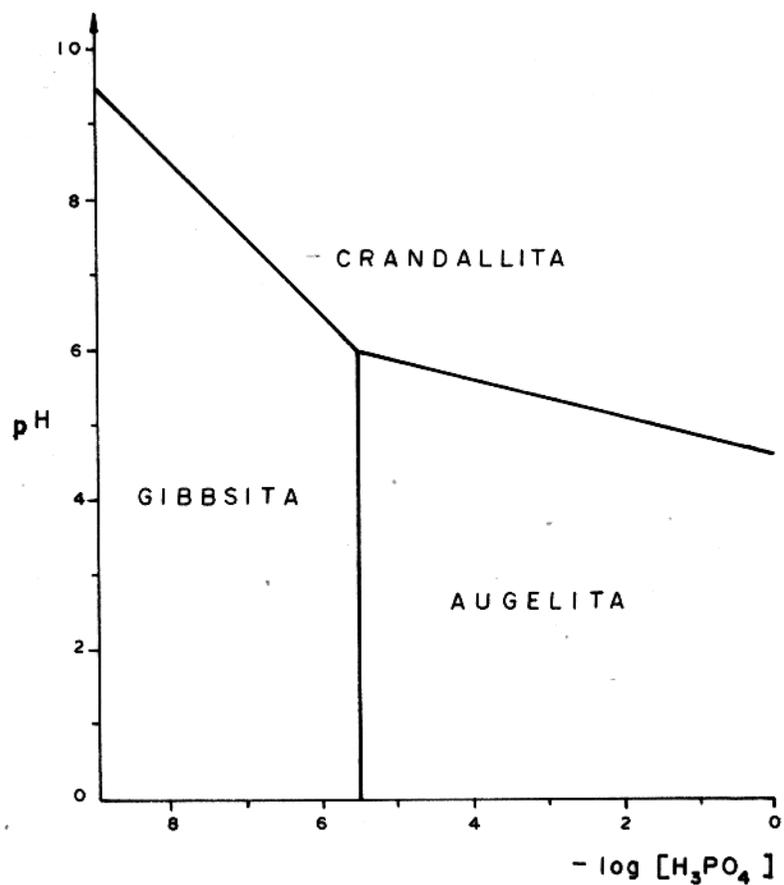


(25°C, 1 atm)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$$

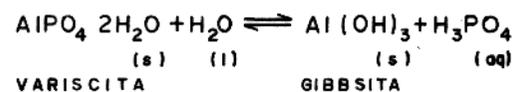
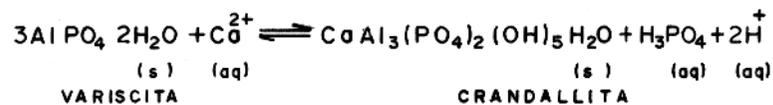
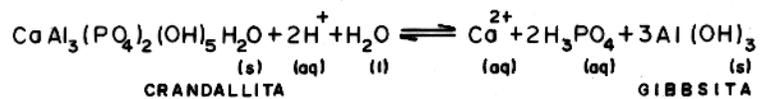
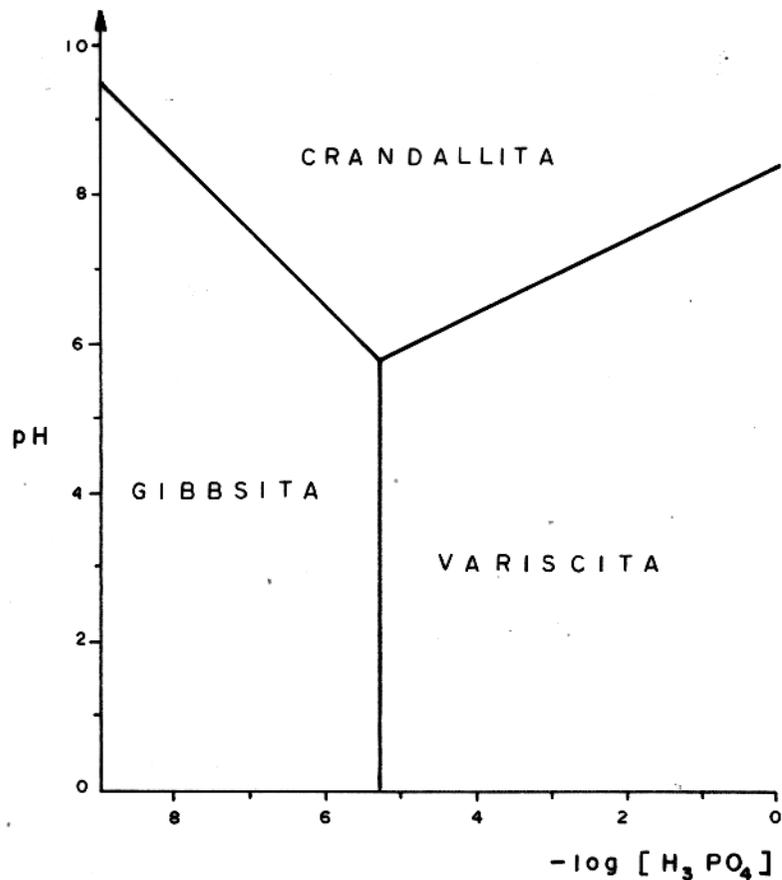
FIG. 28 - Diagrama de estabilidade envolvendo caulinita, crandallita e augelita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

(25°C, atm)

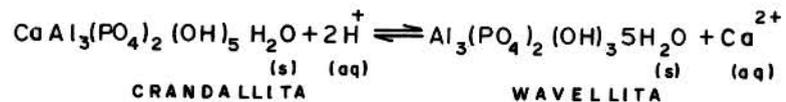
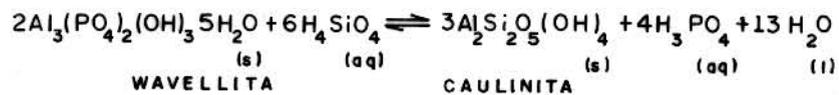
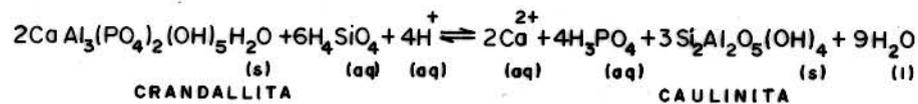
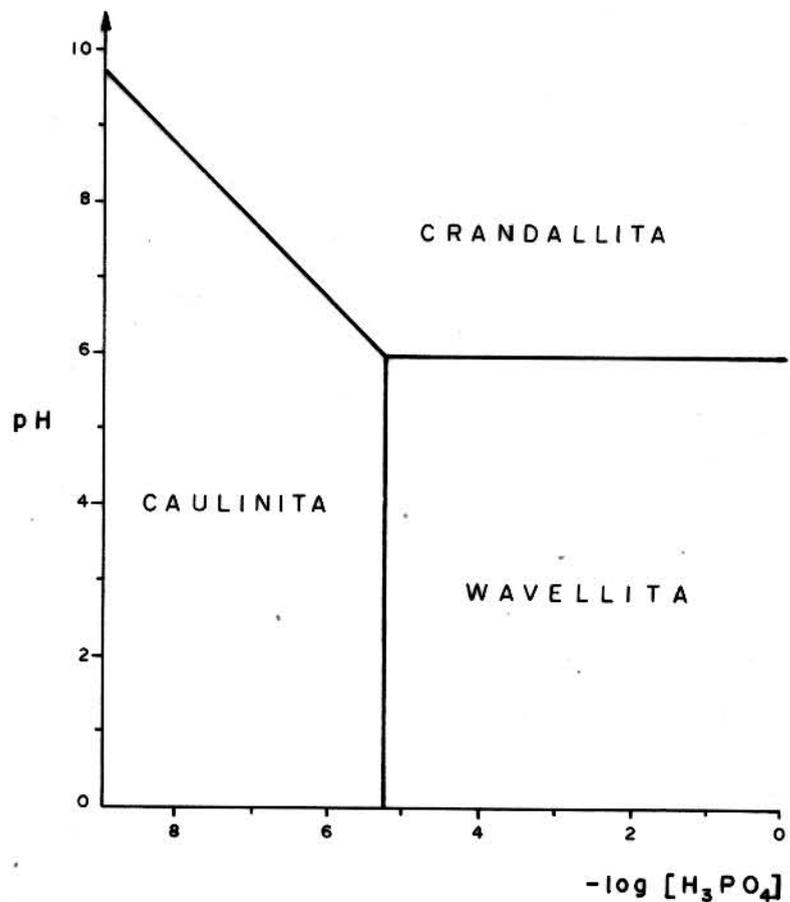
FIG. 29 — Diagrama de estabilidade envolvendo gibbsita, crandallita e augelita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, atm)

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3} M$$

FIG. 31 -Diagrama de estabilidade envolvendo gibbsita, crandallita e variscita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).

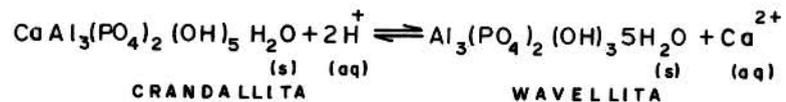
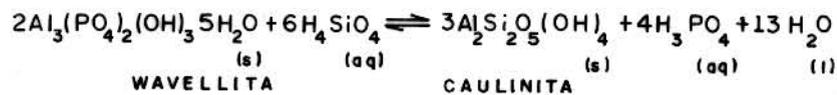
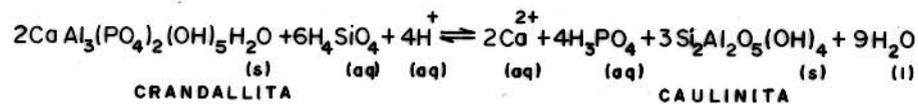
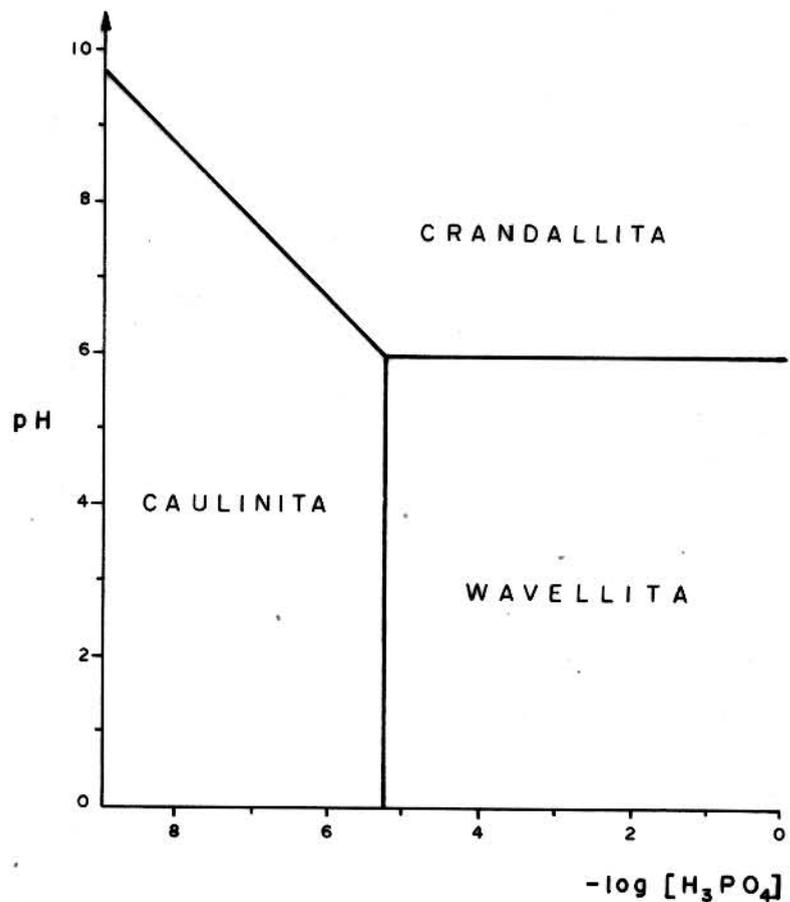


(25°C, 1atm)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$$

FIG. 32 - Diagrama de estabilidade envolvendo caulinita, crandallita e wavellita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).

