

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

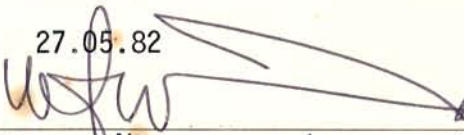
O PADRÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS PRINCIPAIS E TRAÇOS
NAS LATERITAS FOSFATADAS DA CHAPADA DE PIROCAUA (MA)

Tese Apresentada por
NATALINO VALENTE MOREIRA DE SIQUEIRA
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: 27.05.82


WATERLOO NAPOLEAO DE LIMA (Orientador)


ELDEMAR ALBUQUERQUE MENOR

NILSON PINTO DE OLIVEIRA

AGRADECIMENTOS

Gostaria de externar meus sinceros agradecimentos às seguintes pessoas e entidades que colaboraram decisivamente para a realização deste trabalho.

- Ao Dr. Waterloo Napoleão de Lima pela dedicação na orientação da tese.

- Aos Drs. Nilson Pinto de Oliveira e Eldenor de Albuquerque Menor pelas sugestões e críticas como integrantes da Banca Examinadora.

- Ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas, pelo apoio.

- Ao Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor Nuclear - PRONUCLEAR - que me concedeu uma bolsa de estudo durante o período do curso.

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq - que através o Projeto Fosfato propiciou o apoio financeiro deste trabalho.

- A Maria de Fátima Fernandes Reymão pelo seu incentivo e participação nos trabalhos de campo e analíticos.

- A todos os professores e colegas do Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da Universidade Federal do Pará que me transmitiram ensinamentos durante o curso de Pós-Graduação.

- A bibliotecária Lourdes Márcia Nogueira Leite e a secretária Aracilda da Costa Santos pelos serviços de revisão de referências bibliográficas e serviços datilográficos.

- Aos técnicos Raimundo Nonato Pinto de Oliveira, Manoel João Pereira Magalhães, José Herculano da Silva Neto e Newton Carlos Riker e as demais pessoas e instituições que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

S U M Á R I O

<u>AGRADECIMENTOS</u>	
<u>RESUMO</u>	
<u>ABSTRACT</u>	3
1 <u>INTRODUÇÃO</u>	5
2 <u>PESQUISA BIBLIOGRÁFICA</u>	7
2.1 <u>Generalidades sobre a Distribuição de Elementos Químicos em Lateritas</u>	7
2.1.1 Caracteres Mais Elementares das Lateritas ...	7
2.1.2 Fosfatos Desenvolvidos em Lateritas: os exemplos de Bone Valley (Flórida) e do Senegal (África)	8
2.1.3 Distribuição de Elementos Traços em Lateritas: Considerações Gerais e Alguns exemplos Representativos	13
2.2 <u>Fosfatos Desenvolvidos em Lateritas na Região Nordeste do Pará e Noroeste do Maranhão: Breves Considerações Sobre os Principais Trabalhos Publicados e relatórios Disponíveis</u>	14
3 <u>ASPECTOS FÍSIOGRÁFICOS E GEOLÓGICOS REGIONAIS</u> ...	22
4 <u>MÉTODOS DE TRABALHO</u>	27
4.1 <u>Técnicas de Campo</u>	27
4.1.1 Mapeamento Plani-Altimétrico e Geológico	27
4.1.1.2 Amostragem	
4.2 <u>Técnicas de Laboratório</u>	28
4.2.1 Ensaio Preliminares	28
4.2.2 Tratamento Mecânico das Amostras	29
4.2.3 Medidas Físico-Químicas e Análise Química das Amostras	29
4.2.4 Difractometria de Raios-X	36
4.2.5 Microscopia ótica	36
4.3 <u>Processamento Estatístico: Matriz de Correlação Entre os Elementos Químicos</u>	32

5	<u>CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS, MINERALÓGICAS E GEOQUÍMICAS DA LATERITA FOSFATADA DA CHAPADA DE PIROCAUA</u>	41
5.1	<u>Caracteres Litológicos do perfil</u>	41
5.2	<u>Descrição Macroscópica dos Perfis</u>	44
5.3	<u>Composição Mineralógica dos Perfis</u>	48
5.3.1	Considerações Gerais Sobre os Resultados obtidos pelo Exame Macroscópico, pela difratometria de Raios-X e por Microscopia ótica	48
5.3.2	Relação entre a Litologia e a Mineralogia observada	48
5.3.3	Considerações Gerais Sobre a Ocorrência dos Minerais e Observações Preliminares em Microscópio	51
5.4	<u>Composição Química dos Perfis</u>	66
5.4.1	Considerações Gerais Sobre os Resultados Obtidos pela Análise Química	66
5.4.2	Variação da Composição Química ao Longo do Perfil	72
5.4.3	Considerações sobre Ganhos e Perdas dos Constituintes Químicos	89
5.4.4	Breve Estudo de Correlação pH, Eh e a Variação da Composição Química no Perfil	100
5.5	<u>Considerações Gerais Sobre a Geoquímica das Águas Coletadas</u>	116
5.6	<u>Geoquímica das Alterações: Considerações Finais</u>	133
5.6.1	Breve Estudo do Equilíbrio Químico	133
5.6.2	O Desenvolvimento do Caráter Ácido no perfil Estudado	141
5.6.3	Equilíbrio de Oxi-Redução Predominantes em Pirocaua	149
5.6.4	Intemperismo Laterítico de Silicatos Essenciais em Pirocaua	152
5.7	<u>Geoquímica dos Elementos Maiores, Menores e Traços</u>	158
5.7.1	Correlações Geoquímicas	158
5.7.2	Subsídios à Geoquímica do P e do Sr	166

6	<u>CONCLUSÕES</u>	169
7	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	175
8	<u>ANEXOS</u>	184
8.1	<u>Tabelas, Figuras, Fotos e Programas Computacio nais</u>	185/211
8.2	<u>Composições Químicas dos Minerais Citados nes te Trabalho e Relacionados com Pirocaua(MA)....</u>	212

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

TABELAS

1	Técnicas, equipamentos e reagentes químicos empregados nos diferentes procedimentos em laboratório para análise de amostras sólidas	38
2	Métodos e equipamentos empregados nos diferentes, procedimentos em laboratório para análise de águas	39
3	Minerais transparentes separados pelo bromofórmio. Montagem em lâmina transparente convencional, utilizando bálsamo do Canadá. Resultados de contagem de minerais em grãos (%). Fração granulométrica: 20 - 50µ. Chapada do Pirocaua (MA), poço 3	49
4	Minerais transparentes separados pelo bromofórmio. Montagem em lâmina transparente convencional, utilizando bálsamo do Canadá. Resultados de contagem de minerais em grãos (%). Fração granulométrica: 20 - 50µ. Chapada do Pirocaua (MA), poço 5	50
5	Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua, poço 1	52
6	Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua, poço 3	53
7	Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua, poço 5	54
8	Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua, poço 7	55
9	Resultados de análises químicas para rocha total, poço 1	68
10	Resultados de análises químicas para rocha total, poço 3	69

11	Resultados de análises químicas para rocha total, poço 5	70
12	Resultados de análises químicas para rocha total, poço 7	71
13	Resultados de análise semi-quantitativa mediante espectrografia de emissão. Intervalos aproximados de teores (em ppm) de elementos traços em amostras representativas coletadas em diferentes profundidades. Chapada do Pirocaua (MA), poço 5	73
14	Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA), poço 1	91
15	Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA), poço 3	92
16	Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA), poço 5	93
17	Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA), poço 7	94
18	Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\% \times 10^4$). Chapada do Pirocaua(MA). poço 1	96
19	Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\% \times 10^4$). Chapada do Pirocaua(MA). poço 3	97
20	Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\% \times 10^4$). Chapada do Pirocaua(MA). poço 5	98
21	Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\% \times 10^4$). Chapada do Pirocaua(MA). poço 7	99
22	Leituras das medidas de pH e Eh em solução aquosa de amostras sólidas em perfil de altera	

	ção. Chapada do Pirocaua(MA). poço 1	101
23	Leituras das medidas de pH e Eh em solução a quosa de amostras sólidas em perfil de altera ção. Chapada do Pirocaua(MA). poço 3	102
24	Leituras das medidas de pH e Eh em solução a quosa de amostras sólidas em perfil de altera ção. Chapada do Pirocaua(MA). poço 5	103
25	Leituras das medidas de pH e Eh em solução a quosa de amostras sólidas em perfil de altera ção. Chapada do Pirocaua(MA). poço 7	104
26	Constituintes químicos e medidas físico-quími cas de amostras de águas de lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Profundida des aproximada; 9m. Chapada do Pirocaua (MA). poços 1, 3 e 5	117

FIGURAS

1	Mapa geológico e geográfico dos arredores da Chapada do Pirocaua(MA).	23
2	Mapa plani-altimétrico da serra do Pirocaua (MA)	24
3	Mapa geológico da área da chapada do Pirocaua (MA)	42
4	Corte esquemático dos caracteres litológicos da Chapada do Pirocaua (MA)	43
5	Distribuição mineralógica, poço 1	56
6	Distribuição mineralógica, poço 3	57
7	Distribuição mineralógica, poço 5	58
8	Distribuição mineralógica, poço 7	59
9	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 1	74

10	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 1	75
11	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 3	78
12	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 3	77
13	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 5	78
14	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 5	79
15	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 7	80
16	Distribuição de elementos maiores e menores segundo a profundidade, poço 7	81
17	Distribuição de elementos traços segundo a profundidade, poço 1	82
18	Distribuição de elementos traços segundo a profundidade, poço 3	83
19	Distribuição de elementos traços segundo a profundidade, poço 5	84
20	Distribuição de elementos traços segundo a profundidade, poço 7	85
21	Distribuição das medidas de Eh-pH em solução aquosa 8 amostras. Chapada do Pirocaua(MA). Poço 1	105
22	Distribuição das medidas de Eh-pH em solução aquosa 8 amostras. Chapada do Pirocaua(MA). Poço 3	106
23	Distribuição das medidas de Eh-pH em solução aquosa 8 amostras. Chapada do Pirocaua(MA). Poço 5	107
24	Distribuição das medidas de Eh-pH em solução aquosa 8 amostras. Chapada do Pirocaua(MA). Poço 7	108

25	Correlação entre pH, Eh e variação dos conteúdos de Fe_2O_3 , P_2O_5 e CaO em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua(MA). poço 1	109
26	Correlação entre pH, Eh e variação dos conteúdos de Fe_2O_3 , P_2O_5 e CaO em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua(MA), poço 3	110
27	Correlação entre pH, Eh e variação dos conteúdos de Fe_2O_3 , P_2O_5 e CaO em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua(MA). poço 5	111
28	Correlação entre pH, Eh e variação dos conteúdos de Fe_2O_3 , P_2O_5 e CaO em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua(MA), poço 7	112
29	Relação entre a condutividade e a soma de cátions presentes em solução. Águas circulantes em perfil de alteração. Profundidade aproximada: 9m. Chapada do Pirocaua(MA). poços 1, 3 e 5	122
30	Relação entre a condutividade e a soma de ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) presentes em solução. Águas circulantes em perfil de alteração: Profundidade: 9m. Chapada do Pirocaua(MA). poços 1, 3 e 5.	123
31	Relação entre a soma de miliequivalentes de Fe^{3+} e Al^{3+} com o pH. Águas circulantes em perfil de alteração. Profundidade aproximada 9m. Chapada do Pirocaua(MA). poços 1, 3 e 5	124
32	Distribuição das medidas de Eh-pH em diagrama. Lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua(MA). poços 1 3 e 5. Profundidade aproximada: 9m.	125
33	Diagrama de estabilidade, Sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$	136
34	Diagrama de estabilidade, Sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$	137

FIGURAS (ANEXOS)

A/1	Análise espectroquímica de emissão. Curva analítica para o cobre	185
A/2	Análise espectroquímica de emissão. Curva analítica para o molibdênio	186
A/3	Análise espectroquímica de emissão. Curva analítica para o vanádio	187
A/4	Matriz de correlação entre algumas medidas físico-químicas e teores de constituintes químicos em águas de lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua(MA). poços 1, 3 e 5	190
A/5	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 1	192
A/6	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 1	193
A/7	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 3	194
A/8	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 3	195
A/9	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 5	196
A/10	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 5	197
A/11	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 7	198
A/12	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e traços. Perfil de alteração. Pirocaua	

	(MA), poço 7	199
A/13	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e terras raras. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 1	200
A/14	Matriz de correlação. Elementos traços e terras raras. Perfil de alteração. Pirocaua (MA). poço 1	201
A/15	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e terras raras. Perfil de alteração. Pirocaua (MA), poço 5	202
A/16	Matriz de correlação. Elementos traços e terras raras. Perfil de alteração. Pirocaua (MA). poço 5	203
A/17	Matriz de correlação. Elementos maiores, menores e terras raras. Perfil de alteração. Pirocaua (MA). poço 7	204
A/18	Matriz de correlação. Elementos traços e terras raras. Perfil de alteração Pirocaua (MA). poço 7	205

TABELAS (ANEXOS)

A/1	Padrão difratométrico dos principais minerais ocorrentes em Pirocaua	184
A/2	Índices hidrogeoquímicos calculados para as águas coletadas. Lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua (MA). poço 1, 3 e 5	188
A/3	Valores numéricos de mobilidades relativas de constituintes químicos em ambiente laterítico	189
A/4	Expressões de produtos de solubilidade (a 25°C), em meio ácido	191

FOTOS (ANEXOS)

A/1	Vegetação do Cimo da Serra	206
A/2	Fosfato tipo "Pele de Onça"	207
A/3	Oólitos e Pisólitos de fosfato de alumínio (Augelita) e alumínio - cálcio (Crandallita- Goyazita)	208

PROGRAMAS COMPUTACIONAIS (ANEXOS)

A/1	Programa para gravação dos dados brutos <u>uti</u> lizado no cálculo da matriz de correlação	209
A/2	Programa para padronização de uma <u>distribui</u> ção normal utilizado no cálculo da matriz de correlação	210
A/3	Programa para cálculo da matriz de correlação.	211

RESUMO

A evolução química e mineralógica da laterita fosfata da Chapada do Pirocaua (MA) foi estudada com base em dados referentes a estruturação do depósito, a distribuição mineralógica, a variação da composição química ao longo do perfil, ao quimismo das águas da região, complementados por interpretações de dados termodinâmicos, procurando-se definir os fatores que controlaram a distribuição dos elementos durante a formação do depósito.

A chapada Pirocaua localiza-se no litoral noroeste do estado do Maranhão, próximo a foz do rio Maracaçumé. Na chapada, de altitude de 105 m, ocorre uma laterita fosfatada, cujo perfil apresenta mais de 50 m de espessura. O perfil apresenta cinco horizontes da base para o topo: rocha - mãe (não atingida nos perfis estudados, mas provavelmente sendo filitos do grupo Gurupi), horizonte de transição (filito parcialmente alterado), horizonte caulínico, horizonte fosfático e crosta ferruginosa.

O horizonte fosfático, com espessura média de 5 a 6 m, contém principalmente augelita e em menor escala crandallita-goyazita; subordinadamente ocorrem: variscita, wavellita e senegallita.

Os resultados obtidos evidenciam a importância da flutuação do nível hidrostático na formação do horizonte fosfático. Durante a formação do depósito foi relevante também a redução da atividade do ácido silícico e o simultâneo aumento do caráter ácido da base para o topo do perfil. Nessas condições verificou-se a migração do Fe^{2+} em direção as zonas superiores do depósito e sua fixação na forma de Fe^{3+} nas zonas mais oxidantes. As difusões do fosfato no perfil foram em grande parte facilitadas pelas afinidades argilominerais-fosfato, mediante mecanismo no qual as águas subterrâneas desempenham papel de grande importância.

O estudo da distribuição de elementos maiores menores e traços (Fe, P, Al, Si, Ti, Ca, Sr, Mg, Mn, Na, K, B, Mo, Ga, Cu, Ni, V e Cr) nos permite concluir que:

- O aumento do teor de Fe de níveis inferiores até a crosta ferruginosa está vinculado ao aumento dos teores de hematita e goethita; Igualmente, altos teores de Al e P são relacionados a presença de fosfatos de Al e de fosfatos de Al-Ca.

- Os teores de Si apresentam-se quase que uniformemente distribuídos na zona de laterização mais intensa (crosta ferruginosa e horizonte fosfático). Porém há um crescimento elevado em termos de concentração no horizonte caulínico, devido a presença da caulinita.

- O Ti por sua vez, fixado no anatásio e no rutilo apresenta-se mais ou menos uniforme ao longo do perfil.

- O Ca e o Sr são fixados preferencialmente nos fosfatos, notadamente na crandallita-goyazita.

- Mg, Na e K foram fortemente lixiviados durante o desenvolvimento do perfil.

- O elemento B parece visivelmente associado a turmalina (dravita).

- Os teores de Mn e Mo não apresentam variações quantitativas apreciáveis nos perfis, enquanto que concentrações relativamente elevadas de Ga, V e Cr são detectadas no horizonte fosfático e na crosta ferruginosa.

- Cu e Ni distribuem-se de modo algo semelhante, tendo em vista provável diadoquia com o Mg^{2+} , possivelmente em minerais resistatos.

Cálculos de ganhos e perdas indicam que, se a rocha - mãe tem a composição de um filito médio, é necessário um enriquecimento extremo de P e Sr para a formação do horizonte fosfático. Em vista disso conclui-se que: 1) ou a rocha - mãe tem um teor de P e Sr superior a média dos filitos ou 2) o fosfato provém de outras fontes. Sugere-se pois, a realização de uma sondagem profunda que atinja a rocha metasedimentar situada abaixo do depósito, para determinações de seu conteúdo nos dois elementos citados.

ABSTRACT

The phosphate - laterite of Pirocaua (state of Maranhão) was studied with basis on several lines of evidence, namely, structure of the deposit, mineral distribution, variations in chemical composition and chemistry of ground waters in the region. The distribution of elements during the formation of the deposit is interpreted and the conditioning factors analysed.

The Pirocaua hill occurs on the coast in the northwestern part of Maranhão state, near the mouth of the river Maracaçume. The hill is 105 m high and the phosphate occurs near the top, and it was possible to study across section of about 50 m. Five horizons were defined, in the order towards the top: parent rock, which was not reached, but is probably phyllite of the Gurupi group; transition horizon, with partially altered phyllite; kaolinite horizon; phosphate horizon; and iron-rich crust.

The phosphate horizon has an average thickness of 5 to 6 m and contains mostly augelite and smaller amounts of crandallite-goyazite; these are also small amounts of variscite, wavellite and senegalite.

Our results show that fluctuations of the hydrostatic level were important during the formation of the phosphate horizon. When the deposit was formed there was also a decrease of the activity of the silicic acid and a parallel increase of acidity towards the top of the cross-section studied. In these conditions, Fe^{2+} migrated towards the top of the deposit and was precipitated as Fe^{3+} in the oxidizing zone. Migration of phosphate was in part due to its affinity to clay minerals, in which mechanism ground water played a major role.

The distribution of several elements (Fe, P, Al, Si, Ti, Ca, Sr, Mg, Mn, Na, K, B, Mo, Ga, Cu, Ni, V e Cr) shows that:

- The increase in iron contents from the lowermost horizon to the iron-rich top is related to the increase in the contents of hematite and goethite, similarly, high contents of Al and P are related to the occurrence of Al- and Al-Ca-phosphate.

- Si contents show little variation in the laterite zone and phosphate horizon; as can be expected, its values are much

higher in the kaolinite horizon.

- Ti shows only a small variation in the cross section and is found mostly in anatase.

- Ca and Sr are found mostly in the phosphates, particularly crandallite-goyazite.

- Mg, Na and K were all strongly bleached during the process.

- B is obviously associated with tourmaline (dravite).

- While Mn and Mo show only little variation, the highest concentrations of Ga, V and Cr are found in the phosphate horizon and iron - rich crust.

- Cu and Ni show a similar distribution and their behaviour is probably influenced by their chemical similarity to Mg.

Mass balance calculations indicate that of the parent-rock is a phyllite, it is necessary an extreme enrichment in P and Sr to give the composition of the phosphate horizon. With basis on these observations we conclude that: 1) the parent-rock must have contents of P and Sr higher than the average for phyllites; or 2) the phosphate has some other source. We support therefore that drill-holes be made in order to collect samples of the metasediments beneath the deposit to determine the concentrations of the two elements in these rocks.

1 INTRODUÇÃO

Pesquisadores brasileiros e estrangeiros têm procurado contribuir ao estudo geoquímico dos fosfatos aluminosos ocorrentes no noroeste do Maranhão e nordeste do Pará.

Têm-se desenvolvido trabalhos visando especular algo sobre a gênese dessas espécies, as alterações geoquímicas ali processadas, a distribuição de elementos químicos nos perfis e em minerais isolados, na tentativa de melhor contribuir ao conhecimento dos múltiplos fatores que originaram tais depósitos.

Tentativas semelhantes tem ocorrido no Senegal (África), onde pesquisadores estrangeiros, notadamente franceses, têm se dedicado aos mesmos tipos de estudo, esclarecendo fatos geológico-geoquímicos importantíssimos ao conhecimento da geoquímica moderna. Tais estudos têm estreita ligação com os que estão sendo efetuados no Brasil, notadamente na Universidade Federal do Pará, no seu Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas.

O presente estudo concentra-se nos fosfatos existentes na assim denominada chapada do Pirocaua, no município de Cândido Mendes, no noroeste do Maranhão. Tal depósito já mereceu estudos anteriores, dedicados principalmente a seus aspectos geológicos e com menor ênfase aos aspectos mineralógicos e geoquímicos.

Este trabalho visa contribuir ao estudo geoquímico desse depósito, na tentativa de fornecer subsídios ao esclarecimento dos fatores controladores da migração geoquímica, da sequência de alteração dos minerais, da neoformação de certos minerais, de suas estabilidades e das associações geoquímicas detectadas. A partir desses dados procura-se especular sobre a gênese dos materiais estudados.

A realização deste trabalho envolveu, assim:

- em primeira instância, uma pesquisa bibliográfica, sobre o tema em estudo.

- em segunda instância, um trabalho de mapeamento topográfico e geológico da ocorrência, técnicas de amostragem e definição da estruturação do depósito (definição da sequência de

de horizontal.

- em terceira instância, a utilização dos recursos experimentais, análise química, mineralógica, processamento estatístico computacional, etc.....

- a quarta e última parte consistiu na avaliação dos resultados obtidos, seu confronto com os conhecimentos disponíveis e interpretação dos fenômenos geoquímicos.

2 PESQUISA BIBLIOGRÁFICA

2.1 Generalidades Sobre a Distribuição de Elementos Químicos em Lateritas

2.1.1 Caracteres mais elementares das lateritas

Embora o termo "laterita" ainda seja usado para designar as crostas ferruginosas, a definição tem sido estendida aos mantos intemperizados mais profundos, localizados abaixo de solos tropicais, consistindo de massas concrecionárias, terrosa ou granular, compostas principalmente de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio; se o ferro predomina, tais espécies são denominadas "lateritas ferruginosas", enquanto que quando o alumínio predomina são chamadas "bauxitas" (Levinson, 1974; Valetton, 1972; Maignien, 1966).

Mineralogicamente, as lateritas ferruginosas são misturas de hematita e goethita, enquanto que as bauxitas são misturas de gibbsita, boehmita e, mais raramente, de diásporo.

As bauxitas desenvolvem-se comumente a partir de rochas ricas em alumínio, tais como sienito ou argilas, enquanto que as lateritas ferruginosas são encontradas em muito maior variedades de rochas.

As condições ótimas de formação de lateritas demonstram serem as de elevadas precipitações pluviométricas, altas temperaturas ambientais, intensa lixiviação, ambiente fortemente oxidante, topografia plana e elevada, longa atuação do intemperismo, rocha-mãe quimicamente instável, etc ... Tais condições são encontradas nos trópicos, particularmente onde a drenagem é boa, embora nem sempre sejam encontrados somente solos lateríticos em regiões tropicais. Sob condições favoráveis à formação de lateritas, há inibição do acúmulo de matéria orgânica e a intensa lixiviação remove os metais alcalinos, alcalino-terrosos e outros elementos móveis e até mesmo a sílica. Isto resulta no enriquecimento de ferro, alumínio, titânio e de alguns poucos elementos traços como o nióbio, o gálio, o crômio, o vanádio e o níquel (Levinson, 1974; Valetton, 1972; Loughnan, 1969).

Os detalhes do mecanismo de formação de bauxitas

e lateritas ferruginosas têm sido largamente arguidos por pedólogos, geólogos, químicos, etc.

De acordo com Bayliss (1972) o perfil laterítico é dividido em quatro horizontes: A, B, C e D, correspondentes, respectivamente, aos termos "solo", "concrecionário", "lixiviado" e "rocha-mãe", empregados por vários autores. A parte inferior do horizonte C, saturado em água, é constituída, predominantemente, de caulinita e caracteriza-se pela remoção dos elementos mais móveis e pela retenção da textura da rocha-mãe (horizonte D); na parte superior do horizonte C, inteiramente dentro da zona de flutuação sazonal do nível hidrostático ocorre lixiviação e migração de certos elementos, não só para baixo, mas também para cima, caracterizando-a como a zona de laterização mais intensa (por exemplo, o ferro, após liberar-se do mineral original, migra para cima, no estado ferroso, transportado principalmente por capilaridade, sendo, após oxidado dando o insolúvel óxido férrico, inicialmente na forma de goethita, a qual posteriormente, pode transformar-se em hematita). O horizonte B, de textura concrecionária ou pisolítica, é constituído por espécies insolúveis, notadamente de ferro e alumínio, redepositadas. O horizonte A é um solo característico.

2.1.2 Fosfatos Desenvolvidos em Lateritas: Os Exemplos de Bone Valley (Flórida) e do Senegal (África)

A literatura científica registra a formação de fosfato de alumínio e fosfato duplos de alumínio e cálcio (com o estrôncio substituindo parcialmente o cálcio), em perfis lateríticos, formados pela alteração de sedimentos argilo-fosfatados, ricos em carbonato de cálcio, em depósitos ocorrentes, por exemplo, em Bone Valley, na Flórida (Altschuler, 1973), e nos depósitos de Thiès e Taiba, no Senegal (Visse, 1952; Capdecombe, 1952 e 1953; Slansky et alii, 1964; Capdecombe e Orliac, 1968; Menor, 1975; Tessier, Flicoteaux e Lappartient, 1979; Flicoteaux, Nahon e Paquet, 1977; Lucas, Menor e Prévôt, 1979; Flicoteaux, 1980).

Os caracteres litológicos e mineralógicos do perfil em Bone Valley podem ser assim resumidos;

1. Uma parte inferior, constituída de camadas de fosfato de cálcio (uma fluorapatita contendo uns 3% de carbonato, concentrada notadamente na base do perfil), areia e argila (predo

minantemente, uma montmorillonita rica em ferro, na parte inferior, e caulinita, na parte superior;

2. Uma parte média constituída de areia e argila contendo algum fosfato de cálcio residual (fluorapatita) na sua base, onde predominam fosfatos de cálcio e alumínio como a crandallita e a millisita, na sua seção intermediária, e fosfato de alumínio (wavellita) no seu topo. Na porção superior desta zona concentra-se urânio.

3. No topo do perfil, uma camada constituída predominante de areia quartzosa.

As características mais gerais do perfil em Thiés são:

- Na base, argilas (sobretudo attapulgita e montmorillonita) e sedimentos argilo-fosfatados, contendo, apenas, fosfato de cálcio (uma fluorcarbonato-apatita);

- Alternância variada de argilas limoníticas e fosfato de cálcio até o aparecimento de fosfatos duplos de cálcio e alumínio;

- Conjunto característico de fosfato duplo de cálcio e alumínio (notadamente a crandallita);

- Fosfato de alumínio (notadamente a augelita);

- Uma crosta ferruginosa, seguida de uma camada superficial terrosa, contendo fosfato de alumínio (augelita).

De modo simplificado as características do perfil em Taiba descritas da base para o topo do perfil, são:

- Na base, argilas contendo attapulgita e, acima deste, montmorillonita;

- Camada de fosfato de cálcio (fluorapatita pouco carbonatada), separada, às vezes, por níveis argilosos e arenosos;

- Argila marrom contendo ferro e fosfato, com predominância de montmorillonita e fluorapatita;

- Fosfato duplo de cálcio e alumínio (crandallita);

- Níveis de fosfato de alumínio (augelita) associados a material laterítico;

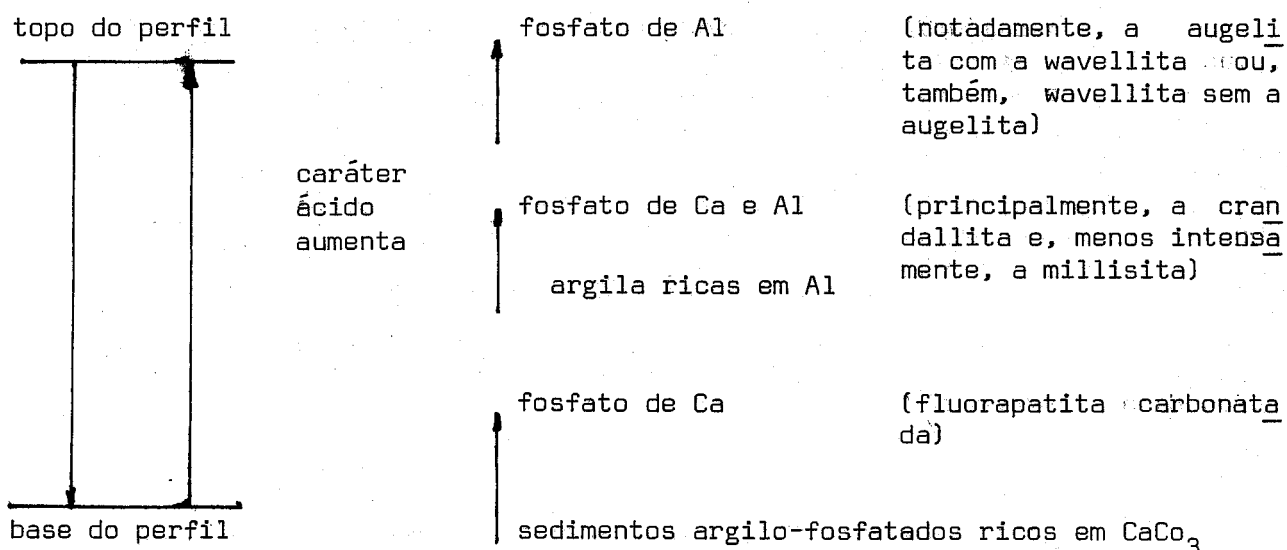
- Concentrações ferruginosas (teores acima de 80% em Fe_2O_3).

Conforme estudos desenvolvidos por Tessier, Flicoteaux e Lappartient (1979), nos depósitos do Senegal as espécies mineralógicas de fosfato de cálcio, que permitiram o desenvolvimento de outros fosfatos, nos quais o cálcio pode constituir-se em um elemento traço, estão contidas em sedimentos marinhos.

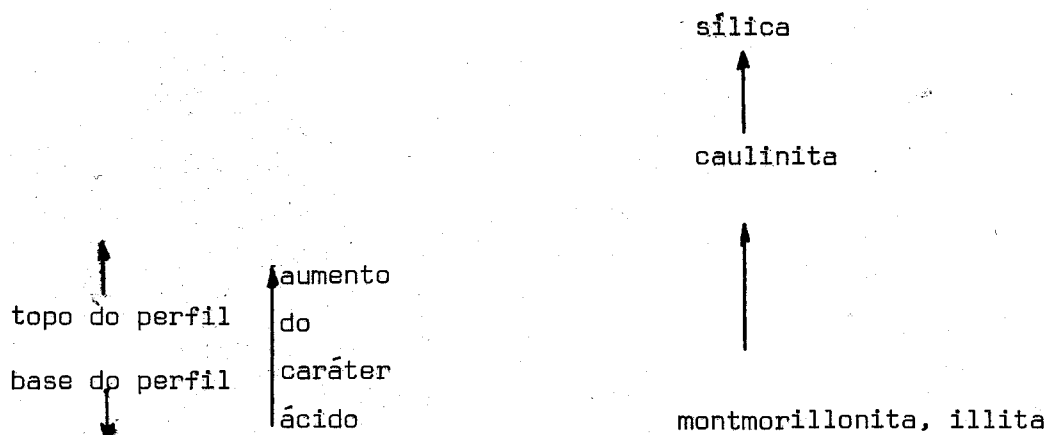
Da avaliação preliminar dos trabalhos sobre a formação de fosfato duplos de Ca e Al e fosfatos de Al, desenvolvidos em perfis lateríticos, oriundos da alteração de sedimentos argilo-fosfatados, ricos em carbonato de cálcio no Senegal (Capdecorme, 1952 e 1953; Capdecorme e Kulbicki, 1954; Slansky et alii, 1964; Menor, 1975; Flicoteaux, Nahon e Paquet, 1977; Flicoteaux, 1980) e na Flórida (Altschuler et alii, 1956, 1958, 1966) é valioso considerar o consenso das observações inferidas sobre as principais alterações mineralógicas verificadas;

1. De uma maneira geral, há nítida configuração de uma sequência de alteração de minerais segundo o esquema:

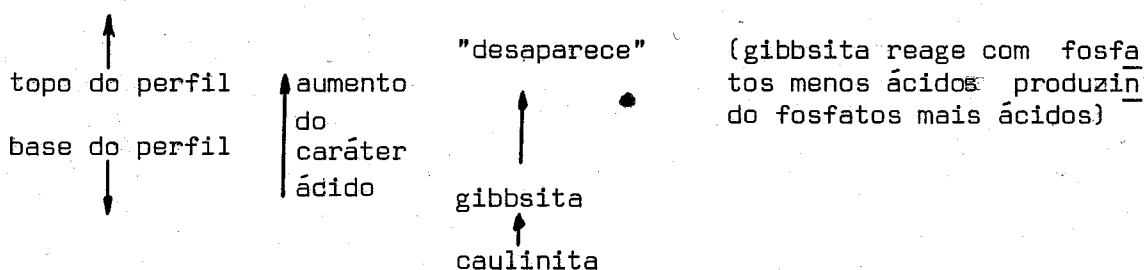
a) para os fosfatos



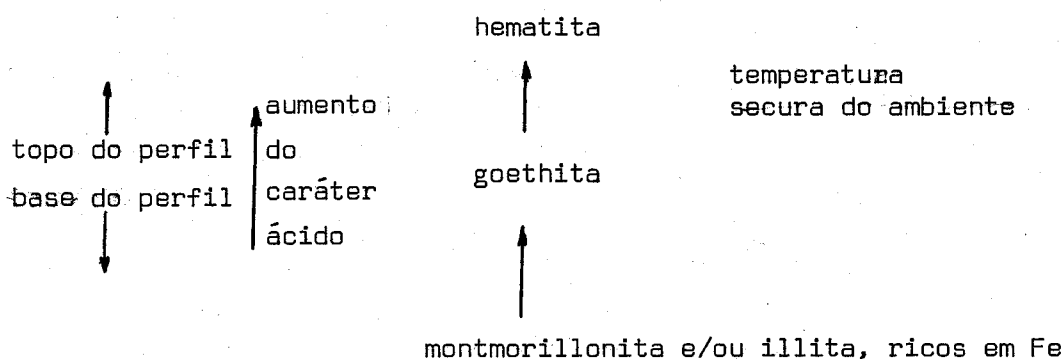
b) para os silicatos



c) para os óxidos e hidróxidos de Al



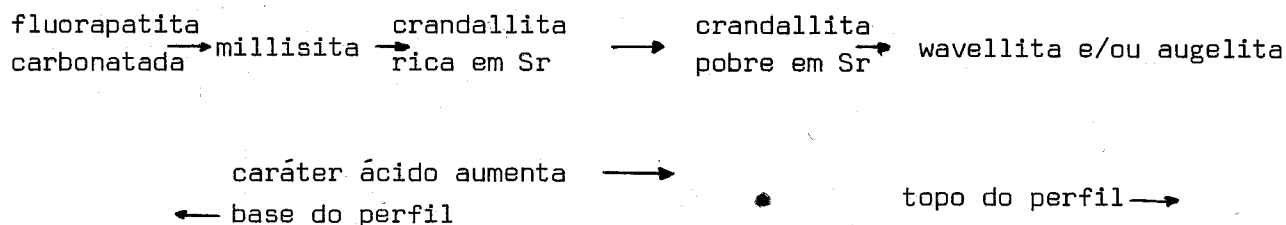
d) para os óxidos e hidróxidos de Fe



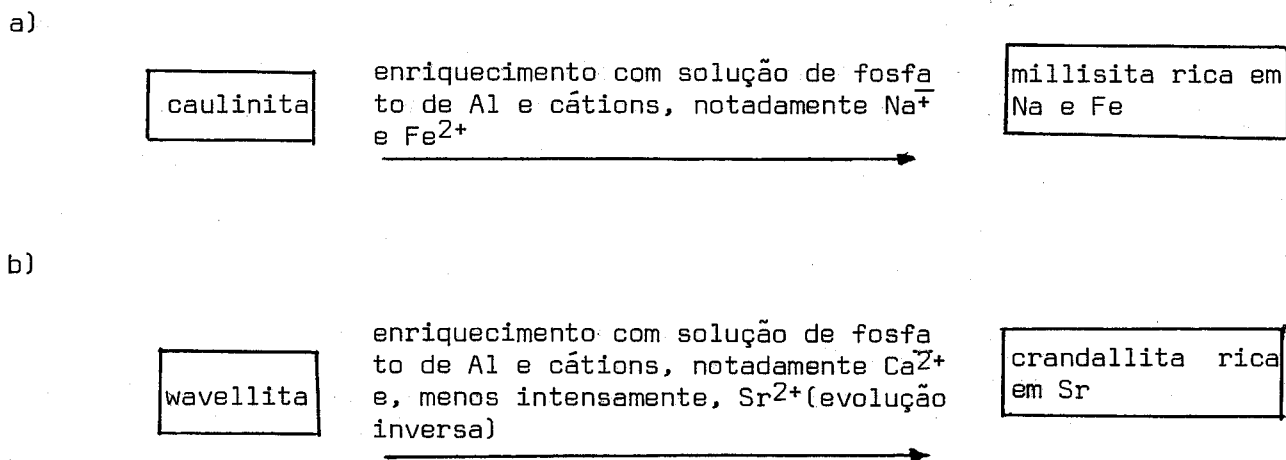
2. Outras transformações originando os mesmos fosfatos, em condições ambientais favoráveis (água, pH, temperatura, textura e superfície de contacto, fatores termodinâmicos, etc ...)