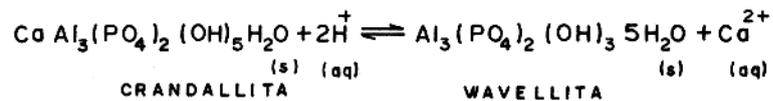
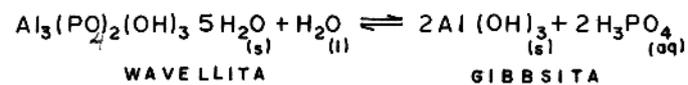
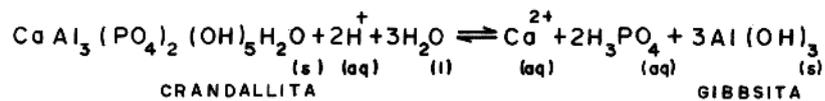
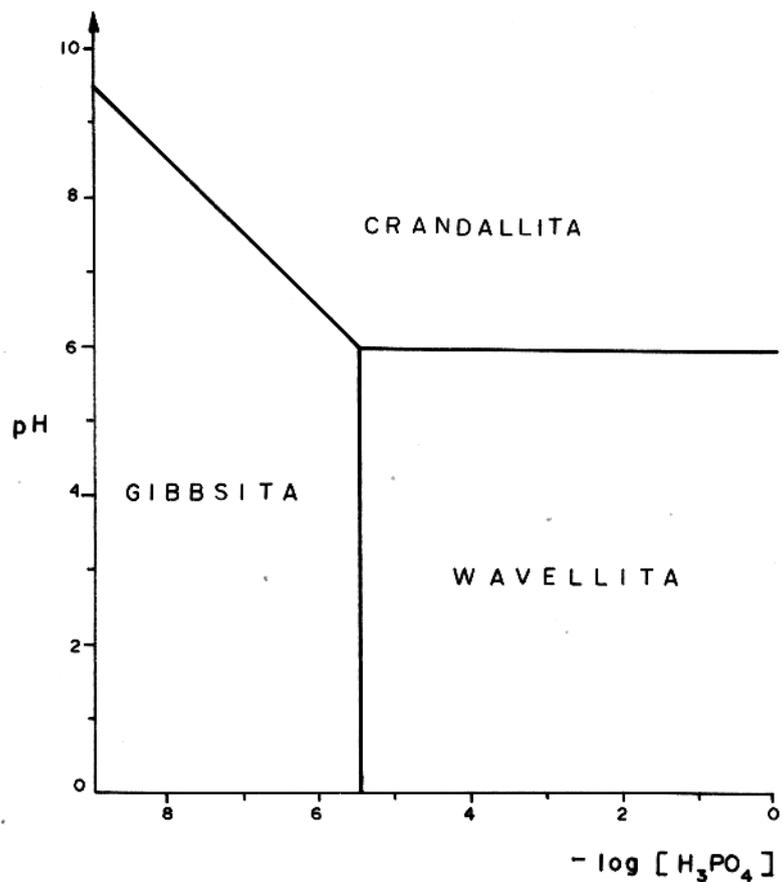


(25°C, 1atm)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-4} \text{ M}$$

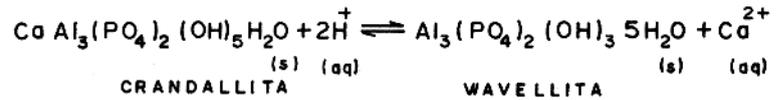
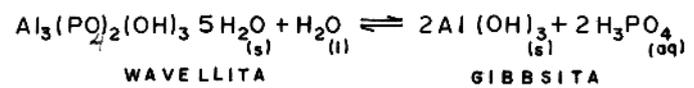
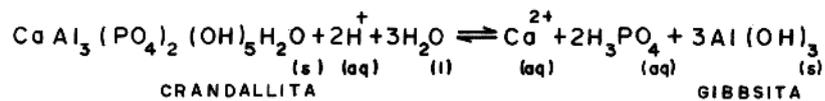
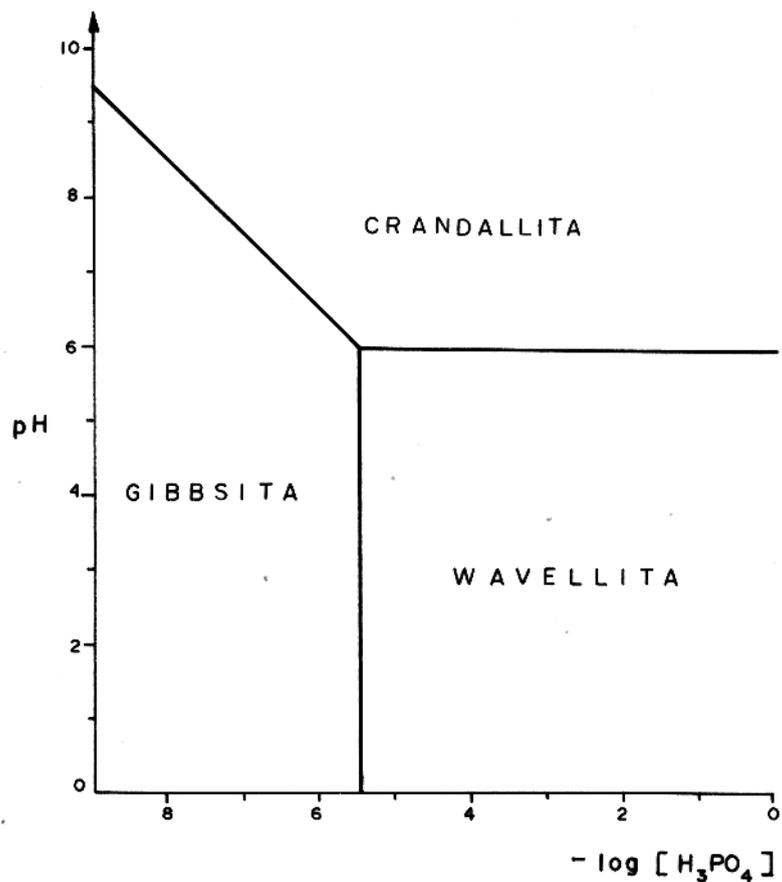
FIG. 32 - Diagrama de estabilidade envolvendo caulinita, crandallita e wavellita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, 1 atm)

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3} M$$

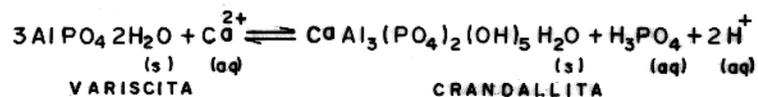
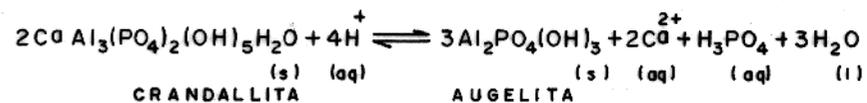
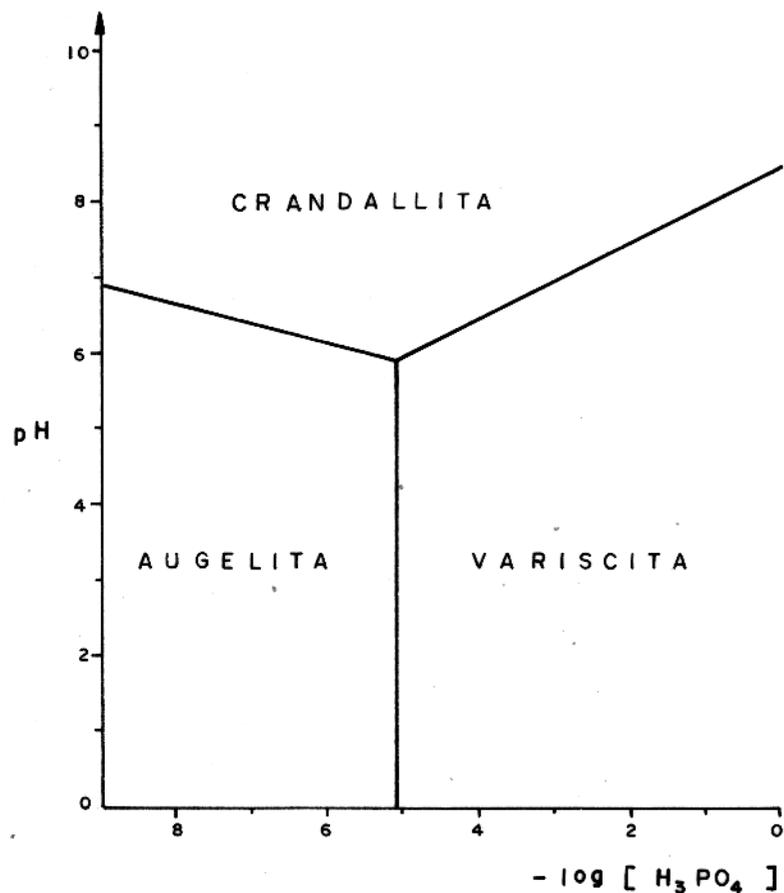
FIG. 33 —Diagrama de estabilidade envolvendo gibbsita, crandallita e wavellita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, 1 atm)

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3} M$$

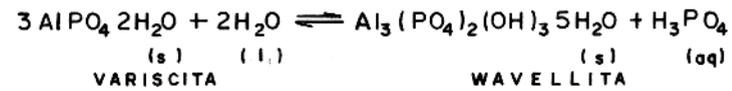
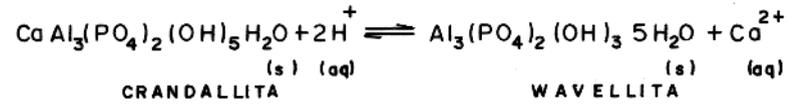
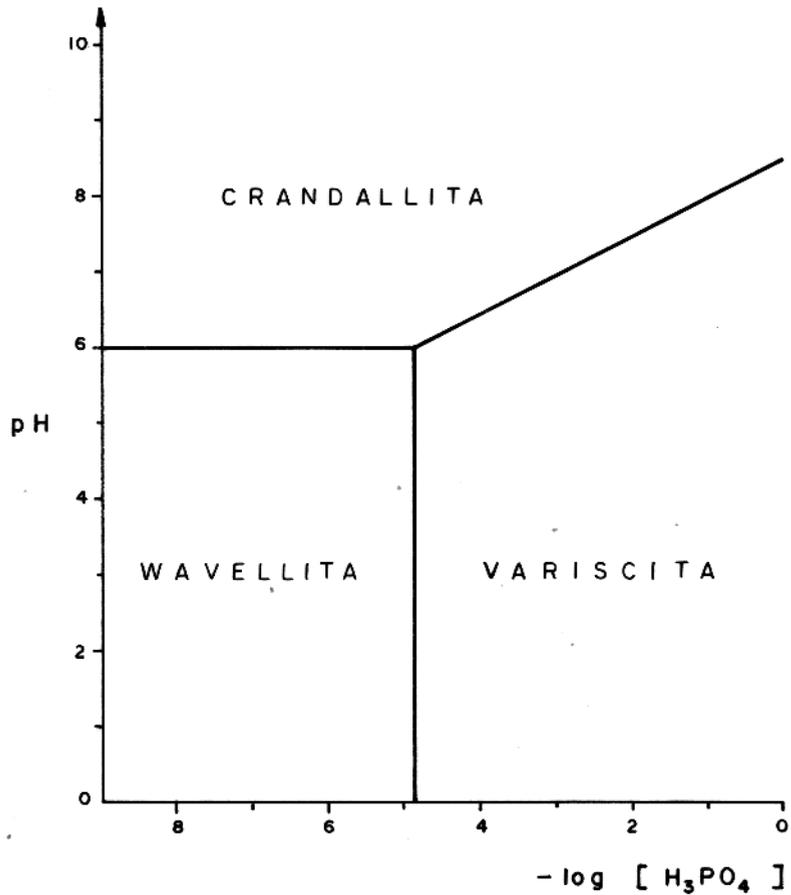
FIG. 33 —Diagrama de estabilidade envolvendo gibbsita, crandallita e wavellita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, 1 atm)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

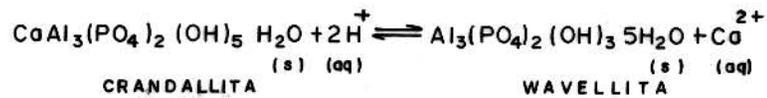
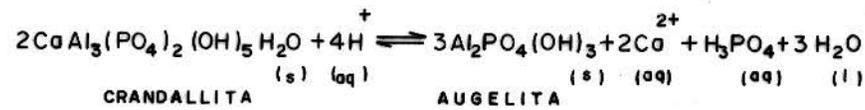
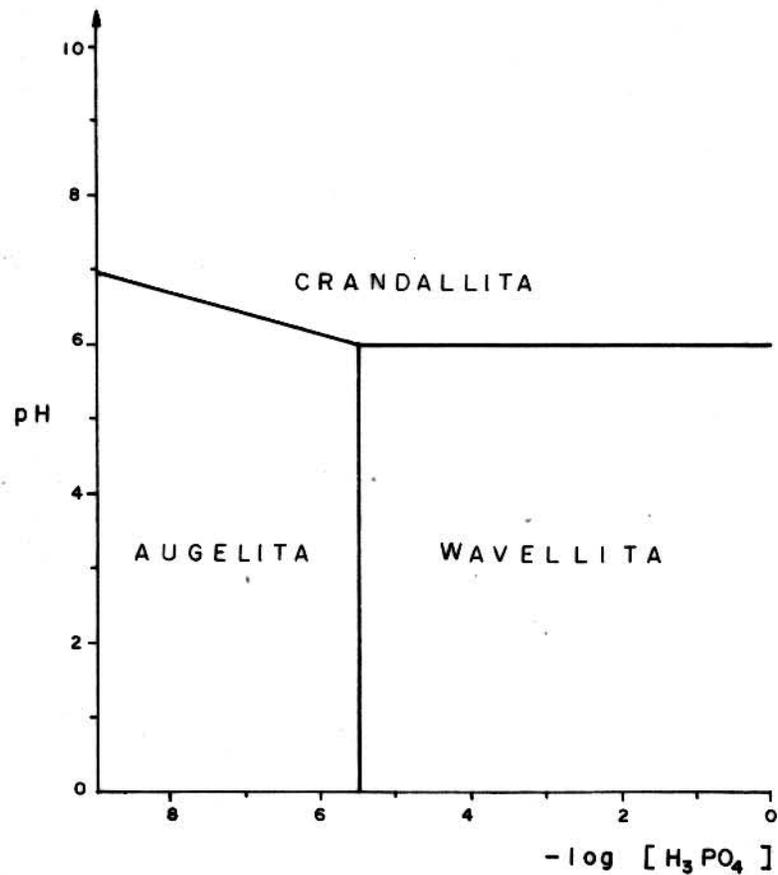
FIG. 34 —Diagrama de estabilidade envolvendo augelita, crandallita e variscita (modificado a partir de vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, 1 atm)