- a) fosfato de Ca + hidróxidos de Al → fosfato de Ca e Al + outros produtos de
 (fluorapatita (boehmita, gibbsita) (crandallita) alteração
 carbonatada)
- b) fosfato de Ca e Al + hidróxidos de Al → fosfato de Al + outros produtos de
 (crandallita) (boehmita, gibbsita) (wavelita, augelita) alteração
- c) fosfato de Ca + silicato de Al → fosfato de Ca e Al + outros produtos de
 (fluorapatita (caulinita) (crandallita) alteração
 carbonatada)

3. Por outro lado, detalhando-se sequência de alteração de fosfato, é possível, ainda, averiguar que, em alguns casos, foram registradas observações segundo o esquema.



4. Epigêneses inferidas e/ou observadas (ocorrem nos horizontes inferiores)



2.1.3 Distribuição de Elementos Traços em Lateritas: Considerações Gerais e Alguns Exemplos Representativos

Da compilação de textos que tratam da distribuição de elementos químicos em lateritas é possível estabelecer alguns comentários de natureza introdutória (Levinson 1974; Valenton, 1972):

1. em condições favoráveis à formação de lateritas há inibição do acúmulo da matéria orgânica e a lixiviação intensa remove, praticamente, os metais alcalinos, alcalino-terrosos, o silício e outros elementos móveis, resultando, em consequência, um enriquecimento de Fe, Al, Ti e de alguns poucos elementos traços (por exemplo, Nb, Ga, Cr, V, Ni):

2. em certos locais a existência de uma zona de flutuação do nível hidrostático pode explicar, satisfatoriamente, não só o movimento ascendente, como também a dispersão de certos elementos químicos:

3. a distribuição dos elementos traços em perfis lateríticos depende da influência da rocha-mãe, das condições físico-químicas do meio (solubilidade, pH, Eh, temperatura ...), da morfologia do perfil, do acúmulo de matéria orgânica, da abundância e mineralogia dos elementos maiores, das frações granulométricas do material depositado, da existência de outros elementos traços (capazes de produzirem associações geoquímicas entre si); etc ...

4. existem associações geoquímicas bem estabelecidas entre as lateritas ferruginosas, tais como a tríade Ni-Cr-V, bem como entre as bauxitas, a associação Nb-Ti-Ga-Ba;

5. a distribuição de elementos traços contidos em argila depende entre outros fatores da natureza mineralógica das argilas, pois a montmorillonita, a caulinita, a illita, a clorita, concentram elementos diferentemente;

6. solos lateríticos em geral são mais ricos em elementos traços do que solos tropicais ferruginosos, confirmando o fato de que elementos menos móveis, isto é, os metais pesados (Mn, V, Ti, Cr, Ni, Co, Cu) são mais abundantes nas lateritas.

Por outro lado, há considerações, aparentemente, contraditórias:

1. os solos lateríticos são, relativamente, ricos em elementos traços, mas pobres em metais alcalinos e alcalino-terrosos, com exceção dos solos lateríticos jovens que em geral são pobres em elementos traços;

2. nem todos depósitos de bauxitas já estudados evidenciam estreita relação de comportamento entre os elementos traços com os elementos maiores ou com variados fatores ambientais;

3. tanto pode ocorrer remoção quanto enriquecimento de Cr e P nas várias bauxitas estudadas no mundo inteiro;

4. em algumas bauxitas, o Ni pode ser facilmente enriquecido, quanto pode ser completamente removido em outras bauxitas;

Deste modo, conclui-se que ainda são necessários mais dados para caracterizar o comportamento dos elementos traços durante o intemperismo laterítico.

2.2 Fosfatos Desenvolvidos em Lateritas na Região Nordeste do Pará e Noroeste do Maranhão: Breves Considerações Sobre os Principais Trabalhos Publicados e Relatórios Disponíveis

Neste item, procura-se descrever, através de informações breves, a natureza do acervo bibliográfico disponível sobre as ocorrências de fosfatos duplos de Ca e Al e fosfatos de Al existentes no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão. A lista de trabalhos citados não é completa, porém os trabalhos aqui citados contém referências que complementarão a abordagem do assunto tratado.

Frões Abreu (1937) publicou um trabalho sobre os fosfatos de Trauíra, onde resumiu um esboço histórico sobre as terras da ilha de Trauíra, no noroeste do Maranhão, relatou dados sobre o clima e a flora da região, descreveu a estrutura litológica do depósito, discriminando, não só resultados de análises químicas 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 outros pesquisadores; teceu breves considerações sobre a cubagem realizada por técnicos estrangeiros, resumiu referências bibliográficas disponíveis, à época, sobre a ilha, destacando, todavia, o trabalho de Brandt (1932); no capítulo II, fez considerações sobre

a origem e a idade dos depósitos e apresentou dados complementares sobre a mineralogia, a ocorrência do Sr e do Ba, observadas, anteriormente, por outros pesquisadores; no capítulo III, analisou aspectos econômicos do minério estudado, concluindo, assim, seu trabalho. Sobre a origem do fósforo, embora salientando a existência de 3 hipóteses (fontes termais, "sedimentos fosforosos" e formação de laterita posteriormente fosfatizada). Fróes Abreu (1937) manifesta-se mais propenso a aceitar uma origem orgânica para o fósforo, mediante depósito de dejetos de aves marinhas (guanos); assim, esse autor admite que Trauíra tenha sido "um depósito laterítico contemporâneo dos que ocorrem nas Guianas, formado, portanto, no decorrer do terciário", tendo, posteriormente, recebido "as adições de guano que, reagindo sobre a laterita produziu o material sui generis ali encontrado". A respeito da provável rocha-mãe, em Trauíra, Fróes Abreu (1937) explica que Brandt (1932) julgou tratar-se de um diabásio, enquanto ele próprio aceita a tese de que o embasamento seja uma rocha eruptiva básica, que originou jazidas de bauxita e laterita (ferruginosa), que receberam o fósforo posteriormente.

Miranda (1940) publicou os resultados de seu trabalho, de cunho geológico, sobre a "bauxita fosforosa" da "serra" de Pirocaua, onde trata de aspectos geológicos do depósito e das condições de tratamento de minério.

Rabello (1945) apresentou trabalho sobre a "bauxita fosforosa" de Pirocaua valorizando aspectos de geologia econômica, tecendo breves considerações históricas sobre as jazidas de "bauxitas fosforosas" existentes no estado do Maranhão (citando, apenas, as ocorrências de Trauíra e Pirocaua), descrevendo, sumariamente, a localização da jazida de Pirocaua, 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 Fróes Abreu (1937), isto é, uma origem animal, caracterizada pela combinação do fosfato dos excrementos de aves marinhas com a bauxita já existente, originando o fosfato de alumínio; finalmente, discrimina resultados de análise química (perda ao rubro, anidrido fosfórico, alumina, óxido férrico), e conclui sobre o aproveitamento

econômico dos depósitos. Sobre o filito do embasamento e a consequente bauxita, Rabello (1945) tece considerações interessantes, estabelecendo comparações entre os depósitos de Pirocaua (Maranhão) e da jazida de bauxita do Cruzeiro (em Ouro Preto, Minas Gerais) explicando que em ambos os casos a rocha de embasamento é a mesma, a jazida de bauxita apresenta-se também em forma de morro, o principal mineral resultante é o mesmo fosfato de alumínio, protegido por idênticos "chapéus de ferro".

Sakamoto e Vargas (1956b) apresentaram relatórios sobre viagem de investigação preliminar aos depósitos da ilha de Trauíra, da chapada do 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, apresentaram a mineralogia observada e/ou inferida; também são avaliadas as áreas e as reservas de minérios de diferentes tipos litológicos.

Argentiêre (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 origem dos depósitos, apoiando a tese de uma "jazida de origem residual, produzida pelo intemperismo". salientando que "os processos de dissolução, alteração, bauxitização e laterização verificados na ilha de Trauíra com supostas rochas básicas têm o mesmo aspecto da observada no planalto de Poços de Caldas com rochas alcalinas"; finalmente, apenas descreve, sucintamente, a chapada de Pirocaua, segundo "uma meseta continental de filitos de compostos coberta por uma camada de fosfatos e um "chapéu de ferro" de laterita fosforosa", justificando que tem origem diferente da de Trauíra e, provavelmente, uma reserva maior do que a desta última.

Uma equipe de pesquisadores, chefiada por J.L. Costa, desenvolveu trabalhos de geologia e geoquímica em áreas que incluam as regiões de ocorrência de fosfatos no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão, em projeto autorizado pelo Departamento Nacional da Produção Mineral (Ministério das Minas e Energia). A equipe apresentou dois relatórios (Costa et alii, 1975 e 1977), em cinco volumes e cinco apêndices, onde se incluem informações sobre a evolução dos conhecimentos geológicos da área, clima, vegetação e solo, geomorfologia e análise fotogeológica, comentários sobre a

potencialidade econômica da área e cadastramento bibliográfico; em relatório final 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. Entretanto, tais relatórios referem-se a levantamentos de caráter regional, não se detendo apenas aos fosfatos descritos anteriormente. Especificamente sobre as ocorrências de fosfatos no nordeste do Pará e noroeste do Maranhão são citados os depósitos de Trauíra (ilha), Pirocaua (chapada), Itacupim e Tromai (serras), Jandiá e Cansa-Perna (morros), Santa Luzia (vila), entre outros, salientando-se o fato de que somente as ocorrências de Trauíra e Pirocaua têm valor econômico. Os autores aceitam a hipótese de uma rocha mãe básica (anfíbolito) no substrato da ilha de Trauíra e de uma rocha pelítica (metamorfitos do grupo Gurupi) como substrato de Pirocaua. Apoiados em "mecanismo proposto por Kazakov e modificado por Visé (in Reis, J.M., 1970)" sugerem uma origem marinha para o fosfato, mediante percolação de águas do mar e precipitação posterior de fosfato de alumínio, caracterizada por um enriquecimento processado em 4 estágios:

1º - período de intenso intemperismo no qual as áreas em estudo foram laterizadas completamente;

2º - período de transgressão marinha no qual correntes marinha ascendentes se deslocaram em direção ao litoral;

3º - percolação dessas águas através das lateritas altamente porosas, culminando com a precipitação do fosfato e cimentação do arcabouço da rocha (a profundidades de 50 a 200 m);

4º - soerguimento da região antes submersa; continuação do processo laterítico com a oxidação e solidificação final dos depósitos.

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 (mapeamento geológico e trabalhos afins), estratigrafia, resultados de interpretação de difratogramas de raios-x, análise química, bre

ve estudo termoanalítico da crandallita, determinação de alguns elementos traços, bem como análise e discussão 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. 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 fósforo) seja correto, é possível que essa rocha seja correlacionável com o nível de disseminação de uma ocorrência (ocorrência 2 referida na tese) de Santa Luzia; por outro lado, Oliveira (1977) sugere que a origem do fósforo necessário à formação da crandallita (mineral predominante nessas ocorrências) parece estar relacionada à alteração de um nível originalmente portador do apatita sedimentar, tendo sido remobilizado por soluções hidrotermais, que ascenderam através de falhas e fraturas e o depositaram em níveis estratigráficos superiores, originando outras ocorrências da área. As rochas do embasamento, aflorantes na área mapeada, consistem de metassedimentos do Grupo Gurupi e rochas sedimentares canozóicas do Grupo Barreiras; as rochas metamórficas do grupo Gurupi são representadas por 3 tipos litológicos; quartzo xisto, xisto grafitoso e sericita filito; as rochas sedimentares do grupo Barreiras são arenitos argilosos vermelho-amarelados.

Em tese de mestrado realizada na Universidade Federal do Pará e em trabalhos publicados, que condensam e complementam referida tese, da Costa et alii (1980a, b, c) 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, de modo a permitir uma avaliação sobre a correlação mineralógica entre as ocorrências de fosfato. Também um breve estudo complementar (da Costa e Sá 1980c) sobre a ocorrência de elementos menores e traços em diversas associações mineralógicas é apresentado, onde se confirma a existência de elevado teores de Sr (da ordem de 4 a 6,5%), notadamente associado à crandallita, bem como são registradas ocorrências de outros elementos traços. Uma correlação mineralógica entre as diversas ocorrências é apresentada pelos autores (da Costa et alii, 1980b), a partir de dados recolhidos na literatura, observações de campo ou inferências, onde se 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 Gurupi; em Trauíra e Itacupim, rochas máficas-ultramáficas complexas metamorfizadas, ricas em apatita. Sobre a origem dos fosfatos de alumínio e de ferro-cálcio foi constatado (da Costa et alii, 1980b) que são de origem lateritica, originados de rocha-mãe primariamente enriquecida em fósforo, de acordo com a hipótese de Suszcynski (1975) para a ilha de Trauíra.

Um estudo sobre um exemplo de evolução mineralógica e geoquímica de perfis de fosfatos desenvolvidos em lateritas é apresentado por Oliveira et Schwab (1980), tendo como modelo de trabalho as ocorrências existentes em Itacupim. Nesse trabalho, os autores caracterizaram a rocha-mãe como sendo um apatita-hornblendito, com 80% de hornblenda, 9% de apatita, 5% de estaurolita, 4% de epidoto e 2% de opacos (composição mineralógica modal). A apatita contida na rocha-mãe teria fornecido o fósforo necessário para a formação de um horizonte fosfático de 7 m de espessura. Os autores consideraram que para a formação de um horizonte fosfático através de intemperismo laterítico não seja necessária uma concentração mais elevada de fósforo; também consideraram que não seja necessária, que outras fontes para o fósforo sejam procuradas para explicar a formação do horizonte fosfático, mas evidenciam ser necessário, no entanto, um intervalo de tempo relativamente longo para o desenvolvimento do perfil, de modo que as reações de intemperismo possam levar à formação da sequência de minerais estáveis descritas nesse trabalho.

A partir do estudo desses trabalhos, é possível concluir pelo estabelecimento de um perfil esquemático geral para os depósitos de fosfatos do nordeste do Pará e noroeste do Maranhão, que pode ser resumido, de baixo para cima, da seguinte maneira:

1. Uma rocha-mãe, de natureza variada (podem ser filitos e micaxistos, do grupo Gurupi, ou rochas máficas e ultramáficas complexas metamorfizadas, encaixadas em rochas félsicas, ou arenitos grosseiros e finos, micáceos e argilosos;

2. Um perfil de alteração estruturado em 4 horizontes:

- 2.1 um horizonte de transição;

- 2.2 um horizonte de caulinita;
- 2.3 um horizonte de fosfato (crandallita e augelita, entre outros;
- 2.4 uma crosta ferruginosa, rica em hematita e goethita, contendo fosfato (com predominância da augelita).

Os trabalhos de Sakamoto e Vargas (1956b), da Costa et alii (1980a, b, c) e Oliveira (1980) permitem a elaboração de um quadro simplificado de mineralogia segundo o modelo esquemático abaixo:

litologia	caracteres macroscópicos	minerais predominantes
↑ crosta ferruginosa ↑ topo do perfil	material pisolítico (pisólitos vermelhos em matriz cinza ou esbranquiçada)	hematita, crandallita, em certas ocorrências, diminui a crandallita e aparece a variscita, ou a augelita, ou a dufrenita, ou a senegalita, ou a wardita; às vezes, a goethita
	material pseudo-brechóide (massas irregulares, vermelhas e brancas)	goethita, crandallita, variscita; em certas ocorrências, inclui-se a wardita
horizonte fosfático	material pólítico pisolítico, estalactítico, maciço, cavernoso, tubular, (massa porosa, terrosa, branca ou branco-amarelada)	crandallita, wardita e/ou augelita e/ou variscita, dependendo do local de ocorrência
	material maciço, branco, solto, leve (massa porosa e vesicular, clara, com diminutas cavidades)	variscita e/ou augelita, gibbsita, wavellita
base do perfil ↓ horizonte caulínico	material argiloso, micáceo, ora branco ligeiramente amarelado, ora marrom	caulinita, goethita, às vezes, inclui crandallita, às vezes, augelita

OBSERVAÇÕES: 1. a mitridatita também aparece associada a hematita e a crandallita, no material pisolítico de Jandiá (da Costa et alii, 1980b).

2. dependendo do local de ocorrência, podem apare

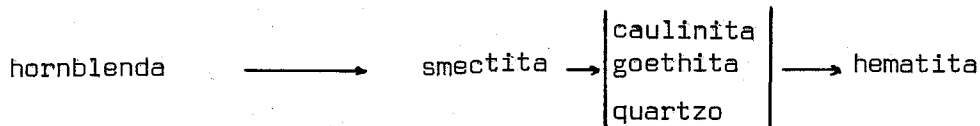
cer, ainda, como minerais acessórios, a beraunita, a lazulita, a kingsmountita ... (da Costa et alii, 1980b e Oliveira e Schwab 1980).

3. Os resistatos mais comuns são o zircão, a turmalina, o anatásio, o rutilo, o epidoto;

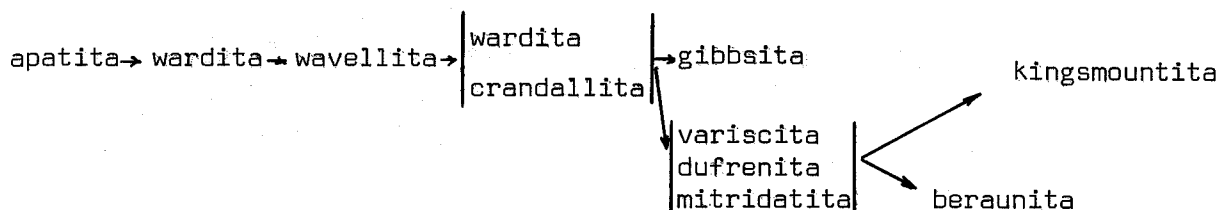
4. para melhor apreciação dos casos mais específicos, segundo o local de ocorrência, consulte-se os trabalhos de da Costa e colaboradores (1980a, b, c) e Oliveira e Schwab (1980).

Em seu elucidativo estudo sobre as principais alterações mineralógicas, observadas e/ou inferidas em fosfatos desenvolvidos em perfis lateríticos na ilha de Itacupim (nordeste do Pará), Oliveira e Schwab (1980) apresentam um sumário sobre as séries silicática e fosfática, fazendo incluir uma variante observada em Trauíra, e descrita por Oliveira e Schwab (1980):

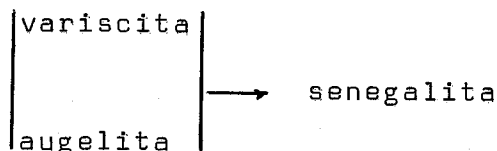
a) série silicática



b) série fosfática



Nos depósitos do morro do Cansa-Perna, no nordeste do Pará, da Costa e Sá (1980c) inferiram sobre uma formação posterior de senegalita a partir da reprecipitação de soluções resultantes da decomposição de augelita e variscita, mediante lixiviação parcial de fosfato, isto é;



3 ASPECTOS FISIOGRAFICOS E GEOLÓGICOS REGIONAIS

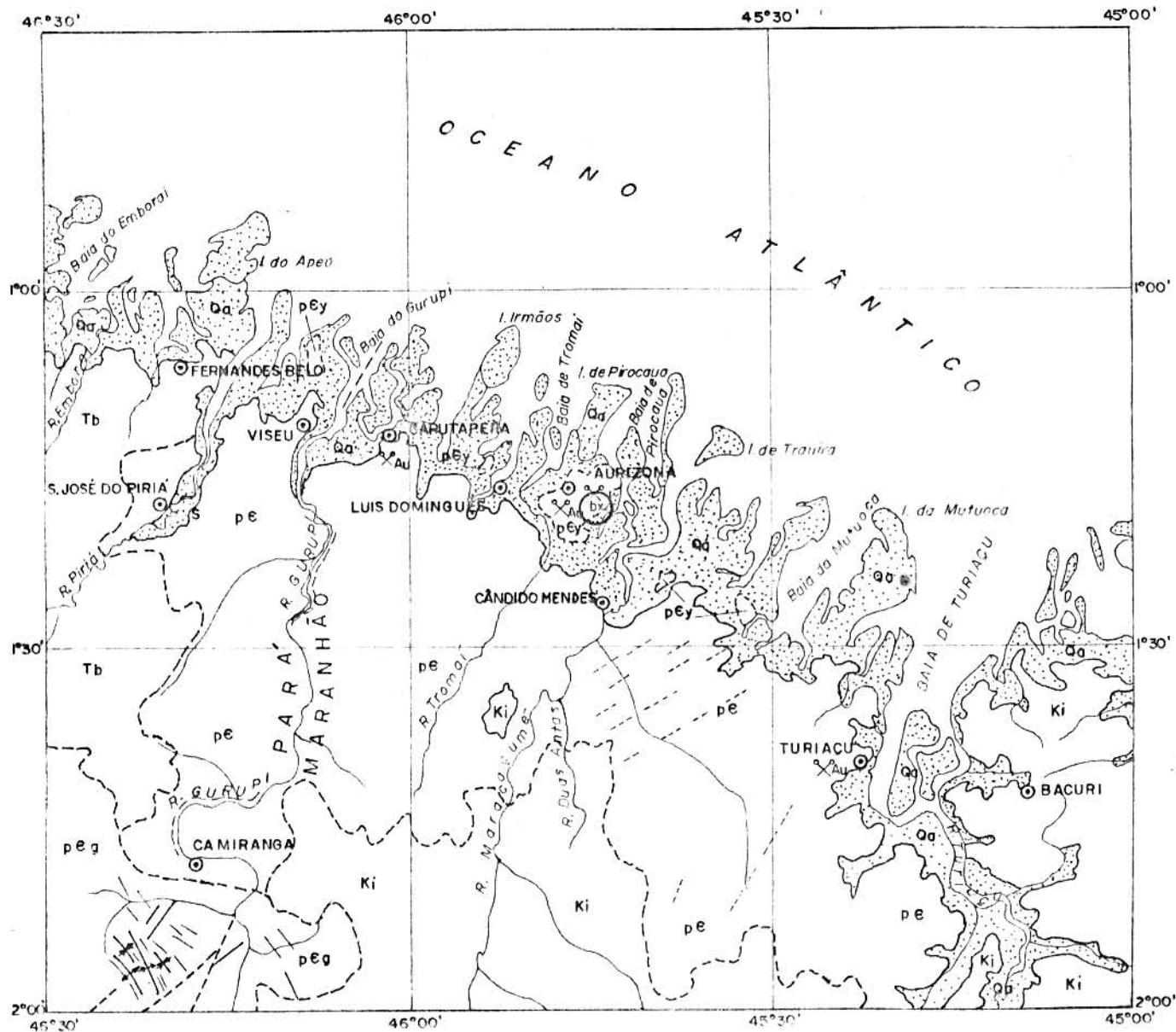
O depósito de fosfato aqui estudado está localizado na assim denominada "serra" ou "chapada" de Pirocaua, às proximidades da foz do rio Maracaçumé, no litoral noroeste do Maranhão, entre a vila de Aurizona e o povoado de São José de Pirocaua, no município de Cândido Mendes.

Sua localização geográfica é limitada pelas coordenadas $01^{\circ}18'45''$ de latitude sul e $45^{\circ}44'30''$ WGr. de longitude e se apresenta contida na folha SA. 23-V.D, segundo o corte cartográfico internacional, de acordo com a figura 1.

A chapada do Pirocaua é uma pequena elevação (meseta) com cerca de 105 m de altura em relação às terras mais próximas; assemelha-se a um tronco de cone reto de base elípticas (Fig. 2). O acesso até a elevação é conseguido através de deslocamento (a pé, a cavalo, de bicicleta) a partir da vila de Aurizona ou do povoado de São José do Pirocaua (5 Km de cada localidade); o transporte até essas localidades é feito através de barcos partindo de São Luís (MA) ou de Viseu (PA), ou, ainda, de aeroplanos pequenos (táxis aéreos) até a vila de Aurizona, que tem um campo de pouso.

A região que circunda a chapada é uma planície aluvionar, que está sofrendo um processo de dessecamento gradual. A planície que se estende em torno do Pirocaua é composta de quartzitos e rochas filíticas, facilmente identificáveis. Tais terrenos contêm as conhecidas jazidas de ouro da região do Gurupi, notadamente às proximidades da vila de Aurizona. Neles se observa ainda, vestígios de inúmeras perfurações abandonadas e cascalhos trabalhados pelos garimpeiros.

As proximidades da meseta a planície apresenta-se revestida com típica vegetação tropical, com árvores de grande porte, características de hiléia amazônica como por exemplo, matá-matá, maçaranduba, angelim, amapá, etc ... Também na encosta e em alguns pontos do topo da chapada há incidência de árvores de grande porte; todavia, nos pontos onde se concentra a carapaça laterítica apenas aparecem arbustos (notadamente gramíneas), escassamente espalhados na parte central do cimo da elevação. As margens



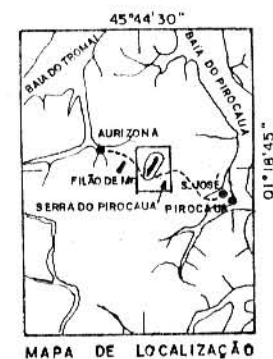
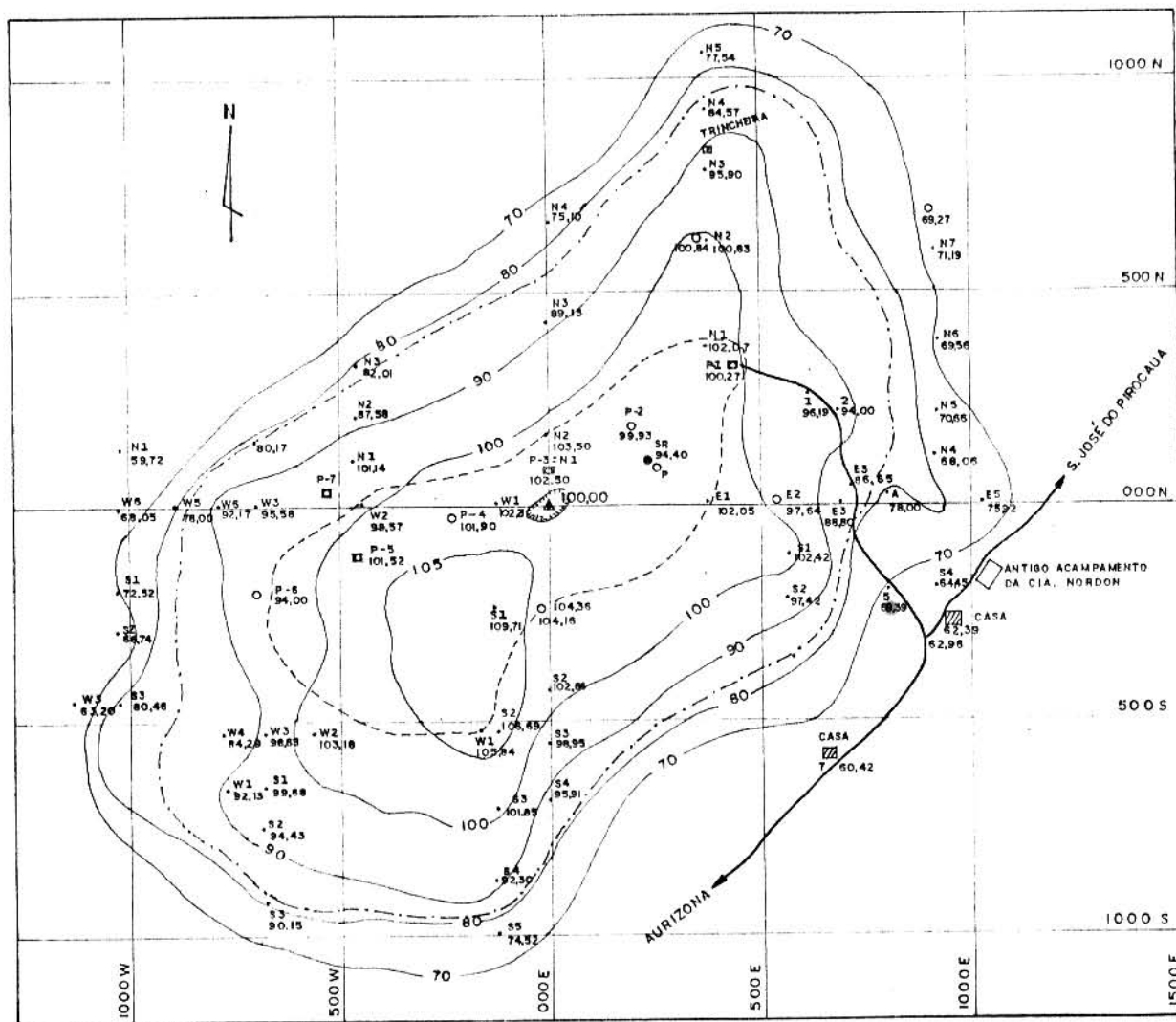
LEGENDA

- Qa** Aluviões, cascalhos, areias, argilas.
- Tb** Formação Barreiras: arenitos, brancos e róseos-avermelhados, granulação variada, pouco consolidados, leitos de argila creme e lentes de caulim e calcário.
- Ki** Formação Itapecuru: arenitos predominante - mente vermelhos, finos, caulínicos; argilitos vermelhos, laminados; calcário margoso, fossilífero.
- pEg** Grupo Gurupi: filitos vermelhos, xistos e mica-xistos cortados por veio de quartzo em alto estado de decomposição.
- pE** Pré-Cambriano Indiviso: migmatitos e antibolitos. Granitos, pE-y.
- Contato, tracejado onde localizado aproximadamente.
- ↗ Eixo de anticlinal.
- ↘ Eixo de sinclinal.
- - - Fratura.
- /// Alinhamento.
- ✂ Garimpo / Au-ouro.

Fig. 1

MAPA GEOLÓGICO E GEOGRÁFICO
DOS ARREDORES DA CHAPADA DO
PIROCAUA (MA)

10 0 10 20 30 km
ESCALA: 1/1.000.000



LEGENDA

- DEPRESSÃO
- PONTO TOPOGRÁFICO
- POÇO ANTIGO
- POÇO AMOSTRADO
- TRINCHEIRA
- CURVA DE NÍVEL
- ESTRADA CARROCÁVEL
- CASA
- ANTIGO ACAMPAMENTO
- MARCO DE CONCRETO
- DELIMITAÇÃO DA CAMPINA/MATA
- SONDAGEM ROTATIVA

Fig. 2

MAPA PLANI-ALTIMÉTRICO DA SERRA DO PIROCAUA

100 0 100 200m
ESCALA: 1 / 17.500

dos rios que banham a planície predominam vegetação dos tipos "mangal" e "aningal", muito comum nessas regiões. O clima da região se enquadra no tipo equatorial super-úmido, com muito calor e temperatura pouco variável, chuvas em grande parte do ano (de dezembro a agosto) e estação seca durante 3 meses (setembro, outubro e novembro). Segundo dados coletados na literatura e nos serviços de meteorologia, a temperatura média anual é de 26°C aproximadamente, sendo 32°C a média das máximas e 22,5 C a média das mínimas; a temperatura máxima absoluta não atinge, porém 40°C.

A costa maranhense, nessa região, é recortada por furos e igarapés; há ainda, na planície, extensas áreas alagadiças que, na época de grandes chuvas (notadamente de janeiro a abril), se transformam em atoleiros quase intransponíveis.

Vários pesquisadores se ocuparam em descrever algo sobre a geologia regional da área que inclui a costa nordeste maranhense (vide, por ex., Fróes Abreu, 1937; Miranda, 1940; Rabello, (1945; Sakamoto e Vargas, 1956a; Argentière, 1971; Costa et alii, 1975 e 1977). Da compilação e análise dos trabalhos desses pesquisadores é possível caracterizar que para a área, que inclui a chapada do Pirocaua, a morfologia típica é representada por uma topografia arrasada, formada de colinas e morrotes, alongados em uma direção preferencial, em geral de topo em forma de crista, alternando-se com vales de perfil em forma de "V", pouco profundos; dessa topografia arrasada, sobressaem serras alongadas e descontínuas.

Costa et alii (1977) postula a existência de uma rocha pelítica (metamorfitos do grupo Gurupi) no substrato da chapada do Pirocaua. Isto está de acordo com observações, de outros pesquisadores que também indicam, para o caso de Pirocaua, uma rocha-mãe constituída de filitos e micaxistos do grupo Gurupi (Rabello, 1945; Argentière, 1971).

A idade do grupo Gurupi é admitida pela maioria dos autores como pré-Cambriana superior. Segundo Moura (1936), as rochas que compõem o grupo Gurupi consistem em filitos vermelhos, xistos e quartzitos, entrecortados por inúmeros veios de quartzo.

Durante a execução dos trabalhos de campo não se observou a existência de "concheiros" (isto é, depósitos de moluscos) às proximidades da chapada de Pirocaua, embora tais depósitos sejam mais ou menos comuns em diversos trechos da costa paraense,

notadamente às proximidades da cidade de Salinópolis.

Em consequência da existência de duas estações anuais distintas, uma chuvosa (dezembro a agosto) e uma seca (setembro a novembro) a profundidade do nível hidrostático varia fortemente na chapada de Pirocaua. Assim, na estação seca os poços existentes no cimo da chapada secam quase totalmente. O quimismo da água subterrânea nas áreas vizinhas à chapada deve ser influenciada também pelas variações sazonais de salinidade da água da baía do Pirocua, situada nas proximidades. No período seco a água da baía torna-se mais salgada, reduzindo sua salinidade no período chuvoso. A inexistência porém de trabalhos de hidrogeologia nessa região dificulta uma apreciação melhor de seu quadro hidrogeoquímico.

4 MÉTODOS DE TRABALHO

4.1 Técnicas de Campo

4.1.1 Mapeamento Plani-altimétrico e Geológico

O mapeamento plani-altimétrico (a base de teodolito) e geológico foi efetuado em escala 1/5.000 e se encontram reduzidos nas figuras 2 e 3 contidas no texto.

4.1.2 Amostragem

O plano de amostragem para amostras sólidas constou de 2 linhas que se cruzam em um ângulo aproximado de 90° . Uma linha maior na direção NE-SW corta a elevação no topo, numa distância de 1.000 m, envolvendo os poços escavados 1, 3 e 5; outra linha menor na direção SE-NW com 350 m, engloba os poços 5 e 7. A Fig. 2 demonstra o plano empregado, bem como localiza as posições dos poços no mapa plani-altimétrico.

O plano de amostragem para amostras sólidas nos poços escavados considerou uma coleta segundo intervalos variáveis, de conformidade com a litologia observada, bem como em intervalos regulares, independente da litologia, visando averiguação posterior. Coletou-se amostras de, aproximadamente, 1 Kg, em canaletas cavadas com martelo nas paredes dos poços, desde o tampo até profundidades variáveis de 8 (poço 5) a 10 m (poço 7). Foram coletadas amostras pontuais com o intuito de averiguar particularidades composicionais das mesmas. Também foram obtidas amostras de filitos/xistos, em poços escavados, localizados ao pé da elevação, coletadas por outros pesquisadores, e cedidas para análise e interpretação neste trabalho.