$$[Ca^{2+}] = 10^{-3} M$$

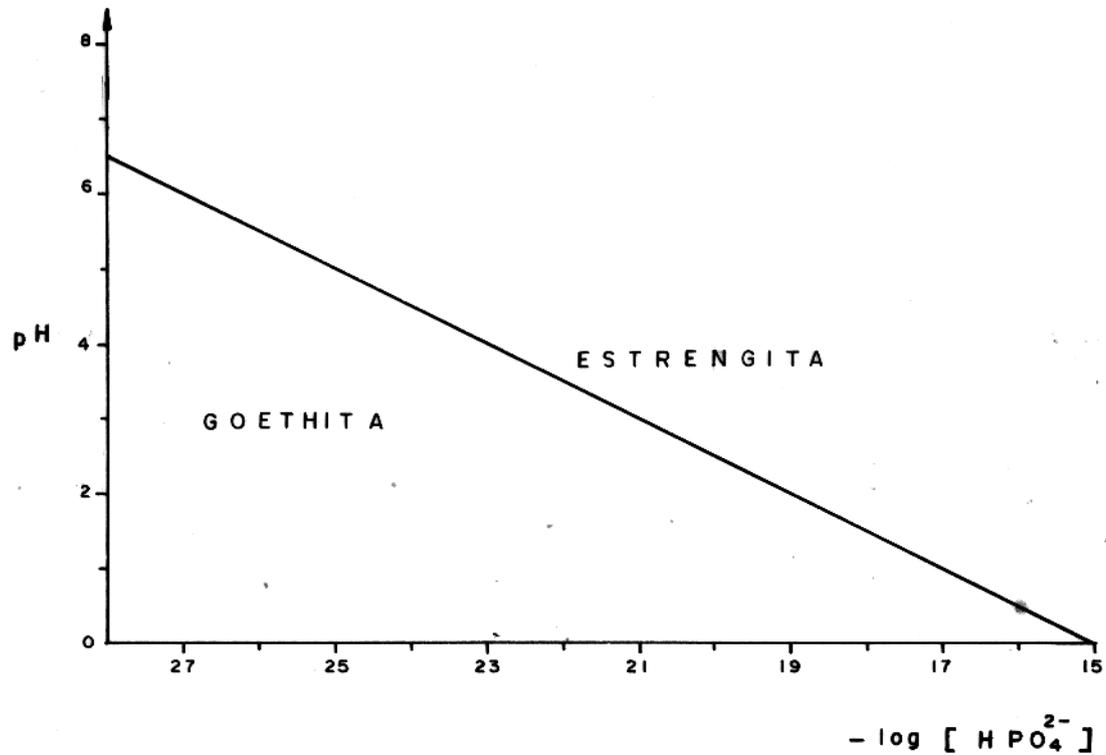
FIG. 35 —Diagramas de estabilidade envolvendo wavellita, crandallita e variscita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, 1atm)

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3} \text{ M}$$

FIG. 36 - Diagrama de estabilidade envolvendo augelita, crandallita e wavellita (modificado a partir de Vieillard, Tardy e Nahon, 1979).



(25°C, 1atm)

FIG. 37 - Diagrama de estabilidade envolvendo goethita e strengita (a partir de dados de Nriagu, 1972).

Handbook of Chemistry and Physics da Chemical Rubber (EE.UU) as circulares e as publicações especiais do National Bureau of Standards, (EE.UU, etc...).

Tentativas da avaliação da energia livre da formação de hidróxi-fosfatos associados a argilominerais foram desenvolvidas por Nriagu (1976) e Vieillard (1978), recorrendo a coeficientes de ajustamento, visando refinar, quantitativamente, os resultados obtidos.

Recorrendo a uma metodologia simplificada, admitindo os naturais erros de aproximação, sugere-se, aqui um procedimento teórico, visando avaliar, preliminarmente, a energia livre de Gibbs de formação da senegalita e da mitridatita, considerando não se ter encontrado tais dados na literatura consultada. Para tanto, utilizou-se as contantes compiladas na bibliografia científica, e apresentadas na tabela 6.

De acordo com a estequiometria formal, tem-se,

1) para a senegalita

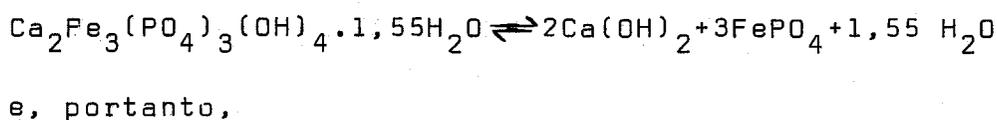


$$\Delta G_f^0(\text{senegalita}) = \Delta G_f^0(\text{Al}(\text{OH})_3) + \Delta G_f^0(\text{AlPO}_4) + \Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \text{energia}$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas,

$$\Delta G_f^0(\text{senegalita}) = (-271,3) + (-389,6) + (-56,7) + \text{energia} \approx 717,6 \text{ kcal/mol}$$

2) para a mitridatita



$$\Delta G_f^0(\text{mitridatita}) = 2\Delta G_f^0(\text{Ca}(\text{OH})_2) + 3\Delta G_f^0(\text{FePO}_4) + 1,55\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) + \text{energia}$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes físico-químicas,

$$\Delta G_f^0(\text{mitridatita}) = (-428,6) + (-848,4) + (-87,9) + \text{energia} = 1364,9 \text{ kcal/mol}$$

O termo + energia representa um parâmetro ajustável,

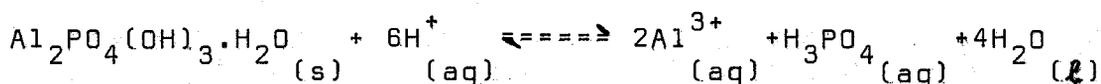
que depende de resultados experimentais, não avaliados neste trabalho. Sua ordem de grandeza, porém, é, aparentemente, desprezível, sugerindo provável erro relativo da ordem de menos de 2%, tal afirmativa se deve ao fato de que calculando-se, pelo mesmo procedimento, a energia livre de formação para espécies mais ou menos semelhantes às consideradas, como a augelita, e a crandalita, obteve-se resultados de -660,9 kcal/mol e 1321,5 Kcal/mol, respectivamente, permitindo deduzir erros relativos de 0 a 1,14% em relação aos valores admitidos por Vieillard, et al. (1979).

É, portanto, bastante razoável admitir que os valores numéricos obtidos para as energias livres de formação para a senegalita e a mitridatita estejam dentro de uma certa ordem, levando-se em conta o fato de que haja notáveis semelhanças (composição química, estrutura, solubilidade) entre a augelita, $Al_2PO_4(OH)_3$ e a senegalita, $Al_2PO_4(OH)_3 \cdot H_2O$, bem como entre a crandalita, $CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ e a mitridatita, $Ca_2Fe_3(PO_4)_3(OH)_4 \cdot 1,55H_2O$. Em consequência, dever-se-ia esperar que as estabilidades dessas espécies estejam bem próximas entre si, isto está de acordo com os valores obtidos para as energias livres de formação de ambas as espécies, posto que para a senegalita o valor (-717,6 Kcal/mol) muito se aproxima do valor da augelita (-660,9 Kcal/mol), segundo Vieillard, et al., (1979), assim como para a mitridatita o valor numérico (-1364,9 Kcal/mol) é relativamente próximo ao da crandalita (-1336,7 Kcal/mol), segundo Vieillard, et al (1979).

Tais considerações, todavia, representam apenas uma aproximação do real, pois somente podem ser considerados precisos os valores experimentais cuidadosamente obtidos.

Admitindo-se que os valores numéricos calculados para as energias livres de formação da senegalita da mitridatita constituam uma aproximação razoável, é valioso estender os cálculos na avaliação dos seus respectivos produtos de solubilidade em meio ácido. Para tanto, será necessário considerar que:

- 1) para a senegalita



e, portanto,

$$\Delta G_f^0 = 2\Delta G_f^0(\text{Al}^{3+}) + \Delta G_f^0(\text{H}_3\text{PO}_4) + 4\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^0 \text{ (senegalita)}$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes fisi
co-químicas,

$$\Delta G_f^0 = 2(-116) + (-274,2) + 4(-56,69) - (-717,6) = -15,4 \text{ Kcal/mol}$$

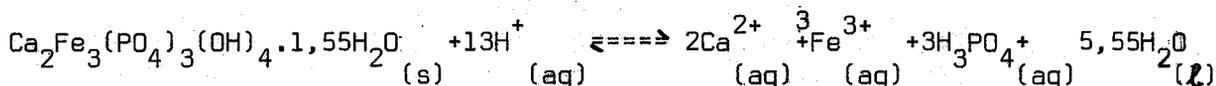
como

$$\Delta G_f^0 = -1,364 \log K_{eq} \text{ (em Kcal/mol)}$$

resulta

$$\log K_{eq} = -15,4 / -1,364 = 11,29$$

2) para a mitridatita



e, portanto,

$$\Delta G_f^0 = 2\Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}) + 3\Delta G_f^0(\text{Fe}^{3+}) + 3\Delta G_f^0(\text{H}_3\text{PO}_4) + 5,55\Delta G_f^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^0 \text{ (mitridatita)}$$

ou, substituindo os valores numéricos das constantes fisi
co-químicas,

$$\Delta G_f^0 = 2(-132,18) + 3(-2,52) + 3(-274,2) + 5,55(-56,69) - (-1364,9) = -44,3$$

como

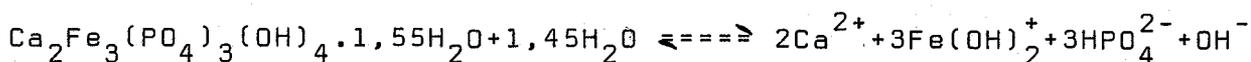
$$\Delta G_f^0 = -1,364 \log K_{eq} \text{ (em Kcal/mol)}$$

resulta

$$\log K_{eq} = -44,3 / -1,364 = 32,48$$

Os produtos de solubilidade, em meio ácido, da se negalita e da mitridatita assim calculadas são, pois (aproximadamente) $10^{11,29}$ e $10^{32,48}$, respectivamente. Tais valores se encontram às proximidades relativas dos produtos de solubilidade, em meio ácido, da augelita ($10^{10,47}$) e da crandallita ($10^{21,95}$), guardadas as devidas proporções (compare-se os dados correspondentes a outros hidróxi-fosfatos constantes da tabela 5).

Com o intuito de utilizar mais adiante os valores numéricos dos produtos de solubilidade da mitridatita tanto em meio aquoso ácido como em meio aquoso neutro, empregou-se os valores numéricos das energias livres de formação de espécies bem conhecidas no cálculo do produto de solubilidade desse mineral em meio neutro, segundo a formulação mais provável:



como

$$\Delta G_r^0 = 2\Delta G_f^0(\text{Ca}^{2+}) + 3\Delta G_f^0(\text{Fe}(\text{OH})_2^+) + 3\Delta G_f^0(\text{HPO}_4^{2-}) + \Delta G_f^0(\text{OH}^-) - \Delta G_f^0(\text{mitridatita})$$

substituindo os valores numéricos das energias livres, vem

$$\Delta G_r^0 = 2(-132,18) + 3(-106,2) + 3(-260,34) + (-37,6) - (-1364,9) = -45,54 \text{ Kcal/mol}$$

como

$$\Delta G_r^0 = -1,364 \cdot \log K_{eq} \quad (\text{em Kcal/mol})$$

resulta

$$\log K_{eq} = -45,54 / -1,364 = 33,4$$

As considerações expostas constituem, todavia, mera especulação, pois apenas determinações experimentais acuradas podem fornecer avaliações mais precisas sobre os produtos de solubilidade de espécies químicas. Por outro lado, tais especulações são necessárias ao diagnóstico teórico dos fundamentos do equilíbrio químicos em sistemas minerais; talvez a consequência mais imediata de tais avaliações seja a averiguação das estabilidades

das espécies, mediante observação direta no meio geológico; neste caso, pode-se afirmar que tais previsões estão de acordo com as observações de campo, pois as estabilidades da senegalita e da mitridatita são comparáveis com as da augelita e da crandallita, respectivamente, já que tais espécies foram identificadas em Pirocaua (augelita e crandallita) e Jandiá (crandallita e mitridatita), em condições de intemperismo pronunciado.

4.4.3 Produto de Solubilidade, Energia Livre e Espontaneidade das Transformações Químicas

Parâmetros físico-químicos, tais como produtos de solubilidade e energia livre de Gibbs constituem dados relevantes no diagnóstico das alterações geoquímicas (Krauskopf, 1967; Wedepohl, 1969; Bolt e Bruggenwert, 1978).

Talvez a maneira mais adequada de estudar um sistema geoquímico - onde as condições físico-químicas predominam, como são os casos de intemperismo em Pirocaua e Jandiá - seja a interpretação dos diagramas de estabilidade, construídos com base nos produtos de solubilidade. Foi assim que Nriagu (1976) e Vieillard, et al. (1979) procederam na caracterização da gênese de hidróxi-fosfato, tais como crandallita, wavelita, augelita, etc ...

Todavia, a simples avaliação da espontaneidade das transformações constitui argumento indispensável, que se deve associar às observações de campo e aos exames microscópicos (onde couberem), visando um diagnóstico mais completo sobre as alterações geoquímicas processadas no meio geológico em estudo. Com o uso das considerações físico-químicas no formalismo geoquímico pretende-se avaliar alguns resultados (estabilidade dos minerais, alterações geoquímicas no ambiente) inferidos por outros mecanismos.