No trabalho de campo aqui desenvolvido não foi possível, infelizmente, atingir-se a rocha-mãe, através de perfuração de poços, a partir do topo de elevação, embora se tenha coletado amostras da mesma em afloramento e em poços escavados, ao pé da meseta.

Na amostragem de águas, levou-se em consideração pro

ceder em início de período sêco (agosto, setembro), onde fosse possível avaliar uma menor influência da diluição provocada pelas águas de chuva, ao mesmo tempo em que o nível de água nos poços não fossem exageradamente baixo. O nível de água é alto na planície que circunda Pirocaua (feita uma escavação, logo se enche de água), no cume da chapada, os poços em geral, apresentam água a profundidades mínimas de 8 a 10 m. Coletou-se amostras de águas de acordo com as instruções recomendadas por Brown, Skougstad e Fishman (1974) e Hem (1970). As amostras foram coletadas em recipientes de polietileno, trabalhando-se nos poços 1, 3 e 5. Na dosagem do Fe, levou-se em conta a adição de HCl em amostras-duplicatas, para evitar a provável precipitação do hidróxido respectivo, caso a concentração fosse algo mais pronunciada; realizaram-se medidas de condutividade, pH e Eh no campo e no laboratório; procedeu-se a análise química o mais rapidamente possível, visando prevenir interações que, em geral, ocorrem (Hem, 1970); todos os dados e observações foram registrados convenientemente.

4.2 Técnicas de Laboratório

4.2.1 Ensaio Preliminares

Vários testes foram efetuados na tentativa de esclarecer quais os métodos e as técnicas que seriam utilizadas na determinação dos elementos ora em estudo.

Inicialmente procedeu-se ensaios preliminares visando identificar quimicamente alguns componentes do material sólido coletado, considerando planejamento posterior.

De acordo com os procedimentos recomendados por Vogel (1960), identificou-se fosfato e silicato, utilizando-se de composição com HNO_3 (fosfato) ou fusão alcalina (fosfato e silicato), seguidos dos respectivos reagentes convenientes (molibdato, em meio nítrico, para fosfato e ácido fluorídrico no ataque à sílica liberada por ácido após fusão alcalina). Também confirmou-se, de imediato, ensaios para Fe, Al, Ca, mediante análises químicas semi-quantitativas.

4.2.2 Tratamento Mecânico das Amostras

As amostras sólidas foram deixadas ao ar, mas não expostas ao sol e ao vento. Parte de cada amostra foi destinada aos ensaios de microscopia óptica e difratometria de raios-X; uma outra porção de cada amostra sofreu trituração e pulverização até atingir divisão acima de 100 mesh, foram quarteadas e destinadas à análise química; finalmente, uma terceira porção de cada amostra foi mantida para arquivo, juntamente com o restante do material, pulverizado para análise química, devidamente catalogadas.

A redução do material bruto foi feita manualmente com martelo de geólogo em sacos de pano, seguido depois a um pulverizador de discos concêntricos para uma diminuição mais acentuada no tamanho dos grãos. Após este tratamento levou-se o material a um pulverizador de bola para que o mesmo atingisse o ponto ideal para análise (100 mesh).

A homogeneização do material foi efetuada em plástico de dimensões de aproximadamente 1x1 m, sendo o material colocado no centro do mesmo e o procedimento é realizado elevando-se alternadamente os lados opostos várias vezes. Os fragmentos rolam assim de um lado para o outro e misturam-se intimamente. Decorridos alguns minutos, divide-se o material em 4 partes iguais, e aproveitam-se as duas partes opostas para análise química dos elementos (Maxwell, 1968).

4.2.3 Medidas Físico-químicas e Análise Química das Amostras

Para as amostras de águas foram realizadas medidas de condutividade, pH e Eh no campo e no laboratório. Não se registram diferenças dignas de maiores atenções e comentários. O instrumento de medida foi um aparelho "hidropolytester" modelo HPT-77; no laboratório, as medidas de condutividade foram efetuadas em um condutivímetro modelo CM-6A, enquanto as medidas de pH e Eh foram feitas no potenciômetro modelo HM-7B.

As medidas de condutividade elétrica realizadas visando a determinação da condutividade específica, expressa em micromho/cm, de leitura direta no aparelho, usando solução de HCl

para calibração do mesmo.

As medidas de pH e Eh foram realizadas em potênciômetro, de leitura analógica, com escala de pH e milivolt, utilizando-se eletrodos de vidro (contendo Hg - Hg_2Cl_2).

Para as medidas de pH e Eh nas soluções aquosas de amostras sólidas, recolhidas nos vários perfis dos poços escala dos, procedeu-se de acôrdo com o método descrito por Chapman e Pratt (1973); misturou-se 20 gramas de material sólido com 50 ml de água destilada a pH aproximadamente neutro e fêz-se a leitura no potênciômetro modelo HM - 7B.

Para análise química das amostras de água coleta das procedeu-se de acôrdo com as recomendações de Brown, Skougs tad e Fishmann (1974), bem como de "Standard Methods", da AWWA e outras entidades (1975), de conformidade com as conveniências e disponibilidades materiais existentes. O Si total, expresso como SiO_2 , foi determinado através do método de "azul de molibdênio" em pregando o ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico como redutor, elimi nando-se a interferência do P pela adição do ácido oxálico; o Al foi dosado convenientemente pelo método do cromoazurol; o Fe total foi determinado pelo método da o-fenantrolina; utilizou-se a com plexometria pelo EDTA nas dosagens de Ca e Mg, usando-se calcon e negro de eriocromo-T, respectivamente como indicadores; Na e K fo ram dosados por fotometria de chama/absorção atômica; o P foi de terminado pelo método do fosfomolibdato usando-se o ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico como redutor; o SO_4^{2-} , pelo método turbidimé trico; e Cl^- por titulação mercurimétrica; a acidez H^+ e a alcali nidade ao metil orange e fenolftaleína através o método potenciomé trico.

Considerando que o material sólido coletado se cons tituia, em maiores proporções de fosfato, silicato (em alguns pou cos casos), óxidos de Fe, decidiu-se proceder ensaios, visando me lhor eficiência na decomposição da amostra e posterior determina ção química propriamente dita. O método clássico de decomposição com carbonatos alcalinos e posterior ataque ácido prestou-se sa tisfatoriamente e serviu de métodos de referência e para compara ção. Empregou-se, todavia, na tentativa de minimizar esforços e

criar condições de rotina, o tetraborato de lítio (o sal de lítio, nesse caso, visava combinar eficiência na decomposição e menor custo de análise), de acordo com os procedimentos descritos na literatura (Hillebrand et alii, 1953; Shapiro, 1967; Maxwell, 1968).

As amostras sólidas a serem analisadas foram decompostas por fusão com tetraborato de lítio a uma temperatura de 1000°C , durante o tempo de 10 minutos em cadinho de platina. Após o resfriamento a massa fundida foi dissolvida com HNO_3 1:1 e diluída a volume adequado. Durante este processo, verificou-se em algumas amostras a formação de um resíduo insolúvel. Um teste qualitativo neste resíduo indicou a presença de sílica residual.

Da solução obtida a partir da decomposição das amostras foram determinados Fe_2O_3 , P_2O_5 , TiO_2 e SiO_2 por colorimetria (espectrofotometria de absorção no visível). O Fe total (expresso em Fe_2O_3) foi determinado mediando-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 acetado de amônio (Maxwell, 1968). O conteúdo de P da amostra (expresso em P_2O_5) foi determinado medindo-se a absorbância da luz a 430 nm através uma solução contendo o complexo amarelo de ácido molibdo-vanado-fosforico. A absorbância deste complexo foi efetuada a altos comprimentos de onda, onde a interferência do Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} é minimizada (Maxwell, 1968). A determinação de Ti (expresso em TiO_2) foi efetuada medindo-se a absorbância do complexo aniônico amarelo, possivelmente $\text{TiO}_2(\text{SO}_4)_2^{2+}$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O}_2)^{4+}$ ou espécies similares, em 410 nm. A intensidade deste complexo é intensificada na presença de ferro e o ácido fosfórico é adicionado para eliminar esta interferência (Maxwell, 1968). A interferência de muitos íons no método espectrométrico de absorção atômica justifica a sua não utilização. O teor de Si total (expresso em SiO_2) foi determinada medindo-se a absorbância da luz em 650 nm de uma solução em que o silício foi convertido a um complexo azul de molibdênio após a redução com ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfônico (Maxwell, 1968). A interferência de P é eliminada pela adição de ácidos orgânicos, no caso o ácido tartárico. 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 analisada pelo método gravimétrico.

a) Preparação dos padrões

Os padrões para análise quantitativas foram preparados tomando-se como matriz uma amostra natural de fosfato, no caso, a amostra P₁/4.50-5.50 em concentração equivalente a 1000 ppm para cada elemento, e agrupou-se os mesmos tomando-se como base o seu potencial de ionização, o comprimento de onda característico e usou-se padrões internos apropriados para cada grupo (Ahrens, e Taylor, 1961).

GRUPO I

Elemento	Potencial de ionização(V)	Comp.de onda(A°)
B	8,298	2407
Ge	7,9	3039
Mn	7,435	2801
Pb	7,415	2833
Padrão interno-Ta, adicionado na forma de Ta ₂ O ₅		

GRUPO II

Elemento	Potencial de ionização(V)	Comp.de onda(A°)
Ga	5,99	4032
In	5,785	3255
La	5,61	4333
Nd	5,49	4061
Padrão interno-Co, adicionado na forma de Co ₃ O ₄		

GRUPO III

Elemento	Potencial de ionização(V)	Comp.de onda(A°)
Cu	7,726	3273
Ni	7,635	3414
Sn	7,344	3262
Mo	7,1	3172
Padrão interno-Ag, adicionado na forma de Ag ₂ O		

A revelação da chapa consistiu em imersão e solução reveladora Agfa D3P durante o tempo de 4 minutos, rápida lavagem em água destilada e imersão em solução fixadora durante 4 minutos.

c) Identificação quantitativa dos elementos traços

Após a revelação adequada das chapas foram verificadas os principais espectros dos elementos a fim de que fosse efetuada a leitura dos mesmos. Observamos que não foi possível determinar um número bastante considerável de elementos devido ao limite de detecção do aparelho. Os elementos traços que proporcionaram bons espectros e com isso boas leituras, são relacionados como segue: B, Mo, Ga, Cu, Ni, V e Cr.

d) Linhas analíticas utilizadas para os principais elementos traços

A secagem das chapas foi efetuada ao ar e a seleção das linhas analíticas foi basicamente aquelas sugeridas por Ahrens e Taylor (1961), como segue.

Elemento	Linha analítica ($\text{\AA}$)
B	2496,79
Ta (padrão interno)	2653,27
Cu	3273,96
Ni	3414,77
Mo	3169,00
Ag (padrão interno)	3280,68
Ga	4172,06
Co (padrão interno)	3453,15
V	3183,98
Cr	3578,69
Co (padrão interno)	3405,12

Os elementos terras-raras (Ce, La, Sm, Eu e Dy), foram analisados no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (NUCLEBRÁS) de Belo Horizonte utilizando o método da ativação neutrônica.

4.2.4 Difractometria de Raios-X

Para a obtenção dos difratogramas de raios-X das amostras coletadas nos diferentes perfis, procedeu-se de acordo com a técnica mais usual para o método do pó (vide, por exemplo, Azaróff 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 de pena automático. 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 do J.C.P.D.S. (Joint Committes for Powder Diffraction Standards). Para os minerais não constantes no arquivo de dados da J.C.P.D.S., recolheu-se dados na literatura registrados por pesquisadores que trabalharam e/ou identificaram tais espécies menos comuns.

4.2.5 Microscopia Óptica

Foram preparadas montagens de seções delgadas para análise das amostras (identificação e contagem dos componentes minerais), mediante microscopia óptica.

Procedeu-se de acordo com as recomendações de Parfenoff, Pomerol e Tourenq (1970). As amostras foram desagregadas em morteiro de Albich, os fragmentos foram lavados e submetidas à secagem em estufas; sob tamisação e decantação, utilizou-se a fração compreendida entre 50 e 500 μ (eventualmente, 1 mm). Não se utilizou nenhum tratamento químico prévio; para as amostras muito ricas em óxidos de Fe, procedeu-se sensível diminuição de suas interferências, submetendo-se tais amostras a tratamento com HCl diluído e à radiação ultravioleta.

Procedeu-se a separação dos minerais mediante a técnica convencional com bromofórmio. Executou-se montagens convencionais, em lâminas transparentes contendo a amostra imersa em bálsa

ma do Canadá, e coberta com lamínulas também transparentes. Utilizou-se microscópios petrográfico e metalográfico, no exame de minerais transparentes e opacos. Para a técnica de contagem, recorreu-se a um contador pontual apropriado.

As tabelas 1 e 2, resumem as técnicas equipamento e reagentes químicos empregados nos diferentes procedimentos em laboratório.

4.3 Processamento Estatístico: Matriz de Correlação entre os Elementos Químicos

Foi realizado um estudo preliminar através de histogramas, para determinar a frequência dos elementos nas amostras estudadas. A representação gráfica foi efetuada plotando-se os intervalos de classe no eixo horizontal e a frequência dos valores no eixo vertical.

O método estatísticos de multivariante, denominado "regressão linear" foi utilizado na tentativa de estabelecer correlações entre os elementos, em perfis verticais desenvolvidos sobre litologias diferentes. Na aplicação do método, uma matriz simétrica foi construída com base nos coeficientes de correlação entre os teores dos elementos para todos os possíveis pares de amostras.

Os dados analíticos, foram processados numa calculadora HP 9830 A, programas 7.3 e 7.4 segundo Davis, 1973. A linguagem original "FORTRAN" dos programas foi previamente transformada para a linguagem "BASIC" da calculadora utilizada. Os programas da gravação dos dados brutos, padronização e obtenção da matriz de correlação estão reproduzido nos anexos.

Ahrens, (1954, a, b), estudando a frequência dos elementos em rochas e minerais, propôs distribuição log normal como uma das leis fundamentais da geoquímica. Chayes (1954), entretanto, chama atenção para os valores padrões usados por Ahrens, usualmente $3/4$ ou algo maiores, totalmente diferente dos valores padrões normalmente utilizados $1/4$ - $1/2$. Miller e Goldberg (1955), com base nos dados publicados por Ahrens, concluíram que as distribuições da

TABELA 1 : Técnicas, equipamentos e reagentes químicos empregados nos diferentes procedimentos em laboratório para análise de amostras sólidas.

Métodos Analíticos	Equipamentos	Reagentes Químicos
Colorimétrico	Espectrofotometro, PERKIN ELMER JUNIOR III - COLEMAN Modelo 6/8	Merck, Carlo Erba.
Absorciométrico	Espectrometro de Absorção Atômica, ZEISS Modelo FMD4	Merck, Carlo Erba.
Espectrográfico	Espectrôgrafo de emissão, JENA Modelo Q 24	Johson Matthey Chemi cal Limited-England.
Difratométrico	Difratômetro de raio-X, PHILIPS Modelo PW 1050/80	-

TABELA 2 : Métodos e equipamentos empregados nos diferentes procedimentos em laboratório para análise de águas.

Análises e Medidas	Métodos	Aparelhagem
pH	potenciométrico	potenciômetro TOA, HM-7B
Acidez H^+	potenciométrico	potenciômetro TOA, HM-7B
Alcalinidade ao metil orange	potenciométrico	potenciômetro TOA, HM-7B
Alcalinidade a fenolftaleína	potenciométrico	potenciômetro TOA, HM-7B
Condutividade	condutimétrico	condutivímetro TOA, CM-6A
Ca^{2+}	complexométrico	-
Mg^{2+}	complexométrico	-
Dureza total	complexométrico	-
Cl^-	mercurimétrico	-
SO_4^{2-}	turbidimétrico	espectrofotômetro COLEMAN 6/8
SiO_2	colorimétrico	espectrofotômetro COLEMAN 6/8
P_2O_5	colorimétrico	espectrofotômetro COLEMAN 6/8
Fe total	colorimétrico	espectrofotômetro COLEMAN 6/8
Al^{3+}	colorimétrico	espectrofotômetro COLEMAN 6/8
Na^+	absorciométrico	absorção atômica FMD4
K^+	absorciométrico	absorção atômica FMD4

maior parte dos elementos utilizados se enquadram nos modelos nor mais e log normais, porém os resultados não satisfazem ao caráter universal de lei proposta. Segundo estes autores os modelos de distribuição dos elementos em materiais geológicos dependem fundamentalmente de fatores tais como:

- a) ambiente químico de formação e decomposição
- b) natureza e número de elementos envolvidos
- c) tempo geológico
- d) reversibilidade e irreversibilidade das reações químicas

Os autores propõem, ainda, dois modelos: um log normal e outro normal para a distribuição dos elementos. O primeiro baseado no teorema do "limite central" e o segundo baseado na "lei dos erros", na condição de que as variáveis sejam in independentes uma das outras. Para o caso aqui em estudo foi escolhida a distribuição normal, devido principalmente os elementos se enquadrarem com mais intensidade e se distribuírem melhor nestes histogramas.

5. CARACTERÍSTICAS GEOLÓGICAS, MINERALÓGICAS E GEOQUÍMICAS DA LA TERITA FOSFATADA DA CHAPADA DO PIROCAUA

5.1 Caracteres Litológicos do Perfil

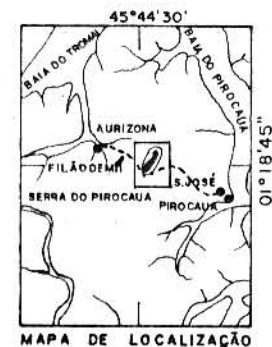
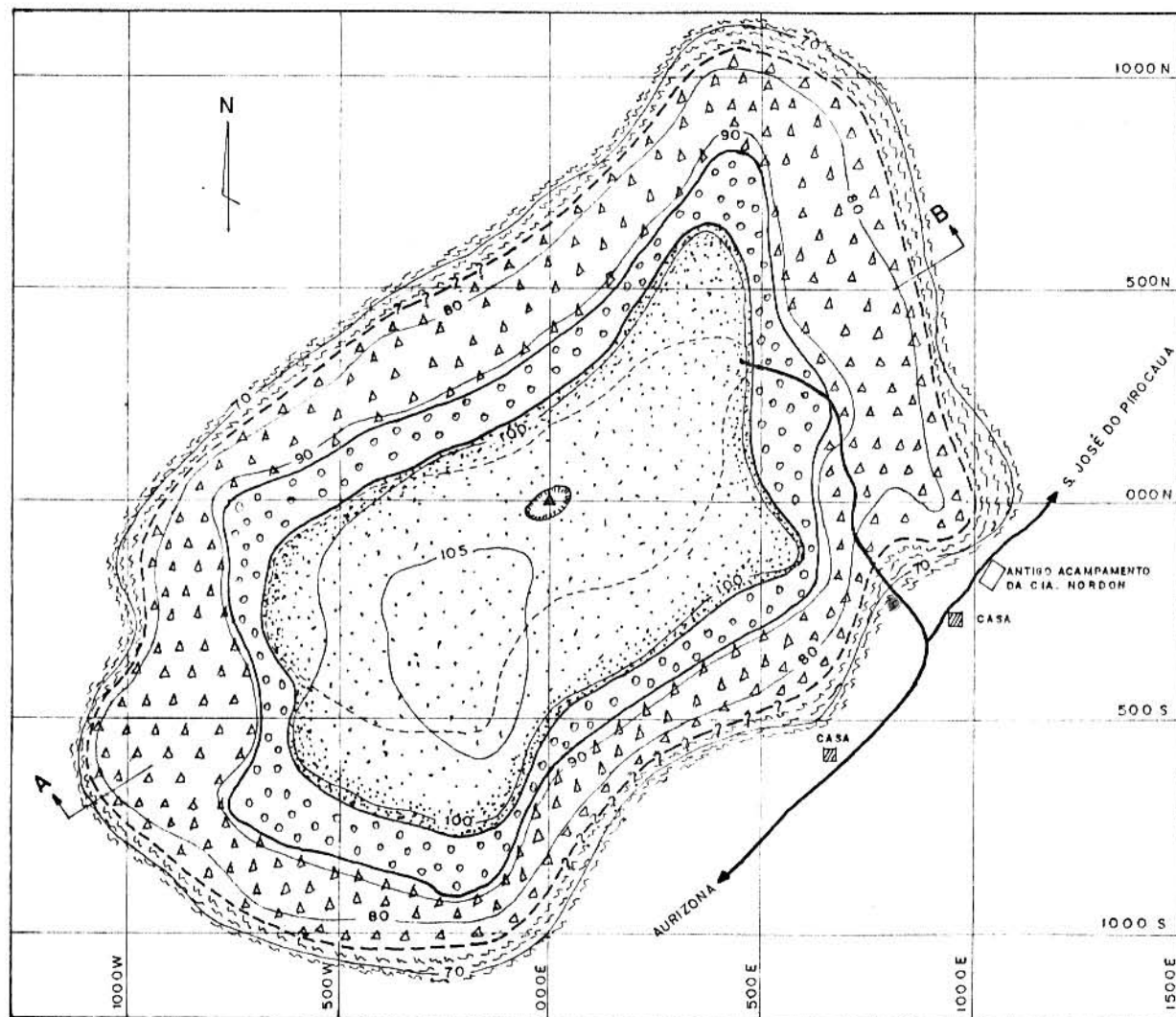
O mapa geológico da chapada do Pirocaua é apresentado na figura 3. Uma seção geológica da chapada de direção NE - SW é apresentada na figura 4.

No perfil laterítico desenvolvido sobre os filitos do grupo Gurupi é possível identificar quatro horizonte:

- 1) um horizonte de transição, de espessura superior a 5 m
- 2) um horizonte caulínico (com espessura variando entre 20 e 30 m)
- 3) um horizonte fosfático (com espessura entre 5 e 6 m)
- 4) e uma crosta ferruginosa (com espessura entre 2 e 3 m).

O horizonte de transição caracteriza-se pela existência de filitos/xistos do grupo Gurupi, de coloração castanho-avermlhada, bastante intemperizados, aflorantes em poços verticais escavados, espalhados por diversos pontos às proximidades da chapada, apresentando material argiloso e muitos veios de quartzo (há fragmentos de quartzo leitoso rolados pelo caminho que leva à serra, partindo de Aurizona).

O horizonte caulínico apresenta um material argiloso, ora branco ligeiramente amarelado, ora marrom, devido a presença de óxidos de ferro. No horizonte fosfático predominam 3 tipos de material, de baixo para cima: um, de um modo geral maciço e menos frequentemente friável, branco, leve; outro, branco ou branco amarelado, assumindo formas bastantes variadas, passando de oolítico - pisolítico a maciço, outras vezes tomando formas estalactíticas e tubulares ou cavernosas, um terceiro, pseudo-brechóide, constituído de massas irregulares, vermelhas e brancas. A crosta ferruginosa é constituída por nódulos vermelhos em matriz cinza ou esbranqui



LEGENDA

- CROSTA FERRUGINOSA
- HORIZONTE FOSFÁTICO
- HORIZONTE CAULÍNICO
- HORIZONTE DE TRANSIÇÃO
- CONTATO ESTRATIGRÁFICO DETERMINADO.
- CONTATO ESTRATIGRÁFICO INDETERMINADO.
- DEPRESSÃO.
- CURVA DE NÍVEL.
- MARCO TOPOGRÁFICO.
- ESTRADA CARROGÁVEL.
- CASA.
- ANTIGO ACAMPAMENTO.

Fig. 3
MAPA GEOLÓGICO DA ÁREA DA
CHAPADA DO PIROCAUA (MA)

100 0 100 200m
ESCALA: 1/17.500

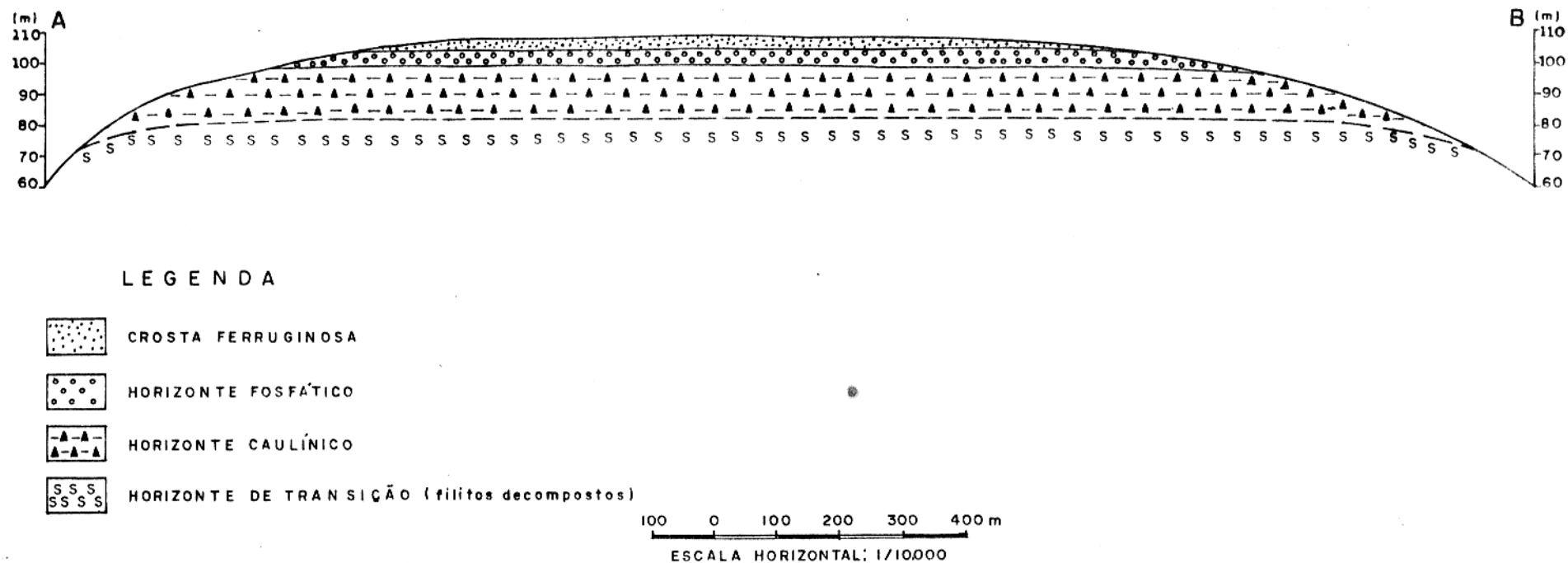


FIG. 4 -CORTE ESQUEMÁTICO DOS CARACTERES LITOLOÓGICOS DA CHAPADA DO PIROCAUA (MA)

çada.

Visando complementar o texto apresentado, e desta
car algumas inferências, é válido, pois, considerar, preliminar
mente, que:

1) as rochas metamórficas de baixo grau, bastante
intemperizadas, que afloram nos contornos da chapada do Pirocaua
(e que, muito provavelmente, constituem a rocha-mãe do perfil de
alteração aqui em estudo) consistem de metassedimentos do grupo Gu
rupi.

2) é possível identificar-se características diferen
tes entre os 4 horizontes de alteração, evidenciados por diferentes
aspectos texturais, estruturais, variação de coloração, divisivi
lidade.

3) considerando, apenas, a litologia, é possível ca
racterizar, preliminarmente, o horizonte caulínico como sendo um
típico horizonte de alteração, já que a xistosidade natural da ro
cha-mãe desapareceu completamente; em consequência, os dois outros
horizontes superiores apresentam características próprias, ainda
mais distanciadas daquelas da rocha-mãe.

5.2 Descrição Macroscópica dos Perfis

Foram selecionados 4 poços com profundidades varian
do de 8 -10 metros em posições bem caracterísiticas no topo da cha
pada visando estudar a distribuição das espécies químicas e minera
lógicas nestes perfis.

Os poços foram designados P_1 , P_3 , P_5 e P_7 ; às refe
rências numéricas, que acompanham as designações mencionadas, di
zem respeito às profundidades respectivas, designadas em metros.

$P_1/000-2.50$ - Material ferruginoso vermelho com nódulos de mate
rial branco, apresentando textura porosa.

$P_1/2.50-3.50$ - Material bastante resistente, constituído por uma
mistura de material amarelo e material ferruginoso.
Há predominância do material laterítico, textura po
rosa, localmente a textura é brechóide.

- P₁/3.50-4.00 - Agregado de material claro (predominante), com vê
nulas de laterita e textura desordenada
- P₁/4.00-4.50 - Material amarelo, resistente, com nódulos de late
rita com dimensões de 2 - 5 cm de diâmetro e pou
co material branco.
- P₁/4.50-5.50 - Material amarelo, resistente, com nódulos de late
rita com dimensões de 2 - 5 cm de diâmetro e pou
co material branco.
- P₁/5.50-6.50 - Material amarelo, mais ou menos resistente com pe
quenos nódulos de laterita, apresentando algumas
formações colunares de material branco amarelado
bastante resistente (fosfato).
- P₁/6.50-8.00 - Na parte superior, material amarelo mais ou menos
resistente com nódulos de laterita e material bran
co resistente. Na parte inferior, material amarela
do, friável, semelhante a argila.
- P₁/8.00-8.70 - Material amarelo ferruginoso, friável, fácil
mente desagregado e argiloso
- P₃/0.00-1.50 - Material laterítico com nódulos branco bastante de
seenvolvidos chegando a atingir até 5 cm de diâme
tro, textura porosa
- P₃/1.50-3.50 - Camada laterítica com nódulos vermelho bastante re
sistentes onde é observado a presença de minerais
de ferro bastante resistente, textura porosa, com
nódulos de material branco bastante resistente
- P₃/3.50-4.00 - Mistura predominante de material claro (branco acin
zentado), resistente, e material amarelo averme
lhado mais ou menos resistente com nódulos de late
rita bem desenvolvidos
- P₃/4.00-4.50 - Mistura predominante de material claro (branco acin
zentado), resistente, e material amarelo averme
lhado mais ou menos resistente com nódulos de la
terita bem desenvolvidos
- P₃/4.50-5.00 - Mistura predominante de material claro (branco acin
zentado), resistente, e material amarelo avermelha

do mais ou menos resistente com nódulos de laterita bem desenvolvidos

- P₃/5.00-5.50 - Mistura predominante de material claro (branco acinzentado), resistente, e material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com nódulos de laterita bem desenvolvidos
- P₃/5.50-6.50 - Mistura predominante de material claro (branco acinzentado), resistente, e material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com nódulos de laterita bem desenvolvidos
- P₃/6.50-7.00 - Camada predominantemente branco acinzentada, bastante resistente e algum material laterítico presente.
- P₃/7.00-8.00 - Camada predominantemente branca acinzentada, bastante resistente e algum material laterítico presente
- P₃/8.00-8.50 - Camada predominantemente embranquiçada, argilosa, material mole facilmente desagregado
- P₅/0.00-1.00 - Material laterítico, resistente, textura porosa com nódulos brancos (fosfato)
- P₅/1.00-2.00 - Camada laterítica com nódulos vermelhos de laterita bastante desenvolvidos
- P₅/2.00-3.50 - Camada laterítica com nódulos vermelhos de laterita bastante desenvolvidos
- P₅/3.50-4.00 - Mistura de material branco resistente com material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com nódulos de laterita (fosfato)
- P₅/4.00-4.50 - Mistura de material branco resistente com material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com nódulos de laterita (fosfato)
- P₅/4.50-5.50 - Mistura de material branco resistente com material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com nódulos de laterita (fosfato)
- P₅/5.50-6.00 - Mistura de material branco resistente com material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com nódulos de laterita (fosfato)
- P₅/6.00-7.50 - Material amarelo avermelhado mais ou menos resistente com alguns nódulos de laterita

- P₅/7.50-8.00 - Material amarelo, ferruginoso, homogêneo, fria
vel, facilmente desagregado
- P₇/0.00-2.00 - Material laterítico com intercalações de materi
al amarelo (fosfato), em forma de pequenos veios
irregulares.
- P₇/2.00-4.00 - Material amarelo resistente com nódulos de lateri
ta bastante desenvolvidos em alguns nódulos de
material branco menores, ambos resistentes
- P₇/4.00-4.50 - Material amarelo resistente com nódulos de lateri
ta bastante desenvolvidos em alguns nódulos de
material branco menores, ambos resistente, porém
na parte superior há o aparecimento do material
mais ou menos resistente, homogêneo, rocha resis
tente de coloração amarela clara com nódulos de la
terita vermelha
- P₇/4.50-5.00 - Material amarelo resistente com nódulos de lateri
ta bastante desenvolvidos em alguns nódulos de
material branco menores, ambos resistentes, porém
na parte superior há o aparecimento do material
mais ou menos resistente, homogêneo, rocha resis
tente de coloração amarela clara com nódulos de
laterita vermelha; agora já se observa a presença
de nódulos brancos acinzentados pequenos
- P₇/5.00-6.50 - Material amarelo resistente com nódulos de lateri
ta bastante desenvolvidos em alguns nódulos de
material branco menores, ambos resistentes, porém
na parte superior há o aparecimento do material
mais ou menos resistente; agora já se observa a
presença de nódulos brancos acinzentados pequenos
- P₇/6.50-7.00 - Material avermelhado e resistente na parte supe
rior, enquanto, na parte inferior é amarelado e
menos resistente.
- P₇/7.00-9.00 - Material avermelhado e resistente na parte supe
rior, enquanto na parte inferior é amarelado e
menos resistente, porém há predominância do materi
al amarelado sobre o vermelho

P₇/9.00-9.70 - Material amarelo avermelhado, homogêneo, friável, pouco resistente e argiloso.

5.3 Composição Mineralógica dos Perfis

5.3.1 Considerações Gerais sobre os Resultados Obtidos pelo Exame Macroscópico, pela Difractometria de Raios-X e por Microscopia Óptica

Da interpretação dos difratogramas, obtidos a partir do método do pó, foram identificados os seguintes minerais:

a) com o auxílio do arquivo disponível de J.C.P.D.S. (1974): crandallita, goyazita, augelita, wavellita, variscita, wardita, caulinita, dravita, quartzo, gibbsita, hematita, goethita, rutilo, anatásio;

b) com o auxílio da literatura científica (dados não disponíveis no arquivo do J.C.P.D.S., 1974): senegalita (Johan, 1976).

O exame e a interpretação das seções delgadas para as amostras dos poços 3 e 5 permitiram a identificação das seguintes espécies: turmalina, granada, hornblenda, epidoto, sericita, estaurolita, anatásio, rutilo, zircão, monazita (traços), clorita (?). Interpretou-se, posteriormente, que a variedade de turmalina aí referida seja a dravita, que aparece em concentrações apreciáveis no poço 3, podendo ser, assim, caracterizada facilmente pela difratometria de raios-X, como, de fato, o foi.

Os diagramas de raios-X para as diversas espécies minerais identificadas pelo método de pó estão condensados no anexo A.1. As tabelas 3 e 4 discriminam os resultados obtidos a partir da contagem dos minerais em amostras recolhidas nos poços 3 e 5.

5.3.2 Relação entre a Litologia e a Mineralogia Observada

Não houve uma amostragem sistemática para o horizonte de transição, facilmente identificável em algumas escavações mais

TABELA 3 : Minerais transparentes separados pelo bromofórmio. Montagem em lâmina transparente convencional, utilizando bálsamo do Canadá. Resultados de contagem de minerais em grãos (%). Fração granulométrica: 20 - 50 μ . Cha pada de Pirocaua (MA), poço 3.

Profundidade	moscovita (sericita)	anatásio	monazita	rutilo	turmalina (dravita)	zircão	epídoto	granada	estaurolita	horblenda verde	% em peso
0 - 0,5	+	10	+	37	45	3	1	+	+	4	51,2
3 - 3,5	+	3	+	23	68	2	2	1	+	1	56,3
4 - 4,5	+	2		28	68	1	+	+	+	1	38,5
4,5 - 5	+	2		26	69	3	+			+	32,5
6 - 6,5	1	2	+	27	65	1	2			2	45,3
7,5 - 8	+	3		29	65	+	2			1	56,2

TABELA 4 : Minerais transparentes separados pelo bromofórmio. Montagem em lâmina transparente convencional, utilizando bálsamo do Canadá. Resultados de contagem de minerais em grãos (%). Fração granulométrica: 20 - 50µ. Chapada do Pirocaua (MA), poço 5.

Profundidade	monazita (sericita)	anatásio	monazita	rutilo	turmalina (dravita)	zircão	epídoto	granada	estauroлита	hornblenda verde	% peso
0 - 0,5	+	11	+	21	59	3	2	+	+	4	50,3
3 - 3,5	1	2	+	42	48	4	2		1	+	57,8
4 - 4,5	+	1		32	64	1	+	1		1	53,8
4,5 - 5	2	+		25	68	4	1			+	35,8
6 - 6,5	+	+	+	67	28	+	1			4	48,4
7,5 - 8		+	+	78	19	1	2			+	57,8

profundas, esporádicas, deixadas pelos garimpeiros e companhias particulares a procura de ouro, às proximidades da chapada. Apenas 2 amostras foram seleccionadas e examinadas, mais ou menos sumariamente, pela difratometria de raios-X e mediante análise química, na avaliação dos teores de ferro e fósforo. Identificou-se a caulinita como o material argiloso referido no item anterior; identificou-se, também, em quantidades apreciáveis, goethita, hematita e quartzo.