Para a consecução desses objetivos utilizou-se as equações dos produtos de solubilidade e os valores numéricos das energias livres de Gibbs; os valores numéricos utilizados para as energias livres encontram-se na tabela 6, enquanto que as equa

TABELA 6. Energia Livre de Gibbs de Formação de Espécies Seleccionada (25°C, 1 atm)

Espécie	G_f^0 (Kcal/mol)	Referência
Al^{3+}_{aq}	-116	a
Ca^{2+}_{aq}	-132,18	a
Fe^{3+}_{aq}	- 2,52	b
OH^-_{aq}	- 37,6	a
H_2O_l	- 56,69	a
$Ca(OH)_2$	-214,3	c
$Al(OH)_3$ (gibbsita)	-277,3	b
$Al(OH)_3$ (amorfo)	-271,3	a
$Fe(OH)_3$ (amorfo)	-166,5	a
$FeOOH$ (goethita)	-117	d
Fe_2O_3 (hematita)	-117,7	d
$Fe(OH)_2^+$ (aq)	-106,2	b
H_4SiO_4 (aq)	-300,3	b
H_3PO_4 (aq)	-274,2	b
HPO_4^{2-} (aq)	-260,34	a
$H_2PO_4^-$ (aq)	-270,17	a
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-884,5	b
$AlPO_4$	-389,6	e
$FePO_4$	-282,8	a
$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O$ (crandallita)	-1336,7	f
$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$ (wavellita)	-1330	f
$Al_2PO_4(OH)_3$ (augelita)	-660,9	f
$AlPO_4 \cdot 2H_2O$ (variscita)	-498,8	f
$FePO_4 \cdot 2H_2O$ (estrengita)	-396,2	a
$Ca_2Fe_3(PO_4)_3(OH)_4 \cdot 1,55H_2O$ (mitridatita)	-1364,9	g

OBS.: Referências a-Wagman et al., 1968; b-Garrels e Christ, 1965; c-Mahan, 1967; d-Tardy e Garrels, 1974; e-Lindsay et al., 1959, f-Vieillard, et al., 1979; g-calculado neste trabalho

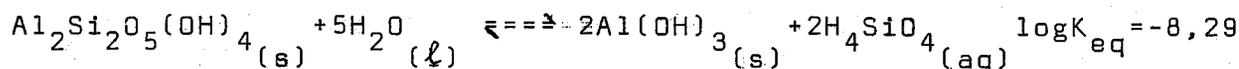
ções relativas aos produtos de solubilidade são mostradas nas tabelas 7 e 8.

O quadro geral dos cálculos sobre a espontaneidade das transformações químicas, envolvendo os principais sistemas presentes em Pirocaua e/ou Jandiá, pode ser assim resumido:

a) - Através das equações formais dos produtos de solubilidade - meio ácido (tabela 7).

1) sistema caulinita-gibbsita

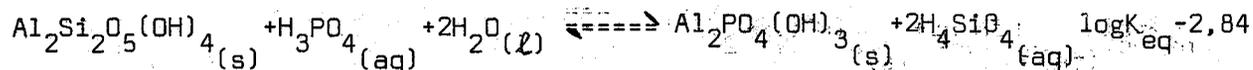
combinando-se e se ajustando as equações (1) e (2) da tabela 7, resulta



concluindo-se pela não-espontaneidade da transformação da caulinita em gibbsita, contrariamente o que se observa na natureza; justifica-se a formação da gibbsita a partir da hidrólise ácida da caulinita por um mecanismo de remoção de $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ do ambiente (em consequência de lixiviação e drenagem), fazendo com que o equilíbrio desse sistema químico se desloque para a direita (Gardner, 1970).

2) sistema caulinita-augelita

combinando-se e se ajustando as equações (1) e (7) da referida tabela, resulta

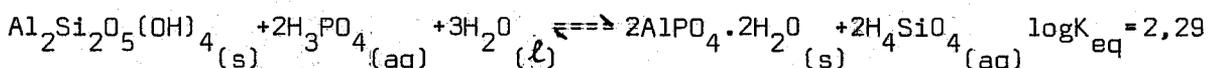


concluindo-se pela não-espontaneidade da transformação da caulinita em augelita, mediante ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4); como o valor numérico de $\log K_{\text{eq}}$ é relativamente baixo, é possível que em sistemas naturais referida conversão possa ocorrer (é curioso o fato de que em Pirocaua logo abaixo do horizonte fosfático, onde predominam augelita e crandalita, se encontra um horizonte caulínico, típico); por outro lado, também a remoção de $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ favorece a deposição da auge

lita;

3) sistema caulinita-variscita

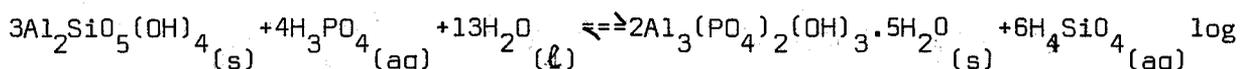
combinando-se e se ajustando as equações (1) e (8), resulta



concluindo-se pela espontaneidade da conversão da caulinita em variscita, mediante ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4), de acordo com o que se observa na composição de muitos tipos de solos (Bolt e Bruggenwert, 1978); considerando que o valor numérico de $\log K_{\text{eq}}$ é relativamente baixo deve-se esperar que a remoção de $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ do ambiente favoreça ainda mais a formação da variscita; neste caso, dever-se-ia esperar maiores proporções de variscita nos depósitos de Pirocaua e Jandiá;

4) sistema caulinita-wavellita

combinando-se e se ajustando as equações (1) e (9), resulta

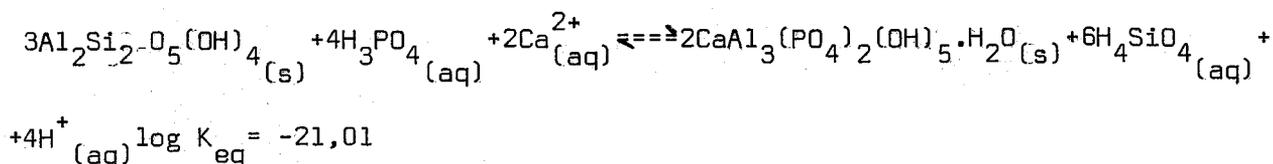


$$K_{\text{eq}} = -3,01$$

concluindo-se pela não-espontaneidade da conversão da caulinita em wavellita, mediante ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4); por outro lado, também a remoção de $\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq})$ pode favorecer a formação da wavellita, desde que as condições ambientais o permitam (é também curioso o fato de que ao contrário do que se poderia esperar, levando-se em conta apenas os aspectos termodinâmicos, a abundância da wavellita nos depósitos de Pirocaua e Jandiá é reduzidíssima);

5) sistema caulinita-crandallita

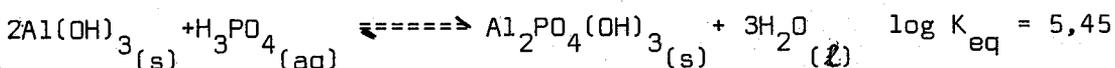
combinando-se e se ajustando as equações (1) e (6), resulta



concluindo-se pela não-espontaneidade da conversão da caulinita em crandallita, mediante ação de soluções de fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4) e presença de íons Ca^{2+} ; considerando que o valor numérico da transformação é relativamente alto é mais sugestivo considerar que a ação do ácido silícico sobre a crandallita, em pH relativamente baixo, possa produzir caulinita, situação essa algo difícil de conciliar para os modelos naturais de Pirocaua e Jandiá, onde há abundância de crandallita no horizonte fosfático; por outro lado, nada impede, aparentemente, a formação da caulinita a partir da crandallita nas condições indicadas, fato aliás registrado na literatura científica (Vieillard, et al., 1979), já a formação da crandallita a partir da caulinita, em ambiente geológicos, dependeria da atividade e/ou suprimentos constantes de H_3PO_4 e Ca^{2+} , atuando sobre a caulinita, fazendo deslocar o equilíbrio químico da equação considerada para a direita, cumprindo o princípio de Le Chatelier.

6) sistema gibbsita-augelita

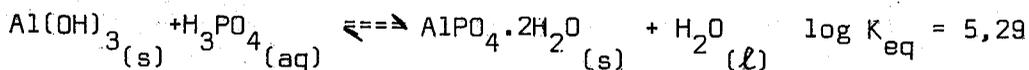
combinando-se e se ajustando as equações (2) e (7), resulta



concluindo-se pela espontaneidade da conversão da gibbsita em augelita, mediante ação de soluções contendo fosfato (gerando alguma atividade de H_3PO_4), situação essa bastante previsível de ter ocorrido em Pirocaua, considerando a co-existência desses minerais nesse depósito (não se detectou gibbsita nem augelita em Jandiá);

7) sistema gibbsita-variscita

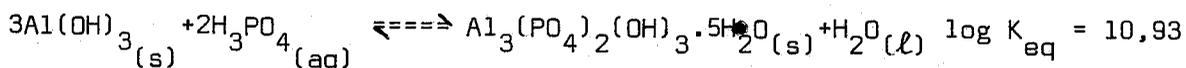
combinando-se as equações (2) e (8), resulta



concluindo-se pela espontaneidade da transformação da gibbsita em variscita, mediante ação de soluções contendo alguma atividade de H_3PO_4 , de conformidade com o fato de que em certos depósitos de bauxita (onde circulam soluções contendo algum fosfato) não é raro encontrar-se variscita (Bolt e Bruggerwert, 1978);

8) sistema gibbsita-wavellita

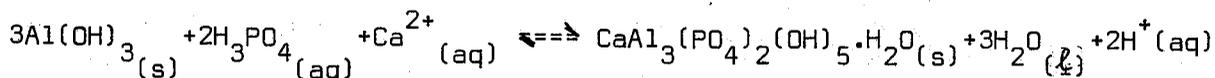
combinando-se e se ajustando as equações (2) e (9), resulta



concluindo-se pela espontaneidade da alteração da gibbsita em wavellita, mediante ação de alguma atividade de H_3PO_4 , de acordo com o fato de que em certos depósitos de baixitas (onde circulam soluções contendo alguma concentração em fosfato) não é raro encontrar-se a wavellita (Hunt, 1972);

9) sistema gibbsita-crandallita

combinando-se e se ajustando as equações (2) e (6) resulta



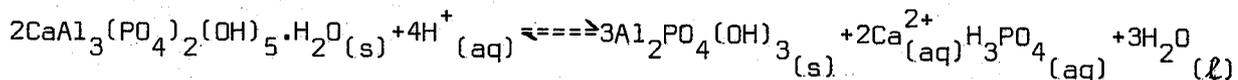
$$\log K_{\text{eq}} = 1,93$$

concluindo-se pela espontaneidade da transformação acima no sentido de formação da crandallita; o valor numérico de $\log K_{\text{eq}}$ é algo discutível na tendência do deslocamento do equilíbrio visando a espontaneidade; mais uma vez aqui as condições ambientais determinarão a formação do mineral, de modo que suprimentos su

cessivos de soluções contendo H_3PO_4 e Ca^{2+} , atuando sobre a gibbsita, levem à gênese da crandallita,

10) sistema crandallita-augelita

combinando-se e se ajustando as equações (6) e (7) resulta

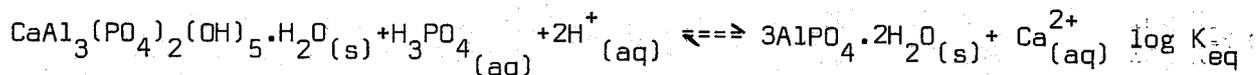


$$\log K_{eq} = 12,49$$

concluindo-se pela espontaneidade da alteração da crandallita em augelita, situação essa bastante previsível em Pirocaua (Siqueira, em preparação) e inferida por Flicoteaux, et al., (1977) nos depósitos do Senegal (África);

11) sistema crandallita-variscita

combinando-se e se ajustando as equações (6) e (8), resulta

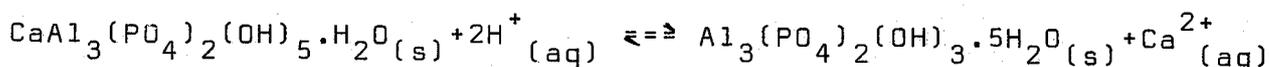


$$= 13,94$$

concluindo-se pela espontaneidade da alteração da crandallita em variscita, situação essa inferida em Pirocaua (Siqueira, 1982) e Jandiã (Costa, 1980; Costa et al., 1980; Costa e Sá, 1980);

12) sistema crandallita-wavellita

combinando-se as equações (6) e (9) resulta



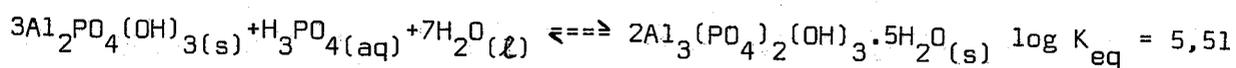
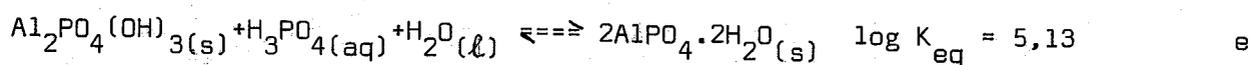
$$\log K_{eq} = 9$$

concluindo-se pela espontaneidade da alteração acima no sentido da formação da wavellita, de conformidade com a situação observa

da em Bone Valley (Altschuler et al., 1956) e no Senegal (Flicoteaux, et al., 1977), enquanto que nas ocorrências de Pirocaua e Jandiá tal alteração não se mostrou representativa, considerando os baixos teores de wavellita ali detectados;

13) sistemas augellita-variscita e sugelita-wavellita

combinando-se e se ajustando as equações (7) e (8) para o primeiro caso e (7) e (9) para o segundo, resultam

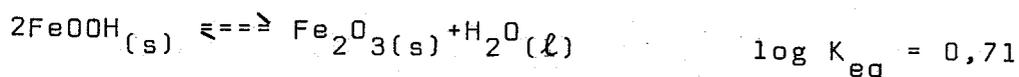


concluindo-se pela espontaneidade das transformações no sentido de formação da variscita e da wavellita a partir da alteração da augelita, situação essa, aparentemente, difícil de explicar em Pirocaua, face à considerável predominância da augelita sobre a variscita e a wavellita nessa ocorrência;

14) sistema goethita-hematita

combinando-se e se ajustando as equações (4) e

(5) resulta

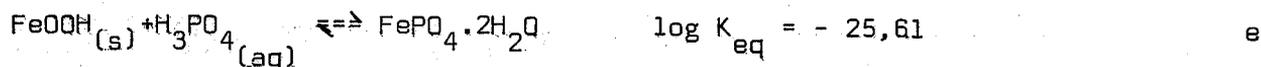


o que permite concluir sobre a espontaneidade da conversão da goethita em hematita, segundo um processo natural, algo demorado (Krauskoff, 1967), aparentemente, de conformidade com o que se passou em Pirocaua (Siqueira, 1982) e em Jandiá (Costa, 1980); estudando essa transformação experimentalmente, Berner, (1971) concluiu que a alteração da limonita-goethita em hematita durante a diagênese é, termodinamicamente, exequível;

15) sistema goethita-estregita

combinando-se e se ajustando as equações (4) e

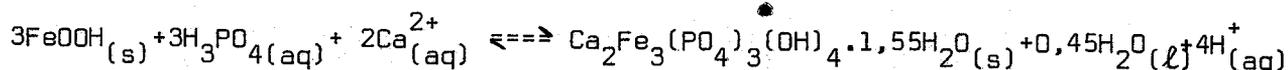
(10) e/ou (4) e (11) resultam



que permite concluir sobre a não-espontaneidade da alteração da goethita em strengita, sob ação de solução de fosfato (contendo atividade de H_3PO_4 ou HPO_4^{2-}), situação essa aparentemente previsível face a co-existência das duas espécies em Jandiá; por outro lado, saliente-se o fato de que em Pirocaua não se detectou es strengita, mas apenas variscita com alguma eventual e desprezível substituição do Al pelo Fe;

16) sistema goethita-mitridatita

combinando-se e se ajustando as equações (4) e (12), resulta

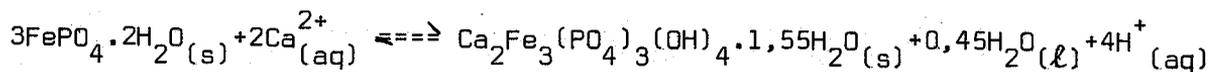


$$\log K_{eq} = -34,25$$

concluindo-se pela não-espontaneidade da transformação da goethita em mitridatita sob ação de soluções contendo H_3PO_4 e íons Ca^{2+} , confirmando mais uma vez, a pronunciada estabilidade da goethita;

17) sistema strengita-mitridatita

combinando-se e se ajustando as equações (10) e (12), resulta



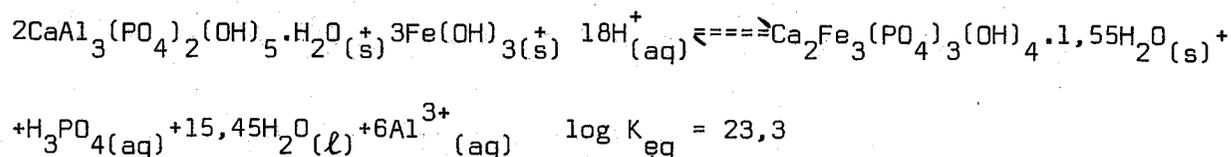
$$\log K_{eq} = 42,58$$

o que permite concluir pela espontaneidade da transformação da strengita em mitridatita, mediante ação de soluções de íons Ca^{2+} ; o valor numérico de $\log K_{eq}$ segere razoável especulação sobre a

viabilidade dessa alteração geoquímica, mormente quando se considera que a mitridatita observada em Jandiá apresenta-se associada à crandallita e à estrengita.

18) sistema crandallita-mitridatita

combinando-se e se ajustando as equações (6) e (12) resulta



concluindo-se pela espontaneidade da alteração da crandallita em mitridatita sob ação de soluções ácidas contendo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ou espécies correspondentes tais como Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, etc...), situação essa bastante previsível de ter ocorrido em Jandiá pelo fato de que as observações de campo e de laboratório demonstram que a mitridatita está, invariavelmente, associada à crandallita.

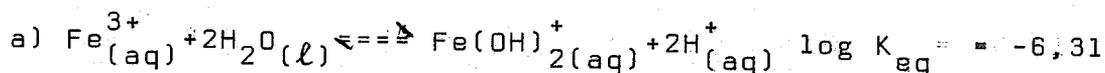
b) - através das equações formais dos produtos de solubilidade - meio aquoso neutro (tabela 8).

Evitando repetições algo exaustivas, apresenta-se a baixo um quadro simplificado dos resultados obtidos sobre a utilização das equações constantes da tabela 8 de acordo com o mesmo procedimento de combinação e ajustamento das equações:

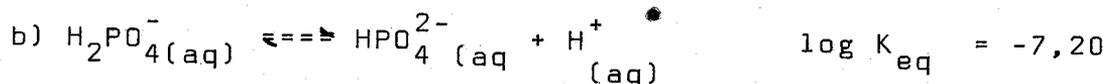
transformação	equações combinadas	$\log K_{\text{eq}}$	conclusão
caulinita-gibbsita	(13) e (14)	- 8,2	não é espontânea
caulinita-augelita	(13) e (18)	9,7	espontânea
caulinita-variscita	(13) e (19)	26,2	espontânea
caulinita-wavellita	(13) e (20)	47,2	espontânea
caulinita-crandallita	(13) e (17)	24	espontânea
gibbsita-augelita	(14) e (18)	17,9	espontânea
gibbsita-variscita	(14) e (19)	17,2	espontânea
gibbsita-wavellita	(14) e (20)	35,9	espontânea

gibbsita-crandallita	(14) e (17)	-24,3	não é espontânea
crandallita-augelita	(17) e (18)	5,1	espontânea
crandallita-variscita	(17) e (19)	27,3	espontânea
crandallita-wavellita	(17) e (20)	11,6	espontânea
augelita-variscita	(18) e (19)	11,1	espontânea
augelita-wavellita	(18) e (20)	18,1	espontânea
goethita-hematita	(16) e (15)	0,80	espontânea
goethita-estrengita	(16) e (21)	- 7,4	não é espontânea
goethita-mitridatita	(16) e (22)	-82,0	não é espontânea
estrengita-mitridatita	(21) e (22)	-111,83	não é espontânea

Para a transformação estrengita-mitridatita, considere-se, ainda,



(Butler, 1964)



(Butler, 1964)

Como é de se esperar a acidez do meio ambiente pode provocar modificações no equilíbrio das transformações químicas. No presente estudo físico-químico é necessário destacar algumas inferências emanadas do exame do que se apresenta exposto em (A) e (b):

1) o aumento de pH favorece a conversão da caulinita em augelita, variscita, wavellita e crandallita, conforme o caso, repeitadas as condições indispensáveis (ocorrência de soluções de fosfato, em todos os casos e presença de íons Ca^{2+} , para o caso da crandallita);

2) também o aumento de pH favorece as transformações que envolvem a gibbsita, produzindo augelita, variscita e wavellita, conforme o caso, desde que haja condições indispensáveis (isto é, presença de solução de fosfato) ao contrário da formação da crandallita, a partir da gibbsita, que, aparentemente, não é favorável (mesmo em meio aquoso ácido o valor numérico de $\log K_{\text{eq}}$

é muito baixo, podendo ser desprezível na conclusão sobre a es pontaneidade dessa transformação):

3) as alterações geoquímicas que conduzem à transformação da crandallita em augelita, variscita e wavellita têm situação algo diferente entre si: um aumento de acidez parece favorecer a formação da augelita, enquanto que para a variscita é um aumento de pH que favorece sua deposição, parecendo algo indiferente a variação de pH (dentro de certos limites) para o caso da wavellita;

4) é interessante notar que as conversões de augelita (ca ráter ácido menos pronunciado) em variscita (caráter ácido mais pronunciado) ou wavellita (caráter ácido intermediário) sejam fa vorecidas pelo aumento de pH;

5) ao que parece a conversão da goethita em estrengita difi cil em meio ácido, seja algo mais favorável com o aumento de pH (porém jamais espontânea);

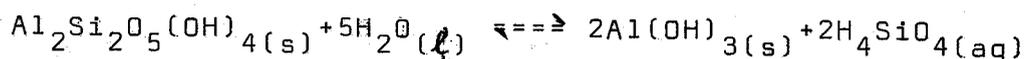
6) a gênese da mitridatita, a partir da goethita, parece muito pouco provável em quaisquer condições normais de acidez do meio geológico ambiente;

7) provavelmente a conversão da estrengita em mitridatita (respeitadas as condições indispensáveis, tais como presença de íons Ca^{2+} em atividades adequadas) somente se efetive em acidez algo mais elevada.

c) - Através da avaliação aproximada da energia livre de Gibbs para alguns sistemas selecionados.

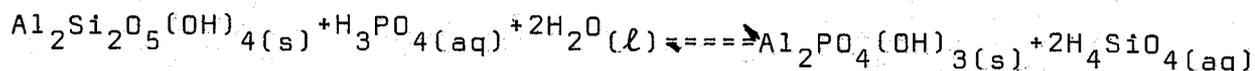
O emprego dos dados de energia livre apresentados na tabela 6, bem como o uso adequado de certas equações existên tes na tabela 7, permitem estabelecer um quadro simplificado do cálculo da energia livre de reação para sistemas relacionados com algumas das alterações geoquímicas aqui em estudo. Assim por exemplo:

1) caulinita-gibbsita



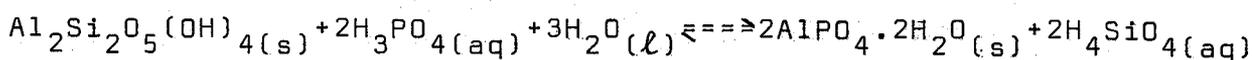
$\Delta G_R^0 = 2(-277,3) + 2(-300,3) - (-884,5) - 5(-56,69) = 13,05 \text{ Kcal/mol}$, trans
 formação não espontânea

2) caulinita-augelita



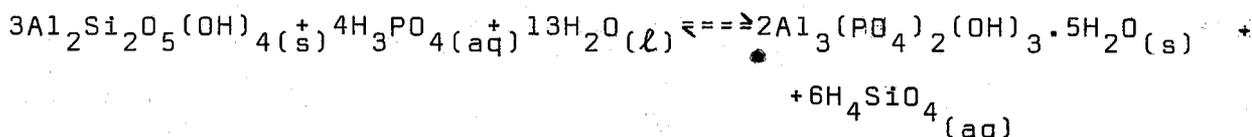
$\Delta G_R^0 = (-660,9) + 2(-300,3) - (884,5) - (-274,2) - 2(-56,69) = 10,58 \text{ Kcal/mol}$,
 transformação não espontânea;

3) caulinita-variscita



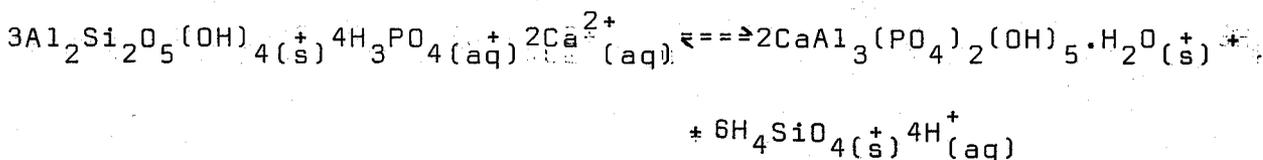
$\Delta G_R^0 = 2(-498,8) + 2(-300,3) - (-884,5) - 2(-274,2) - 3(56,69) = 4,77 \text{ Kcal/mol}$,
 transformação não espontânea;

4) caulinita-wavelita



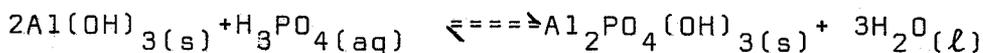
$\Delta G_R^0 = 2(-1330) + 6(300,3) - 3(-884,5) - 4(-274,2) - 13(-56,69) = 25,47 \text{ Kcal/mol}$,
 transformação não espontânea;

5) caulinita-crandallita



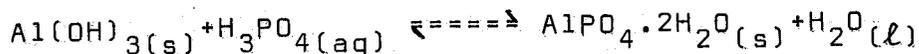
$\Delta G_R^0 = 2(-1336,7) + 6(-300,3) - 3(-884,5) - 4(274,2) - 2(-132,2) - 9(-56,69)$
 $= 49,71 \text{ Kcal/mol}$, transformação não espontânea

6) gibbsita-augelita



$\Delta G_R^0 = (-660,9) + 3(-56,69) - 2(-277,3) - (-274,2) = -2,17 \text{ Kcal/mol}$, trans
 formação espontânea;

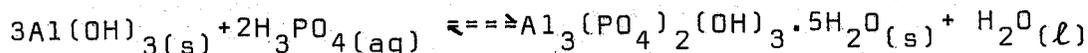
7) gibbsita-variscita



$$\Delta G_r^0 = (-498,8) + (-56,69) - (-277,3) + (-274,2) = -3,99 \text{ Kcal/mol, trans}$$

formação espontânea;

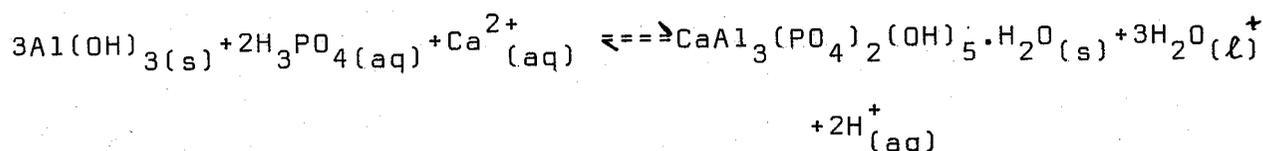
8) gibbsita-wavellita



$$\Delta G_r^0 = (-1330) + (-56,69) - 3(-277,3) - 2(-274,2) = -6,39 \text{ Kcal/mol, trans}$$