O horizonte caulínico caracteriza-se por uma coloração que varia de branco a branco-amarelada, sendo algo mais castanho-avermelhada quando predominam a goethita e a hematita; aí predomina a caulinita. Alguma gibbsita foi detectada na parte amostrada. O material é às vezes tingidas de castanho-claro pela goethita, sua granulação é, em geral, homogênea, fina, com umidade razoável a considerável, com plasticidade de razoável a boa; às vezes, apresenta-se segundo concreções de caulinita, típicas.

Conforme já se mencionou o item 5.1, no horizonte fosfático predominam 3 tipos de material: um, maciço, branco, solto, leve, onde predominam a augelita, a mistura crandallita-goyazita, subordinadamente ocorre a gibbsita; outro, oolítico-pisolítico, estalactítico, maciço, cavernoso, branco ou branco-amarelado, onde predominam a crandallita-goyazita, a augelita, e em menor quantidade goethita; um terceiro, pseudobrechóide, constituído de massas irregulares, vermelhas e brancas, caracterizado sobretudo pelas presenças de crandallita-goyazita, augelita, goethita, hematita.

Na crosta ferruginosa predominam concreções castanho-avermelhados (mistura de goethita e hematita) e vermelhos (principalmente, hematita) em matriz cinza clara ou esbranquiçada, onde se concentram crandallita-goyazita, augelita.

Os resultados de análise mineralógica envolvendo os 3 horizontes se encontram discriminados nas tabelas 5 - 8 e esquematisados nas figuras 5 - 8. Os anexos 1 - 3 apresentam fotografias da área, e aspectos litológicos e mineralógicos pertinentes.

5.3.3 Considerações Gerais sobre a Ocorrência dos Minerais e Observações Preliminares em Microscópio

A augelita, $\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$, fosfato predominante em Pi

TABELA 5 : Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua - Poço 1

(Qz-Quartzo; Cn+Gz-Crandallita+Goyazita; A-Augelita; Gb-Gibbsita; K-Caulinita; Gt+Hm-Goethita+Hematita; Rt-rutilo; Sg-Senegalita; An-Anatásio; D-Dravita; Out-outros).

Minerais Profundidade (m)	Qz	Cn+Gz	A	Gb	K	Gt+Hm	Rt	Sg	An	D	Out	Total (%)
0,50-1,00	1,60	8,38	20,70	0,00	0,00	65,36	0,00	0,00	3,00	0,00	0,88	100
2,50-3,00	2,72	16,73	37,29	0,00	0,00	35,72	4,90	0,00	0,00	0,00	2,64	100
3,50-4,00	2,71	13,43	45,83	0,00	0,00	34,98	0,00	0,00	2,05	0,00	1,00	100
4,00-4,50	1,66	21,25	35,30	0,00	0,00	39,30	0,00	0,00	2,00	0,00	0,49	100
4,50-5,00	2,24	41,73	32,15	0,00	0,00	20,82	1,70	0,00	0,00	0,00	1,36	100
5,50-6,00	2,67	10,14	25,96	0,00	0,00	58,14	2,00	0,00	0,00	0,00	1,09	100
6,50-7,00	1,51	26,40	19,53	0,00	0,00	33,82	2,96	11,68	0,00	3,05	1,05	100
8,00-8,70	1,28	0,00	0,00	5,29	56,00	32,86	0,00	0,00	0,00	0,00	2,92	100

TABELA 6 : Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua - Poço 3

(Qz-quartzo; Cn+Gz-crandallita+goyazita; A-augelita; Gb-gibbsita; K-caulinita; Gt+Hm-goethita+hematita; Rt-rutilo; Sg-senegalita; An-anatásio; D-dravita; Out-outros).

Minerais Profundidade (m)	Qz	Cn+Gz	A	Gb	K	Gt+Hm	Rt	Sg	An	D	Out	Total(%)
0,50-1,00	0,00	30,26	9,56	0,00	8,13	45,97	4,22	0,00	0,00	0,00	1,86	100
1,50-2,00	3,20	15,08	28,42	0,00	0,00	38,53	3,10	10,37	0,00	0,00	1,30	100
3,50-4,00	2,76	5,61	34,27	0,00	0,00	50,87	2,48	3,05	0,00	0,00	0,96	100
4,00-4,50	2,46	12,15	44,63	0,00	0,00	20,61	1,09	12,49	0,00	5,27	1,30	100
4,50-5,00	2,85	12,84	15,14	0,00	0,00	37,25	2,14	21,59	0,00	6,75	1,44	100
5,00-5,50	3,17	12,65	21,32	0,00	0,00	55,89	0,00	4,24	2,23	0,00	0,50	100
5,50-6,00	3,02	9,75	16,60	8,76	0,00	33,38	3,00	15,08	0,00	8,19	4,22	100
6,50-7,00	0,00	10,84	1,61	10,22	42,25	30,12	0,00	0,00	3,96	0,00	1,00	100
7,00-7,50	0,00	4,43	10,79	4,04	34,04	42,29	0,00	0,00	2,91	0,00	1,50	100
8,00-8,50	0,00	0,00	6,50	8,70	45,82	33,42	0,00	0,00	3,56	0,00	2,00	100

TABELA 7 : Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua - Poço 5

(Qz-quartzo; Cn+Gz-crandallita+goyazita; A-augelita; Gb-gibbsita; K-caulinita; Gt+Hm-goethita+hematita
Rt-rutilo; Sg-senegalita; Wd-wardita; Wa-wavellita; Va-variscita; Out-outros).

Minerais Profundidade (m)	Qz	Cn+Gz	A	Gb	K	Gt+Hm	Rt	Sg	Wd	Wa	Va	Out	Total(%)
0.50-1.00	0,00	13,51	27,92	0,00	7,40	47,63	2,55	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	100
1.00-1.50	0,00	19,39	30,55	0,00	6,83	39,10	2,52	0,00	0,00	0,00	0,00	1,61	100
2.00-2.50	3,04	24,02	34,82	0,00	0,00	34,46	2,07	0,00	0,00	0,00	0,00	1,59	100
3.50-4.00	0,00	22,35	10,27	0,00	8,07	19,40	1,62	2,64	31,70	3,40	0,00	0,55	100
4.00-4.50	3,46	16,14	67,74	0,00	0,00	0,00	0,40	0,00	0,00	0,00	10,00	2,26	100
4.50-5.00	4,95	25,37	32,87	0,00	0,00	33,50	1,65	0,00	0,00	0,00	0,00	1,66	100
5.50-6.00	0,00	15,02	39,27	3,86	5,37	32,65	2,67	0,00	0,00	0,00	0,00	1,16	100
6.00-6.50	0,00	20,80	40,39	10,00	11,24	10,20	1,06	0,00	0,00	0,00	5,00	1,31	100
7.50-8.00	0,00	15,95	36,70	0,00	11,19	22,86	1,42	0,00	0,00	0,00	10,60	1,28	100

TABELA 8 : Composição mineralógica (% em peso) de perfil em Pirocaua - Poço 7.

(Qz-quartzo; Cn+Gz-crandallita+goyazita; A-augelita; Gb-gibbsita; K-caulinita; Gt+Hm-goethita+hematita; Rt-rutilo; Sg-senegalita; Out-outros)

Minerais Profundidade (m)	Gz	Cn+Gz	A	Gb	K	Gt+Hm	Rt	Sg	Out	Total (%)
0.50-1.00	1,07	17,54	33,54	0,00	0,00	39,14	3,03	4,18	1,50	100
2.00-2.50	6,20	27,74	21,36	0,00	0,00	40,90	2,15	0,00	1,14	100
4.00-4.50	8,32	13,76	10,25	6,74	4,47	52,20	2,75	0,00	1,51	100
4.50-5.00	0,00	11,69	7,91	11,01	13,80	51,88	2,30	0,00	1,41	100
5.00-5.50	0,00	29,87	16,36	0,00	7,76	42,41	2,10	0,00	1,50	100
6.50-7.00	2,79	7,94	12,97	0,00	0,00	73,62	1,56	0,00	1,21	100
7.00-7.50	3,41	15,15	16,05	0,00	0,00	60,68	3,69	0,00	1,03	100
9.00-9.70	0,00	11,06	4,92	0,00	32,81	45,61	3,36	0,00	2,24	100