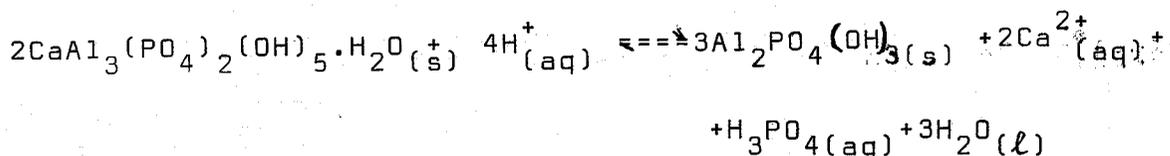
formação espontânea;

9) gibbsita-crandallita



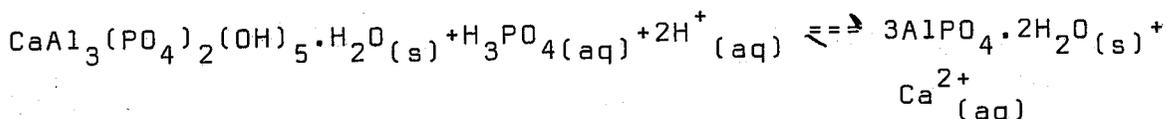
$$\Delta G_r^0 = (-1336,7) + 3(-56,69) - 3(-277,3) - 2(-274,2) - (-132,18) = 5,71 \text{ Kcal/mol, transformação não espontânea;}$$

10) crandallita-augelita



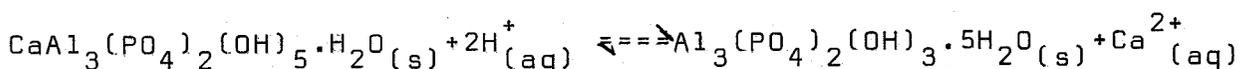
$$\Delta G_r^0 = 3(-660,9) + 2(-132,18) + (-274,2) + 3(-56,69) - 2(-1336,7) = -17,93 \text{ Kcal/mol, transformação espontânea;}$$

11) crandallita-variscita



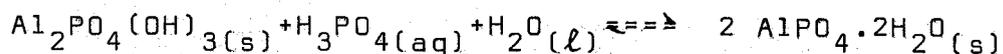
$$\Delta G_r^0 = 3(-498,8) + (-132,18) - (-1336,7) - (-274,2) = -17,68 \text{ Kcal/mol, transformação espontânea;}$$

12) crandallita-wavellita



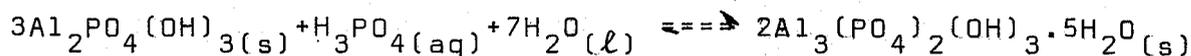
$\Delta G_r^0 = (-1330) + (-132,18) - (-1336,7) = -125,48$ Kcal/mol, transformação espontânea;

13) augelita-variscita



$\Delta G_r^0 = 2(-498,8) - (-660,9) - (-274,2) - (-56,69) = -5,81$ Kcal/mol, transformação espontânea;

14) augelita-wavellita



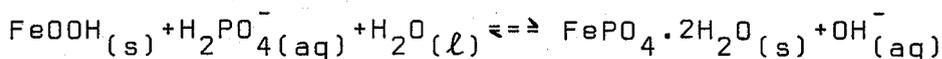
$\Delta G_r^0 = 2(-1330) - 3(-660,9) - (-274,2) - 7(-56,69) = -6,27$ Kcal/mol, transformação espontânea;

15) goethita-hematita



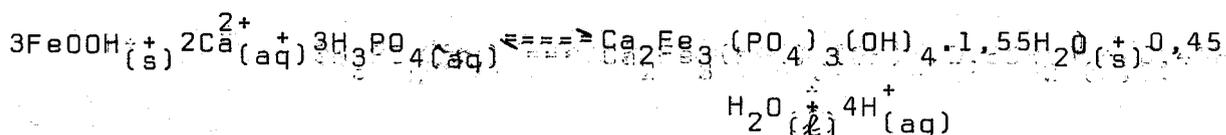
$\Delta G_r^0 = (-177,7) + (-56,69) - 2(-117,0) = -0,39$ Kcal/mol, transformação espontânea

16) goethita-estrengita



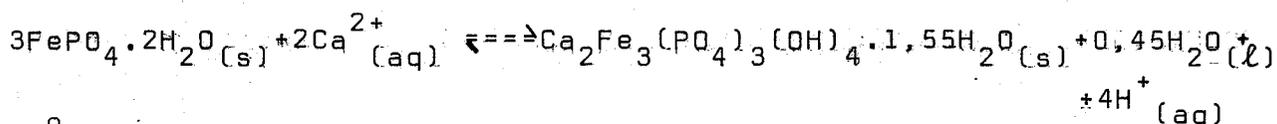
$\Delta G_r^0 = (-396,2) + (-37,6) - (-117) - (270,17) - (-56,69) = 10,06$ Kcal/mol, transformação não espontânea;

17) goethita-mitridatita



$\Delta G_r^0 = (-1364,9) + 0,45(-56,69) - 3(-117,0) - 2(-132,18) - 3(-274,2) = 47,55$ Kcal/mol, transformação não espontânea;

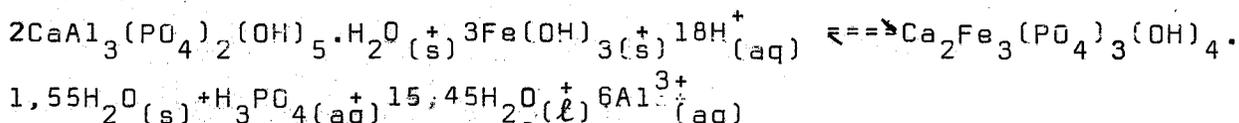
18) estrengita-mitridatita



$$\Delta G_r^0 = (-1364,9) + 0,45(-56,69) - 3(-396,2) - 2(-132,18) = 62,55 \text{ Kcal/mol,}$$

transformação não espontânea;

19) crandallita-mitridatita

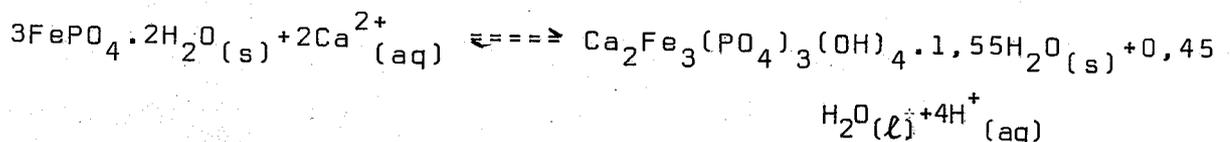


$$\Delta G_r^0 = (-1364,9) + (-274,2) + 15,45(-56,69) + 6(-116) - 2(-1336,7) - 3(-170,0)$$

= -27,96 Kcal/mol, transformação espontânea.

Considerando que para o cálculo das energias livres de reação, para os sistemas geoquímicos aqui considerados, utilizou-se as equações de equilíbrio de solubilidade em meio ácido é forçoso estabelecer comparações entre os resultados obtidos em (a) e (c) no que diz respeito às espontaneidades das transformações. Tais comparações mostram a exequibilidade das avaliações para os casos aqui examinados. Há, porém, restrições aos resultados relativos aos sistemas caulinita-variscita, gibbsita-crandallita e estrengita-mitridatita. Considerando que tanto o valor numérico de $\log K_{eq}$ (2,29) para o equilíbrio de transformação da caulinita em variscita (em meio ácido), como o da respectiva energia livre de reação (4,77) são muito baixos, torna-se inadequada qualquer conclusão mais efetiva sobre a espontaneidade dessa transformação, em meio ácido, aliás comum em certos tipos de solos (Marshall, 1975); por outro lado, destaca-se que em meio neutro referida conversão é perfeitamente exequível como o demonstram o valor da energia livre de reação para o referido meio (-22,95) e o quadro apresentado no item (b), onde aparece $\log K_{eq}$ como um valor positivo mais significativo (26,2). Também, para o sistema gibbsita-crandallita, em meio ácido, o valor numérico de $\log K_{eq}$ (1,93) apresenta-se muito baixo, sendo suspeito considerá-lo perfeitamente válido para uma afirmativa sobre a espontaneidade de transformação em meio ácido, ainda mais considerando que a respec

tiva energia livre de reação (5,7 Kcal/mol) revela um caráter de não-espontaneidade; como no caso precedente, tanto o valor de $\log K_{eq}$ (-24,3) como o da energia livre de reação (-22,01 Kcal/mol), calculados para referida conversão, em meio neutro, revelam que há espontaneidade da transformação da gibbsita em cran dallita sob pH neutro. Quanto ao sistema estrengita-mitridatita, representado pelo equilíbrio,



(seja o meio ácido ou neutro), revelando um $\log K_{eq} = 42,58$ é inadequado compará-lo com o resultado da energia livre, pois o valor numérico desta (62,56) é significativo somente para o meio aquoso neutro, onde essa transformação não é espontânea ($\log K_{eq} = -11,83$), como provavelmente o é, em meio ácido; neste caso, a energia livre de reação não se mostra adequada à conclusão sobre a espontaneidade da conversão (em meio ácido) da estrengita em mitridatita, sob ação de íons Ca^{2+} , ao contrário do valor numérico de $\log K_{eq}$ (42,58), que é sensível à conclusão sobre a espontaneidade dessa transformação em meio ácido.

Cabe aqui, mais um vez, justificar que provavelmente nenhum formalismo teórico parece completo para explicar transformações naturais, mesmo porque na natureza os fenômenos são muito mais complexos. Por outro lado, a simples inferência do fenômeno geoquímico, transplantada para a descrição em papel, sem nenhum critério de avaliação crítica dos dados termodinâmicos, aparece, sob o ponto de vista científico, algo empírica (vide, por exemplo, Berner, 1971).

TABELA 7. Equações de Produtos de Solubilidade de Espécies Seleccionadas em meio Aquoso Ácido (25°C, 1 atm)

Espécie	Equilíbrio de Solubilidade	logK _{eq}	
(1) caulinita	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_4\text{SiO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	7,63	(a)
(2) gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	7,96	(b)
(3) Fe(OH) ₃	$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	3,96	(c)
(4) goethita	$\text{FeOOH}(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-0,59	(d)
(5) hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-1,89	(d)
(6) crandallita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 11\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	21,95	(a)
(7) augelita	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3(\text{s}) + 6\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	10,47	(a)
(8) variscita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	2,67	(a)
(9) wavellita	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 9\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 3\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 8\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	12,95	(a)
(10) strengita	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	25,02	(e)
(11)	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{HPO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	15,70	(f)
(12) mitridatita	$\text{Ca}_2\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 1,55\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 13\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 3\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq}) + 5,55\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	32,48	(e)

OBS. Referência: (a)-Veillard, et al., 1979; (b)-Veillard, 1978; (c)-Butler, 1964; (d)-Nahon, 1976; (e)-calculado no presente trabalho; (f)-Nriagu, 1972.

TABELA 8. Equações de Produtos de Solubilidade de Espécies Seleccionadas, em meio Aquoso Neutro (25°C, 1 atm)

Espécie	Equilíbrio de Solubilidade	LogK _{eq}	
(13) caulinita	$Al_2Si_2O_5(OH)_4(s) + 7H_2O(l) \rightleftharpoons 2Al(OH)_4^-(aq) + 2H_4SiO_4(aq) + 2H^+(aq)$	- 40,2	(a)
(14) gibbsita	$Al(OH)_3(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(aq) + H^+(aq)$	- 16,0	(a)
(15) hematita	$Fe_2O_3(s) + 3H_2O(l) \rightleftharpoons 2Fe^{3+}(aq) + 6OH^-(aq)$	- 85,4	(b)
(16) goethita	$FeOOH(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + 3OH^-(aq)$	- 42,3	(b)
(17) crandallita	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O(s) + 6H_2O(l) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + 3Al(OH)_4^-(aq) + 2HPO_4^{2-}(aq) + 5H^+(aq)$	- 72,3	(c)
(18) augelita	$Al_2PO_4(OH)_3(s) + 5H_2O(l) \rightleftharpoons 2Al(OH)_4^-(aq) + HPO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$	- 49,9	(c)
(19) variscita	$AlPO_4 \cdot 2H_2O(s) + 2H_2O(l) \rightleftharpoons Al(OH)_4^-(aq) + HPO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq)$	- 33,2	(c)
(20) wavellita	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O(s) + 4H_2O(l) \rightleftharpoons 3Al(OH)_4^-(aq) + 2HPO_4^{2-}(aq) + 7H^+(aq)$	- 83,9	(c)
(21) estrengita	$FePO_4 \cdot 2H_2O(s) \rightleftharpoons Fe^{3+}(aq) + H_2PO_4^-(aq) + 2OH^-(aq)$	- 34,9	(d)
(22) mitridatita	$Ca_2Fe_3(PO_4)_3(OH)_4 \cdot 1,55H_2O(s) + 1,45H_2O(l) \rightleftharpoons 2Ca^{2+}(aq) + 3Fe(OH)_2^+(aq) + 3HPO_4^{2-}(aq) + OH^-(aq)$	- 33,4	(e)

OBS. Referência: (a)-Helgeron, 1969; (b)-Garrel e Christ, 1965; (c)-Nriagu, 1976; (d)-Bolt e Bruggenwert, 1978; (e)-calculado no presente trabalho.

5 CONCLUSÕES

Resumem-se, abaixo, alguns aspectos já discutidos, na tentativa de lhes atribuir algum caráter conclusivo, embora nem sempre assim o seja, pois nem sempre todos os considerandos apresentados exaurem o assunto.

1) na costa litorânea da região NE do Pará e NW do Maranhão, caracterizada por clima equatorial superúmido, com temperaturas médias elevadas, descortina-se uma planície algo monótona, ora rica em árvores de grande porte, ora arrasada e com predominância de arbustos, onde se desenvolvem morrotes ou mesetas espalhados ao longo de uma direção preferencial, e separados por distâncias variáveis, formando ilhas ou situando-se no continente; sua geologia regional apresenta-se diversificada, com rochas de embasamento de natureza variável (arenitos, filitos/micaxistos, ultrabasitas, principalmente); neste quadro geológico-geográfico surgem o morro de Jandiá e a chapada do Pirocaua, cujas características geológicas e mineralógicas são semelhantes em determinados aspectos (alguns minerais de alteração, certos silicatos essenciais, características dos depósitos, etc...) e profundamente discordantes em outros (natureza da rocha-mãe, ciclo do ferro parcialmente modificado, desenvolvimento diferenciado para alguns minerais de alteração, etc ...);

2) amostragem pontual (acompanhada de amostragem sistemática) permitiu identificar aspectos que dificilmente poderiam ser inferidos por via direta: enriquecimento preferencial em fosfatos de alguns elementos traços e menores, ratificação de ocorrências ou não-ocorrências de determinados minerais, estabelecimento de estequiometria mais compatível, situações essas que já foram discutidas, mas que pela sua importância se apresentam assinaladas mais adiante;

3) a escolha dos procedimentos de decomposição das amostras e o planejamento da utilização dos métodos de análise química mostraram-se particularmente eficazes e rápidos para análise de rotina; a propósito, a fusão alcalina com tetraborato de lítio evitou nova decomposição para a dosagem de Na e K; a dissolução

com ácido nítrico permitiu o emprego de técnicas colorimétricas imediatas sem prévias separações de elementos mascarantes, como, por exemplo, Fe; também o emprego do ácido nítrico favoreceu o emprego dos métodos espectrofotométricos de absorção atômica, eliminando-se efeitos repressivos da presença de íons tais como Cl^- ou F^- ; a técnica de espectrografia de arco mostrou-se satisfatória na determinação de alguns elementos traços, tais como, B, Ga, V, Cr, Ni, Cu, Pb;

4) os trabalhos de caracterização químico-mineralógica, segundo o emprego de técnicas tais como difratometria de raios-X, análise química, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica diferencial permitiram o estabelecimento de diagnósticos mais precisos sobre ocorrência ou não de minerais, enriquecimento preferencial de alguns elementos traços, composição estequiométrica mais precisas para determinadas espécies naturais, vantagens e desvantagens do emprego de algumas técnicas auxiliares à difração de raios-X, etc ...; tais situações serão reanalisadas mais adiante;

5) a difratometria de raios-X permitiu ratificar a mineralogia já apresentada por pesquisadores em trabalhos anteriores (Costa, 1980; Costa et al., 1980; Siqueira, 1982, entre outros), porém somente com a amostragem pontual cuidadosa foi possível distinguir o aparecimento de diásporo;

6) a análise química de espécie minerais praticamente "puras" permitiu inferir sobre composição estequiométrica mais adequadas (notadamente para os casos de wardita, schorlita - dravita, mitridatita, senegalita); também a análise química evidenciou enriquecimento preferenciais de Ba, Cu e Pb, em fosfato mediante observação direta na composição químico-mineralógica de certas amostras, ratificando situações esperadas; lamentavelmente, porém, a impossibilidade de obtenção de rocha-mãe em ambos os perfis de alteração (Jandiá e Pirocaua) e a não detecção da esperada apatita não possibilitou um diagnóstico mais preciso sobre a origem do P e do Sr para tais depósitos;

7) a caracterização por espectroscopia de absorção na região do infravermelho permitiu estabelecimento de evidências entre as quais as notáveis diferenças estruturais do grupo OH, pre

sente no reticulado cristalino, revelando diferenças entre augelita e variscita; maior coordenação do grupamento PO_4 , revelada pelo rebaixamento de simetria tetraédrica, o que justifica a maior insolubilidade das espécies mais complexas, como a crandallita, a goyazita, a mitridatita; por outro lado, enfatizou-se a possibilidade de utilização da referida técnica na caracterização de materiais contendo substituições isomorfas, envolvendo OH , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , às vezes difíceis de serem caracterizadas pela difratometria de raios-X; ratificou-se a não-ocorrência de boehmita ou montmorillonita, também não detectadas por difração de raios-X;

8) como se pôde observar, a análise térmica constitui um critério de diagnose de minerais, permitindo a interpretação de transformação de fases e controle de produtos em diferentes estágios ao longo do aquecimento; não se constitui técnica substitutiva à difração de raios-X, mas tão somente a complementa, quando bem utilizada; no estudo aqui desenvolvido, aplicado em materiais de dispersão fina, tais como argilas, bauxita, fosfatos de alteração supergenética, referida técnica mostrou-se particularmente eficaz; no acompanhamento da remoção de água adsorvida e água de constituição, a análise térmica permitiu estabelecer com precisão as temperaturas nas quais tais eventos ocorrem, contribuindo à elucidação de problemas estruturais, natureza da ligação, solubilidade das espécies, etc...; graças ao diferente comportamento térmico de importantes constituintes de argilas e bauxitas, o estudo aqui desenvolvido permitiu confirmar a presença de caulinita e gibbsita e ausência de montmorillonita, haloisita e boehmita no perfil de Pirocaua. A pureza, a granulometria, a estrutura física exercem influência nos eventos térmicos, fazendo variar, em alguns casos, a forma e extensão dos registros (área), bem como o deslocamento de suas posições mais regulares ao longo do caminho térmico; tais detalhes foram registrados no estudo aqui desenvolvido, notadamente para a augelita, a variscita, a wardita, a crandallita-goyazita, a goethita.

9) diferentes aspectos estruturais entre os fosfatos permitiram comportamento térmico diferenciado para tais espécies, fato esse aproveitado neste estudo na caracterização de crandallita-goyazita, augelita, variscita-estrengita, wardita, mitridati

ta;

10) como o polimorfismo envolve variação auto-morfotrópicas de estrutura de uma substância química, causadas pela influência de fatores termodinâmicos, a ação da energia térmica por concerto trará diferenças no comportamento térmico dessas espécies, permitindo sua identificação (Todor, 1976); tais razões foram utilizadas na caracterização de produtos oriundos de calcinação de minerais de fosfato, tais como $AlPO_4$, Al_2O_3 , $Ca_3(PO_4)_2$, etc....

11) também o isomorfismo entre duas espécies químicas pode produzir unidades estruturais de mesma espécie, originando reticulados cristalinos do mesmo tipo (formas cristalográficas semelhantes); como os fatores termodinâmicos das espécies são diferentes, podem originar comportamento térmico diferente; tais fatos foram observados na formação de $AlPO_4$, isomorfo da tridimita e da cristobalita;

12) deficiências catiônicas ou substituições isomórficas no reticulado cristalino podem produzir comportamento térmico diferenciado entre duas espécies muito semelhantes (Van Wanbeke, 1971); tais observações foram registradas, permitindo distinções entre crandallita-goyazita, wardita, mitridatita (por exemplo, lixiviações de Ca e P levam a um excesso de Fe^{3+} na composição de mitridatitas alteradas).

O exposto permite concluir que o conjunto de técnicas aqui abordadas se presta ao controle mineralógico de espécies envolvidas em condições tais que a difração de raios-X não possa fazê-lo, isto é, quando ocorrem substituições isomórficas, existência de material amorfo aos raios-X, presença de grupos OH nos reticulados cristalinos. Saliente-se, porém, que tanto a espectroscopia de absorção na região do infravermelho como os métodos térmicos não constituem técnicas substitutivas à difração, mas antes a complementam.

Por sua vez, o uso do formalismo geoquímico no trato dos aspectos termodinâmicos teóricos, procede, na tentativa de explicar, de modo não só racional mas algo realista, a natureza dos depósitos, a geoquímica das alterações, as vantagens do estudo desenvolvido. Deste modo, ficam evidenciados certos aspectos

tos, tais como:

1) os parâmetros termodinâmicos relativos dos produtos de solubilidade permitiram elucidação bastante proveitosa do mecanismo de alterações geoquímicas ali processadas;

2) evidenciou-se que a atividade formal do H_3PO_4 e o pH constituem fatores fundamentais no controle físico-químico na gênese dos minerais aqui estudados;

3) a formação de crandallita (predominante em Jandiá e Pirocaua) seguramente depende das condições físico-químicas do ambiente, mas parece independender da natureza da rocha-mãe, ao contrário da augelita (predominante em Pirocaua e ausente em Jandiá) que se revela, aparentemente, associada à rocha de embasamento ou ao seu intemperismo algo diferenciado (formação de bauxita?);

4) a formação de variscita e da wavellita, tão intimamente relacionada com a atividade de ácido silícico, talvez tenha dependido fundamentalmente deste, no desenvolvimento do perfil de alteração das ocorrências aqui estudadas: um aumento na atividade do ácido provocou certa dispersão ou mesmo ausência desses fatos em certos horizontes;

5) a formação de mitridatita, termodinamicamente favorável parece depender tão somente de ocorrência de matriz de fosfato contendo Ca^{2+} e Fe^{3+} , ainda que em minerais diferentes, sob lixiviação adequada, razões pelas quais talvez a mitridatita se apresente tão associada a crandallita e a estrengita;

6) a julgar pelo estudo termodinâmico teórico a formação de estrengita parece depender de disponibilidades de íons Fe^{3+} em solução, o que parece ter ocorrido no perfil em Jandiá, ao contrário de Pirocaua, onde não se detectou estrengita e cujas soluções de fosfato não receberam Fe^{3+} em quantidades suficientes que permitissem sua precipitação.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, F.S. - 1937 - Notas sobre os fosfatos de Trauíra (Bauxita e Laterita fosforosa): Serv. Fom. Prod. Min. Bol. 13(4): 132-172.
- AHRENS, L.H.; TAYLOR, S.R. - 1961 - Spectrochemical analysis. 2. ed. London, Addison-Wesley Pub. 454 p.
- ALTSCHULER, Z.S.; JAFFE, E.B.; CUTTITA, F. - 1956 - The aluminium phosphate zone of the Bone Valley Formation, Flórida, and its uranium deposits. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 300: 495-504.
- ANGINO, E.E.; BILLINGS, G.K. - 1972 - Atomic Absorption Spectroscopy in Geology, London, Elsevier. 191 p.
- ARAKI, T.; FINNEY, J.J.; ZOLTAI, T. - 1968 - The crystal structure of augelite. Am. Mineral. 53: 1096-1103.
- ARGENTIÈRE, R. - 1971 - Notas sobre a ilha de Trauíra. Min. Met. 54(321): 110-112.
- AZÁROF, L.V.; BUERGER, M. - 1958 - Powder methods in X-ray crystallography. New York, Mcgraw-Hill. 342 p.
- BECK, W.R. - 1949 - Crystallographic inversions of the aluminum orthophosphate polymorphs and their relation to those of silica. Jour. Am. Ceram. Sei. 32(4): 147-151.
- BERNER, R.A. - 1971 - Principles of chemical sedimentology. London, Mcgraw-Hill Book. 232 p.
- BLANCHARD, F.N. - 1971 - Thermal analysis of crandallite. Quart. J. Fla. Acad. 34: 1-9.
- BLANCHARD, F.N. - 1972 - Physical and chemical data for crandallite from Alachua Conty, Flórida. Am. Mineral. 57: 473-484.
- BLOUNT, A.N. - 1974 - The crystal structure of crandallite. Am. Mineral. 59: 41-47.
- BOLT, G.H.; BRUGGENWERT, M.G.M. - 1978 - Soil chemistry. A Basic Elements. Amsterdam, Elsevier, 281 p.
- BUTLER, J.N. - 1964 - Ionic equilibria. A mathematical approach. Massachusetts, Addison-Wesley Publ. 300 p.

- CAPDECOMME, L. - 1952 - Sur les phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal). C.R. Acad. Sci. 235 (D): 187-189.
- CAPDECOMME, L. - 1953 - Etude mineralogique des gîtes de phosphates alumineux de la region de Thiès (Sénégal). In: XIX Congr. Internat. Geol. Alger. V. 11, p. 103-118.
- CAPDECOMME, L.; ORLIAC, M. - 1968 - Sur les caractères chimiques et thermiques des phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal). Coll. internat. phosphates miner. solides. Vol. 2: Phosphates naturels, phosphates dans l'agriculture. Toulouse 1967. 45-55.
- CHARPY, N.; NAHON, D. - 1978 - Contribution à l'étude lithostratigraphique du tertiaire du Bassin de Côte d'Ivoire. Rapp. Depart. Sci. Terre, Abidjan, Ser. Docum. 18. 25 p.
- CHESTER, R.; ELDERFIELD, H. - 1973 - An infrared study of clay minerals. 2. The identification of kaolinite group clays in deep sea sediments. Chem. Geol., 12: 281-288.
- CHUKHROV, F.V.; MOLEVA, Y.A.; ERMILOVA, L.P. - 1958 - New data concerning mitridatite. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Geol. 8: 16-26.
- CORREIA NEVES, J.M.; CARDOSO, R.N.; BRICHTA, A. - 1976 - Geologia e Mineralogia de depósitos de Wavellita e Turquesa da região de Conselheiro Mata, Diamantina-Minas Gerais. In: Anais do XXIX Congresso Brasileiro de Geologia, Ouro Preto. V. 3: 207-217.
- CORREIA NEVES, J.M.; LOPES NUNES, J.E.; LUCAS, D.B. - 1969 - Gibbsite as weathering product of pegmatitic feldspars from Zambézia (Mozambique). Rev. Ciências Geológicas. V. 2(A): 47-101.
- COSTA, J.L. et al., - 1975 - Projeto Gurupí; Relatório final de etapa. In: Brasil. Ministério das Minas e Energia. Belém, Convênio DNPM/CPRM V. 1.
- COSTA, J.L. et al., - 1977 - Projeto Gurupí; Relatório final de etapa. In: Brasil. Ministério das Minas e Energia. Belém. Convênio DNPM/CPRM. V. 1.
- COSTA, M.L. - 1980 - Geologia, Mineralogia, Geoquímica e Gênese dos Fosfatos de Jandiá, Cansa Perna e Itacupim no Pará, e Trauíra e Pirocaua no Maranhão. Tese de mestrado, Belém, NCGG/

- UFPa. 132 p.
- COSTA, M.L.; COSTA, W.A.M.; SCHWAB, R.G. - 1980 - Mineralogia das Ocorrências de Fosfatos Lateríticos do Pará e Maranhão (BRASIL). In: Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Santa Catarina, V. 4. p. 1982-1996.
- COSTA, M.L.; SÁ, J.H.S. - 1980 - Os Fosfatos Lateríticos da Amazônia Oriental: Geologia, Mineralogia, Geoquímica e Correlação com as Bauxitas da Amazônia. In: Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Santa Catarina. V. 3. p. 1459-1472.
- ERDOSH, G. - 1979 - The Ontario Carbonatite Province and its phosphate Potential. Econ. Geol. 2: 331-338.
- ESTEP, P.A. - 1973 - Infrared microanalysis for deducing the formation history of ferromanganese deposits. In: Inter-University Program of Research on ferromanganese deposits of the Ocean Floor, Phase 1, Report, Seabed Assessment Program, International Decade of Ocean Exploration, National Science Foundation, Washington, p. 45-74.
- FARMER, V.C. - 1974 - The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London. 650 p.
- FLICOTEAUX, R.; NAHON, D.; PAQUET, H. - 1977 - Genèse des phosphates alumineux à partir des sédiments argilo-phosphatés du Tertiaire de Lam-Lam (Sénégal). Suite Minéralogique. Permanences et changements de structures. Sci. Géol. Bull., 30(3): 153-174.
- FLICOTEAUX, R. - 1980 - Genèse des phosphates alumineux du Sénégal Occidental. Etapes et Guides de L'Altération. Tese de doutoramento. Marseilha (França), Universete de Droit, d'Economic et des sciences d'Aix-Marseille, 229 p.
- FREDERICKSON, L.D. - 1954 - Characterization of hydrated aluminas by infrared spectroscopy. Anal. Chem. 26: 1883-1885.
- FRIPIAT, J.J. - 1960 - Application de la spectroscopie infrarouge à l'étude des minéraux argileux. Bull. Gr. Fr. Argiles. 12: 25-41.
- GABSDEN, J.A. - 1975 - Infrared epectra of minerals and related inorganic compounds. London, Butterworths. 277 p.
- GARDNER, L.R. - 1970 - A chemical model for the origin of gibbsite from kaolinite. Am. Mineral. 55: 1380-1389.

- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. - 1965 - Solutions, minerals and equilibria. New York, Harper and Row. 450 p.
- GRIM, R.E.; ROWLAND, R.A. - 1942 - Differential Thermal Analysis of clay minerals and other hydrous materials. Am. Mineral. 27: 746-761.
- GRIM, R.E.; ROWLAND, R.A. - 1942 - Differential Thermal Analysis of clay minerals and other hydrous materials. Am. Mineral. 27: 801-818.
- GRIM, R.E. - 1953 - Clay mineralogy. London, McGraw-Hill. 250 p.
- GRUNER, J.W. - 1946 - Isostructural relationship of $AlPO_4$ and $SiSiO_4$. Am. Mineral. 31: 196.
- HELGESON, H.C. - 1969 - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. Jour. Sci. 267: 729-804.
- HUTCHISON, C.S. - 1974 - Laboratory Handbook of petrographic techniques. New York, Wiley-Interscience. 527.p.
- INGAMELLS, C.O. - 1970 - Lithium metaborate flux in silicate analysis. Anal. Chem. Acta. 52: 323-334.
- J.C.P.D.S. - 1974 - Powder diffraction file. Philadelphia, Joint Committee on powder diffraction standards.
- JEFFERY, P.G. - 1975 - Chemical methods of rock analysis. New York, Pergamon, 522 p.
- JOHAN, Z. - 1976 - S n galite, $Al_2(PO_4)(OH)_3 \cdot H_2O$, a new mineral. Lithos, 9: 165-171.
- KELLY, W. - 1956 - Application of Differential Thermal Analysis to Identification of the natural hydrous ferric oxides. Am. Mineral. 41: 353-355.
- KRAUSKOPF, K.B. - 1967 - Introduction to geochemistry, New York, McGraw-Hill Book Company. 721 p.
- KURYLENKO, C. - 1953 - Differential Analysis of dravite. C.R. Acad. Sci. Paris. 237: 735-736.
- LARSEN, E.S. - 1942 - The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from near Fair-Field, Utah. Am. Mineral. 27: 281-300.

- LARSEN, E.S. - 1942 - The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from near Fair-Field, Utah. Am. Mineral. 27: 350-372.
- LARSEN, E.S. - 1942 - The mineralogy and paragenesis of the variscite nodules from near Fair-Field, Utah. Am. Mineral. 27: 441-451.
- LINDSAY, W.L.; MORENO, E.C. - 1960 - Phosphate phase equilibria in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24: 177-182.
- LINDSAY, W.L.; PEECH, M.; CLARK, J.S. - 1959 - Solubility criteria for the existence of variscite in soils. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 23: 357-360.
- LYON, R.J.P. - 1967 - Infrared Absorption Spectroscopy in physical methods in determinative mineralogy. New York, Academic Press. 440 p.
- MACKENZIE, R.C. - 1966 - The Differential Thermal Investigation of clays. London, Academic Press. 388 p.
- MACKENZIE, R.C. - 1970 - Differential Thermal Analysis (Fundamental Aspects). New York, Vol. 1.
- MAHAN, B.H. - 1967 - University Chemistry. Massachusetts, Addison-Wesley, 550 p.
- MANLY, R.L., Jr. - 1950 - The Differential Thermal Analysis of certain phosphates. Am. Mineral. 35: 108-115.
- MARSHALL, C.E. - 1975 - The physical chemistry and mineralogy of soils. Soil Material. Robert. E. Krieger Publ. Comp. Huntington. V. 1.
- MAXWELL, J.A. - 1968 - Rock and Mineral Analysis. New York, Interscience Publishers. 584 p.
- MEITES, L. - 1963 - Handbook of Analytical Chemistry. New York, McGraw-Hill Book. 1000 p.
- MIRANDA, J. - 1940 - Bauxita Fosforosa da Serra do Pirocaua, Maranhão. Rio de Janeiro, DNPM/DGM. 14 p.
- MOENKE, H. - 1962 - Mineralspektren. Akademie Verlag, Berlin.
- MOORE, P.B. - 1970 - Crystal chemistry of the iron phosphates. Am. Mineral. 55: 135-169.

- MOORE, P.B.; ARAKI, T. - 1977 - Mitridatita, $\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Fe}_9^{3+}\text{O}_6(\text{PO}_4)_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. A noteworthy octahedral sheet structure. Inorg. Chem. 16: 1096-1106.
- MOURA, P. - 1936 - Rio Gurupí. Bol. do Serv. Geol. Mineral. Rio de Janeiro. 78: 1-44.
- NAHON, D. - 1976 - Cuirasses ferruginenses et encroûtements calcaires du Sénégal Occidental et en Mauritanie - Systems Evolutifs: Geochimie, Structures, Relais et Coexistence. Sci. Geol. Mem. 44: 232 p.
- NAKAMOTO, K. - 1970 - Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds. 2 ed. London, Wiley-Interscience. 338 p.
- NRIAGU, J.O. - 1972 - Stability of vivianite and ion-pair formation in the system $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Geoch. Cosmoch. Acta. 36: 459-470.
- NRIAGU, J.O. - 1976 - Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments. Canadian J. of Earth Sci. 13(6): 716-736.
- NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. - 1971 - Infrared spectra of inorganic compounds. New York, Academic Press. 321 p.
- OLIVEIRA, N.P. - 1977 - Fosfatos da Região de Santa Luzia (norte do Estado do Pará). Tese de mestrado. Belém, NCGG/UFPa. 100 p.
- OLIVEIRA, N.P.; SCHWAB, R.G. - 1980 - Itacupim: Um exemplo da Influência do Fosfato sobre o Desenvolvimento de Perfis Lateríticos. In: Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Geologia, Santa Catarina, V. 1. p. 184-196.
- OWENS, J.P.; ALTSCHULER, Z.S.; BERMAN, R. - 1960 - Millisite in phosphorite from Homeland, Flórida. Am. Mineral. 45(5): 547-561.
- RABELLO, C.Q. - 1945 - Bauxita Fosforosa de Pirocaua, Turiaçu. Maranhão. Min. Met. 9(51): 123-126.
- REYMÃO, M.F.F.; LIMA, W.N. - 1982 - Caracterização de Hidroxi-fosfatos por Espectroscopia no Infravermelho e Análise Térmica Diferencial. Amostras de Pirocaua(MA) e Jandiá(PA). In: Anais do XXXII Congresso Brasileiro de Geologia. Bahia. V. 2. p. 682-694
- SAKAMOTO, T.; VARGAS, L.F.C. - 1956 - Relatório preliminar sobre

- o depósito de bauxita fosforosa na ilha de Trauíra . Mun. Cândido Mendes. Estado do Maranhão e Relatório preliminar sobre o depósito de bauxita fosforosa no Morro de Pirocaua. Mun. Cândido Mendes, Estado do Maranhão, In notas sobre: 1) Depósitos de evaporitos da Bacia Amazônica; 2) Minérios de bauxitas fosforosa do Maranhão; 3) Reconhecimento geológico em áreas do Estado do Amazonas e Território de Rio Branco e Rondônia (súmula organizada por C. Pandolfo). Tomo II. Belém, SPVEA, p. 77-121.
- SHAPIRO, E. - 1967 - Rapid analysis of rocks minerals by a single solution method. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper. 575 B: 187B-191B.
- SIQUEIRA, N.V.M. - 1982 - O Padrão de Distribuição de Elementos Principais e Traços nas Lateritas Fosfatadas da Chapada de Pirocaua(MA). Tese de mestrado. Belém, NCGG/UFPa. 200 p.
- SLANSKY, M.; LALLEMAND, A.; MILLOT, G. - 1964 - La sédimentation et l'altération des formations phosphatées des gisements de Taiba (République de Sénégal). Bull.Serv. Carte Géol. Als. Lorr. 17(4): 311-324.
- SMYKATZ-KLOSS, W. - 1974 - Differential Thermal Analysis. New York, Springer-Verlag, 185 p.
- STUBICAN, V.; ROY, R. - 1961 - Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicates. Am. Mineral. 46: 32-51.
- SUSZCZYNSKI, E.F. - 1975 - Os recursos minerais e potenciais do Brasil e sua metalogenia, Rio de Janeiro, Interciência. 356 p.
- TARDY, Y.; GARRELS, R.M. - 1974 - A method of estimating the Gibbs free energies of formation of layer silicates. Geochim. Cosmochim. Acta. 38: 1101-1116.
- TARDY, Y.; GARRELS, R.M. - 1976 - Prediction of Gibbs free energies of formation, I. Relationships among Gibbs free energies of formation of hydroxides, oxides and aqueous ions. Geochim. Cosmochim. Acta. 40: 1051-1056.
- TARDY, Y.; GARRELS, R.M. - 1977 - Prediction of Gibbs free energies of formation of compounds from the elements, II. Monovalent and divalent metal silicates. Geochim. Cosmochim. Acta. 41: 87-92.

- TARDY, Y.; GARTNER, L. - 1977 - Relationships among Gibbs free energies of formation of sulfates, nitrates, carbonates, oxides and aqueous ions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63: 89-102.
- TARDY, Y.; VIEILLARD, P. - 1977 - Relationships among Gibbs free energies and enthalpies of formation of phosphates, oxides and aqueous ions. *Contrib. Mineral. Petrol.* 63: 75-88.
- TODOR, D.N. - 1976 - Thermal Analysis of Minerals. Bucarest. Abacus Press. 255 p.
- VANDER MAREL, ZWIERS, J.H.L. - 1959 - O-H stretching bands of the kaolin minerals. *Silicates industriels.* 24: 359-363.
- VAN WAMBEKE, L. - 1971 - The problem of cation deficiencies in some phosphates due to alteration processes. *Am. Mineral.* 56: 1366-1384.
- VIEILLARD, P. - 1978 - *Geochimie des phosphates. Etude thermodynamique. Application à la genèse et à l'alteration des apatites.* Strasbourg (France). Université. Louis Pasteur. *Sci. Geol. Mem.* 51: 200 p.
- VIEILLARD, P.; TARDY, Y.; NAHON, D. - 1979 - Stability fields of clays and aluminum phosphates: paragenesis in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. *Am. Mineral.* 64: 626-634.
- VOGEL, A.I. - 1978 - *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis.* London, Longmans & Green. 1216 p.
- WAGMAN, D.D.; EVANS, W.H.; PARKER, V.B.; HALOW, I.; BAILEY, S.M.; SCHUMM, R.H. - 1968 - Selected values of chemical thermodynamic properties. *Natt. Bur. Stand Tech. Note* 270(3). 264 p.
- WEDEPOHL, K.H. - 1969 - *Handbook of geochemistry.* New York, Springer-Verlag. V. II/I.
- WENDLANDT, W.W. - 1974 - *Thermal Methods of Analysis*, 2 ed. New York, John Wiley & Sons. 355 p.
- WINCHELL, A.N.; WINCHELL, H. - 1951 - *Elements of optical mineralogy; an introduction to microscopic petrography.* 4 ed. New York. John Wiley. Parte II.