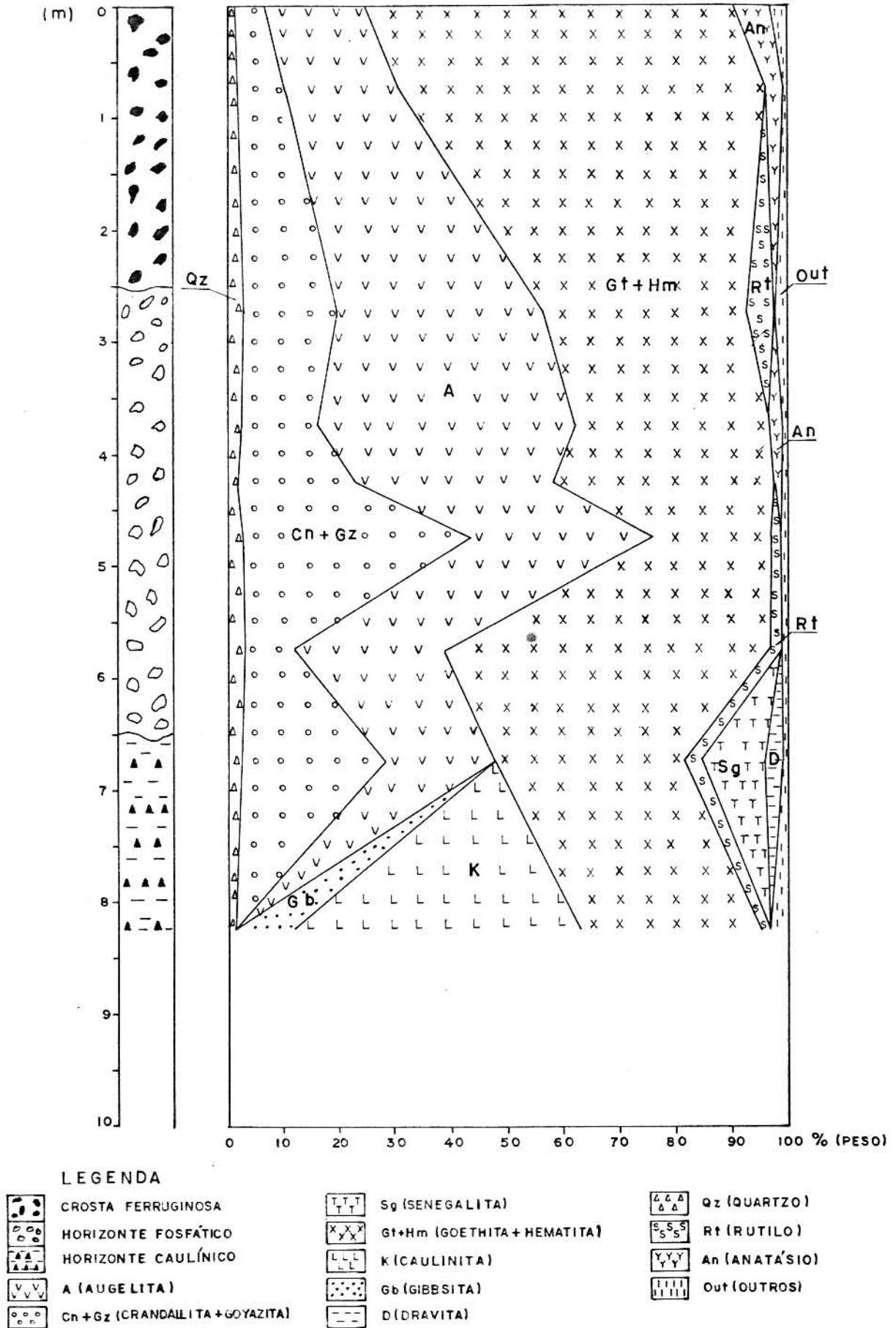


Fig. 5 - DISTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA - POÇO 1

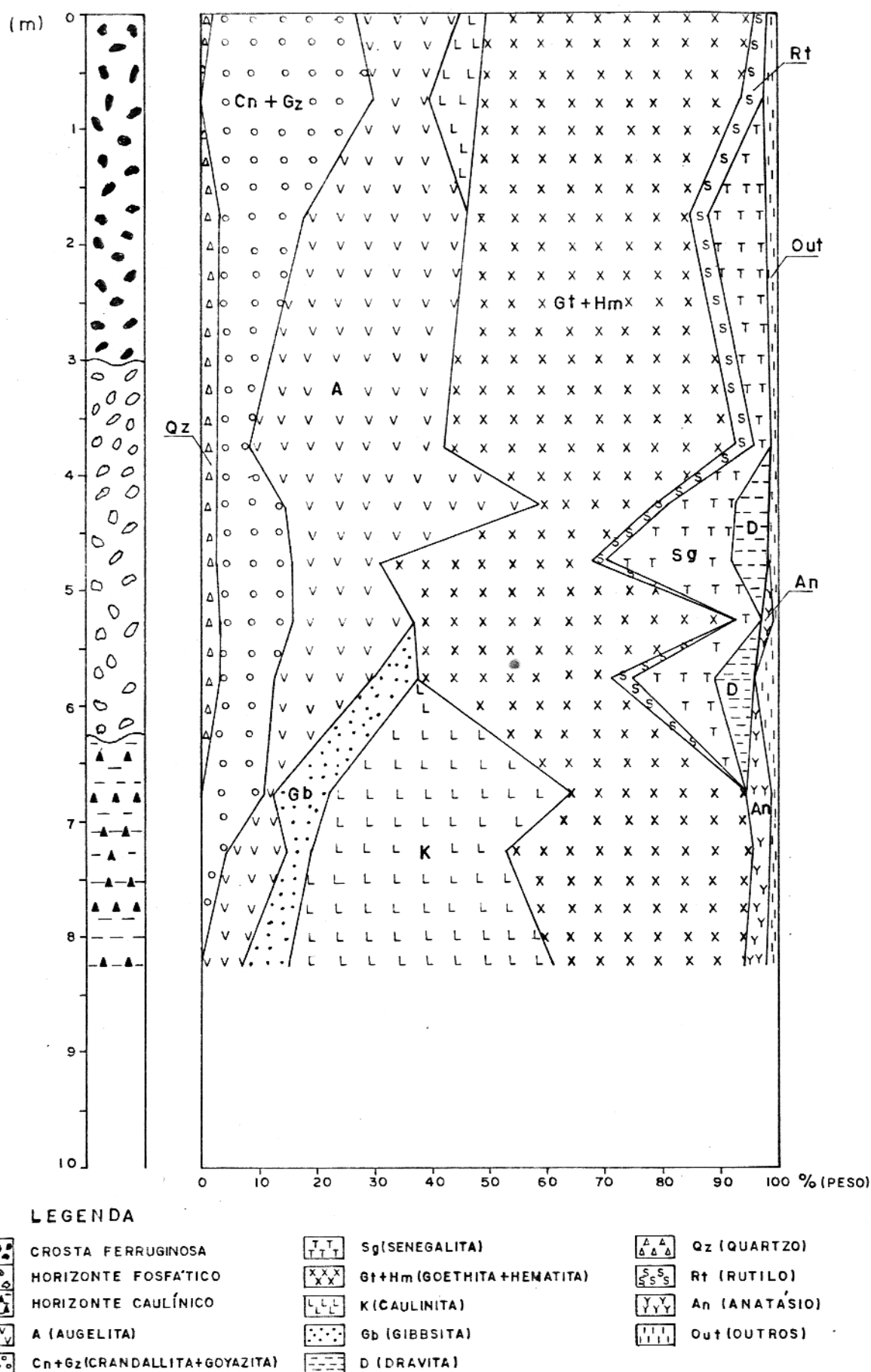


Fig. 6 -DISTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA - POÇO 3

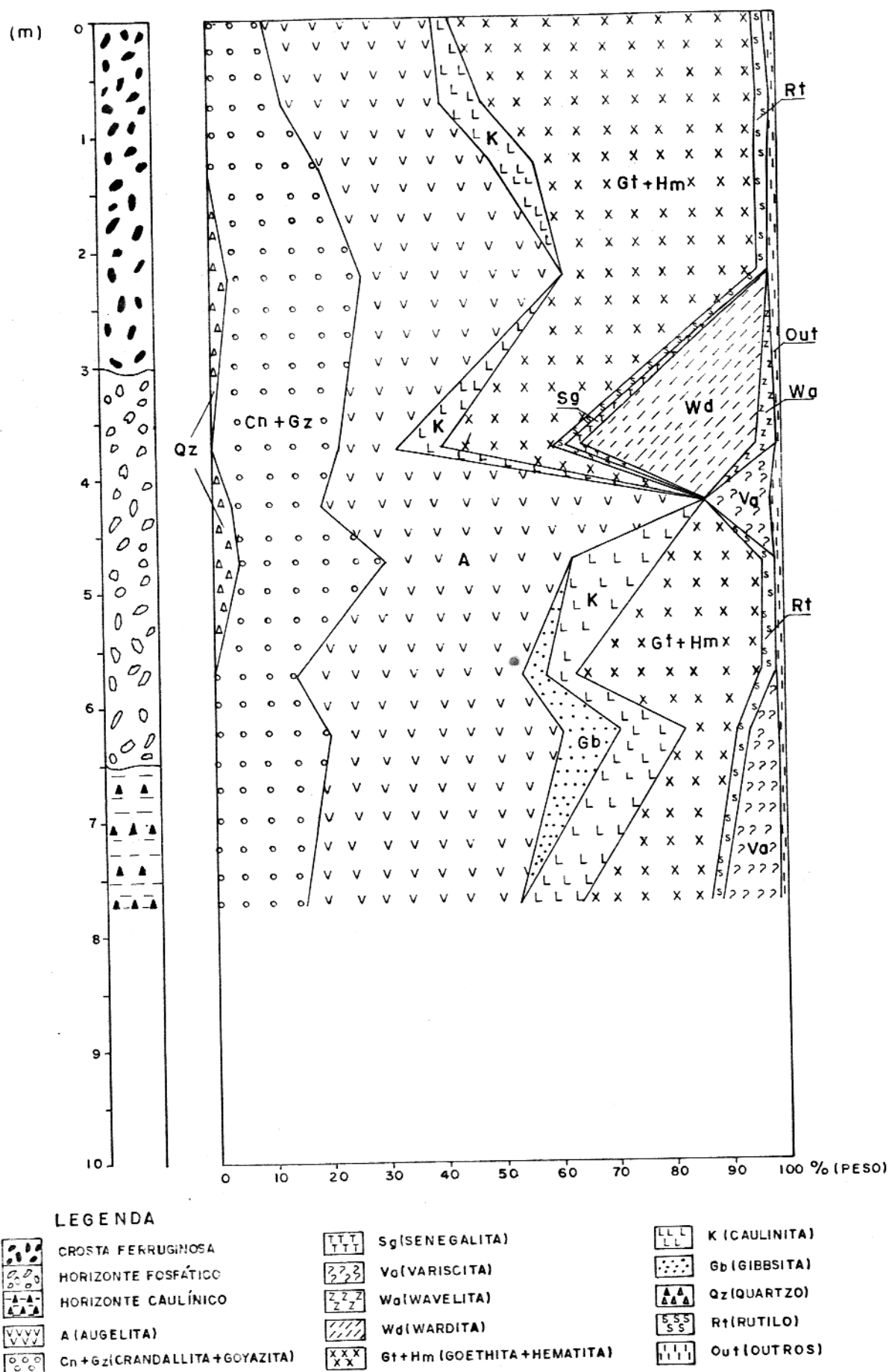


Fig. 7 - DISTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA - POÇO 5

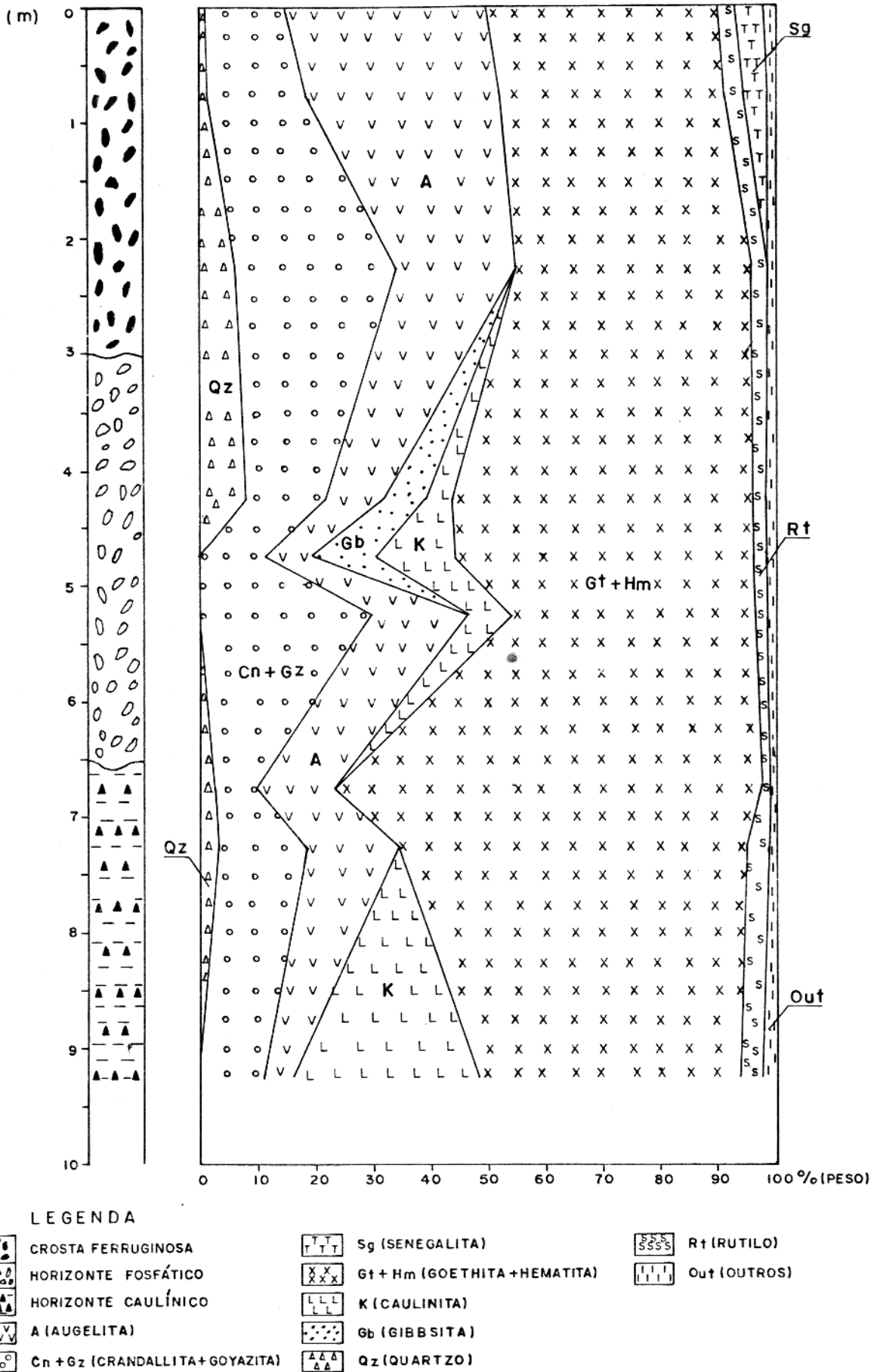


Fig. 8 - DISTRIBUIÇÃO MINERALÓGICA - POÇO 7

rocaua, com distribuição marcante no horizonte fosfático e na crosta ferruginosa, apresenta-se, em geral, como material branco, branco-acinzentado ou branco-amarelado, terroso ou maciço, oolítico-pisolítico ou, ainda, pseudo-brechóide, associado, notadamente, à crandallita-goyazita, no horizonte fosfático; também se apresenta associada à senegalita e a wavellita, pois estas ocorrem como drusas na augelita. Ao microscópio, apresenta-se segundo lâminas prismáticas mais ou menos alongadas.

A crandallita-goyazita $(Ca,Sr)Al_3(PO_4)(OH)_5H_2O$, constitui o segundo fosfato em predominância em Pirocaua; sempre associado à augelita, ocorre em material com as mesmas características litológicas. No poço 5, apresenta-se notavelmente associada a wardita. Ao microscópio, apresenta-se segundo lâminas prismáticas tabulares.

A wardita, $(Na,Ca)Al_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$, apresenta-se muito semelhante a crandallita-goyazita, seja macroscòpicamente ou no microscópico óptico; ainda assim é possível distinguir fases em que tais espécies se apresentam intercrescidas, no poço 5.

A senegalita $Al_2PO_4(OH)_3 \cdot H_2O$, ocorre tanto como drusas (cristais milimétricos, tabulares, transparentes e com brilho vítreo), quanto como material maciço, duro, branco ou branco-amarelado. No microscópio apresenta grandes semelhanças com a augelita.

A wavellita, $Al_3(PO_4)_2(OH)_3 \cdot 5H_2O$, foi detectada com alguma dificuldade em algumas amostras representativas do poço 5, não tendo sido encontrada nos demais poços; por outro lado, foi localizada como drusa dentro de uma massa composta de augelita, em amostras pontual recolhida no poço 3 (apresentou-se, neste caso, segundo cristais prismáticos incolores, parcialmente envolvidos por goethita).

A variscita $(Al,Fe)PO_4 \cdot 2H_2O$, foi detectada apenas no poço 5. Ela ocorre no horizonte fosfático, nas 3 porções litológicas, seja a maciça e dura, ou a terrosa e mole ou, ainda, a cavernosa; aparece pouco difundida em Pirocaua, a exemplo do que ocorre também com a wavellita.

A dravita, $NaMg_3Al_6(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_4$, uma varieda

de de turmalina que pode apresentar Fe substituindo parcialmente o Mg e o Al, ocorre algo mais concentrada em diferentes posições nos perfis, ora no horizonte caulínico, ora no horizonte fosfático e, menos intensamente, na crosta ferruginosa. Amostras pontuais, coletadas no poço 3, revelam cristais prismáticos relativamente grandes, negro-pardacentos.

A caulinita, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, apresenta-se concentrada no horizonte caulínico; porém, às vezes, pode se deslocar para o horizonte fosfático e até mesmo à crosta ferruginosa, em concentrações muito menos significativas. Ocorre segundo concreções e pisólitos ou em matriz bem definida, no horizonte caulínico; de acordo com as observações feitas em diagramas de raios-X, a caulinita ora se apresenta bem cristalizada, ora mal cristalizada, em geral, dependendo de sua posição no perfil de alteração. Em todos os poços amostrados, observa-se que o grau de cristalinidade da caulinita, refletido pela intensidade e pela forma de seus picos nos diagramas de raios-X, diminui em direção ao topo do horizonte caulínico. Encontra-se associada a gibbsita, aos fosfatos (crandallita - goyazita, augelita), bem como aos óxidos e hidróxidos de Fe.

O quartzo, SiO_2 , apresenta-se mais ou menos bem distribuído no horizonte fosfático e na crosta ferruginosa, sempre em baixas concentrações; no horizonte caulínico, o quartzo apresenta-se finamente dividido, em baixas concentrações, misturado à caulinita. Em todo o perfil de alteração, apresenta-se sempre sob a forma de grãos mais ou menos arredondados ou lenticulares.

A gibbsita, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, apresenta-se, em geral, distribuída no horizonte caulínico, estendendo-se, às vezes, ao horizonte fosfático e, raramente, atinge as partes superiores da crosta ferruginosa. Encontra-se sob a forma de partículas disseminadas em concreções granulares arredondadas, maciças, terrosas.

A hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é o mineral predominante na crosta ferruginosa, notadamente nas porções mais superficiais do depósito e onde se desenvolvem em presença de algum solo residual, certos arbustos na parte mais central do topo da elevação. Apresenta-se, também, difundida em quase todo o perfil, havendo sensível diminuição nas zonas de enriquecimento de fosfato ou no horizonte caulínico.

A goethita, $\alpha\text{-FeOOH}$, também se apresenta distribuída por quase todo o perfil, diminuindo sensivelmente, na zona de enriquecimento do fosfato e sendo em grande parte substituída pela hematita na crosta ferruginosa. Encontra-se associado à caulinita de forma muito significativa. A goethita apresenta-se também concentrada e misturada à hematita nos pisólitos castanho-avermelhados existentes no cimento fosfático ou, por outro lado, juntamente com a hematita constituindo matriz para pisólitos e nódulos de fosfato, na crosta ferruginosa.

Os minerais de Ti, observados no perfil de alteração, são o anatásio e o rutilo (ambos, TiO_2 em suas formas tetragonais). O anatásio parece ser abundante em Pirocaua; aparece, juntamente com o rutilo, distribuído em todo o perfil de alteração, mais ou menos regularmente; juntos, fornecem teores de TiO_2 apreciáveis (até cerca de 5% em amostras representativas de porções limitadas do perfil). Em geral aparecem como grãos finamente divididos, difíceis de serem observados ao microscópio; algumas vezes, no entanto, é possível distinguir alguma cristalinidade, que permitiu a identificação das espécies.

Conforme já se referiu no item 5.3.1, estudando-se as seções delgadas, montadas para amostras selecionadas segundo os 3 horizontes, nos poços 3 e 5, foi possível identificar turmalina (dravita), granada, hornblenda, epidoto, sericita, estaurolita, anatásio, rutilo, zircão, monazita (traços) e, provavelmente, clorita.

A turmalina, aparentemente distribuída no perfil sem uma concentração preferencial, presente em quantidades relativamente razoáveis nas seções estudadas, foi identificada mediante suas características, segundo cristais escuros prismáticos, estriados, ou grãos, também escuros, ora arredondados, ora algo alongados; foi possível caracterizar, posteriormente, mediante difratometria de raios.X, que a turmalina presente nas amostras é a dravita ($\text{NaMg}_3\text{Al}_6(\text{OH})_4(\text{BO})_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$).

A granada (Ca, Mg, Fe, Mn) $_3(\text{Al, Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$, apresenta-se ora em raríssimos e minúsculos grãos isolados, isotrópicos, avermelhados, ora segundo minúsculos cristais, também isolados e avermelhados, em diminutas quantidades nas seções estudadas.

Distribuída de modo puramente acidental no perfil,

a hornblenda $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}$ foi identificada nas seções, apresentando-se não só segundo prisma alongados, como também em grãos de formas irregulares, ambos de coloração verde. Em pequenas quantidades, a hornblenda parece também apresentar-se em agregados fibrosos.

Em quantidades relativamente pequenas, o epídoto apresenta-se, nas seções, sob a forma de blastos minúsculos ou raros e diminutos cristais prismáticos, aparentemente distribuídos em todo o perfil. Sendo o epídoto uma série de soluções sólidas, segundo Winchell e Winchell (1951), entre outros autores, sua composição aproximada é $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{FeMn})_3(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_{12}$.

A sericita apresenta-se segundo escamas alongadas, em pequenas quantidades, aparentemente em todo o perfil analisado. Considerando que a sericita é uma variedade de muscovita, ocorrendo em algumas rochas xistosas segundo agregados fibrosos de escamas minúsculas, sua composição corresponde a da muscovita, que, consoante dados de Winchell e Winchell (1951), entre outros autores, é, aproximadamente, $\text{K}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{OH})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}$.

A estaurolita aparece em diminutas quantidades segundo cristais prismáticos curtos, com matizes amarelo-ouro, típicos. De acordo com Winchell e Winchell (1951), entre outros autores, sua composição aproximada é $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{O}_7(\text{OH})(\text{SiO}_4)_4$.

A zircão aparece em concentrações relativamente baixas, disperso, porém sua presença é constante. Cristais típicos foram identificados segundo diminutos blastos. Sua composição: ZrSiO_4 .

A monazita apresenta-se em concentrações de traços nas seções examinadas. Detectou-se diminutos fragmentos angulares e grânulos em amostras de profundidades variáveis. Sua composição mais prováveis $(\text{Ce}, \text{TR}, \text{Th})\text{PO}_4$, sendo TR (terras-raras), principalmente, La, Nd, Pr, Er, etc ...

A clorita (?), aparentemente, aparece dispersa nas seções estudadas, segundo lamelas bastante alteradas. Segundo Winchell e Winchell (1951), entre outros autores, composição aproximada de certas variedades de cloritas é $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$.

Algumas observações e conclusões preliminares se

impõem, inferidas a partir do texto exposto neste ítem sobre compo
sição mineralógica dos perfis.

1) é possível caracterizar a existência de um nível ou horizonte de transição, contendo a rocha-mãe bastante intemperizada, mas revelando algo de sua identidade e provável origem, bem como localizá-la em afloramentos, que evidenciam o metamorfismo; no exa
me microscópico foi possível identificar minerais, que denunciam a presença de um embasamento constituído de rochas metamórficas de baixo grau: sericita, turmalina (dravita), epidoto, estauro
lita, etc ...)

2) a julgar pelas características litológicas re
lacionadas à caulinita, parece que o mineral se apresenta tanto as
sociado à neoformação quanto à fase residual de intemperismo.

3) O fosfato de cálcio e alumínio a crandallita-goya zita
zita) e os fosfato de alumínio (principalmente a augelita), ocorren
tes nos perfis estudados, constituem exemplos típicos de minerais formados por alteração supergênica, a julgar pelo fato de que tais espécies minerais, existentes nos horizontes menos profundos e mes
mo superficiais, não foram detectados em horizontes mais profundos;

4) os minerais formadores da crosta ferruginosa não se encontram somente nesse horizonte, mas em todo o perfil de alte
ração estudado, revelando provavelmente peculiaridades relativas à formação de lateritas ferruginosas.

5) as associações mineralógicas, brevemente expos
tas, permitem inferir, entre outras, alterações geoquímicas dos ti
pos

- a - caulinita → gibbsita
- b - caulinita → sílica
- c - goethita → hematita
- d - crandallita → augelita
- e - gibbsita + fosfato → crandallita, augelita

6) a identificação de certos minerais resistatos
permite o estabelecimento de evidências a respeito da natureza da rocha - mãe no embasamento de Pirocaua:

a - a presença de sericita (variedade fibrosa de muscovita) praticamente só aparece nas rochas metamórficas; é, pois, evidência definitiva de rocha - mãe de origem metamórfica;

b - a ocorrência de turmalina (dravita) sugere a presença de rocha metamórfica, de origem sedimentar, uma vez que es se mineral é, relativamente, raro nas rochas ígneas:

c - epidoto, estaurolita, clorita indicam, quase sempre, o metamorfismo;

d - a hornblenda verde se encontra tanto em rochas ígneas quanto em rochas metamórficas; sua associação, porém, a cer tos minerais (epidoto, estaurolita, granada, sericita), nitidamente vinculados a rochas metamórficas, confirma a mesma origem;

e - pelos dados expostos, é possível relacionar, co mo minerais essenciais de rochas metamórficas, aqui identificados, o quartzo do horizonte de transição a sericita, anfibólio (a hornblenda), clorita (?); como acessórios, granada, estaurolita, epidoto, turmalina ...).

7) a presença de certos minerais já citados permite, ainda, especulações sobre o tipo de metamorfismo ocorrente na área:

a - epidoto, turmalina, estaurolita são minerais ca racterísticos de metamorfismo regional;

b - anfibólios (notadamente, a hornblenda comum), turmalina, epidoto são minerais comuns em rochas foliadas, de ori gem sedimentar e/ou ígneas, tais como ardósias, filitos, micaxistos, gnaisses; por outro lado, a provável ausência de minerais como a biotita, a muscovita (outra variedade que não a sericita), associa da a outras informações sobre caracteres litológicos, dados sobre geologia regional, etc ... permitem inferir sobre a muito provável ausência de gnaiss como rocha de embasamento em Pirocaua;

8) pelo exposto acima, as evidências levam ao esta belecimento de uma rocha - mãe no embasamento de Pirocaua, segundo rochas metamórficas de baixo grau, provavelmente filitos/micaxistos, do grupo Gurupí, muito provavelmente resultante de metamorfismo re gional, confirmando resultados obtidos por vários pesquisadores (vi de, por ex., Rabello, 1945; Argentiêre, 1971; Costa et alii, 1977).

As considerações supra, associada a outras, visam enriquecer discussões futuras. O assunto, portanto, ainda não se apresenta, aqui, esgotado.

5.4 Composição Química dos Perfis

5.4.1 Considerações Gerais Sobre os Resultados Obtidos pela Análise Química

Após ensaios preliminares, visando a seleção de métodos adequados à decomposição química das amostras sólidas (recolhidas nos diferentes poços de amostragem) e à posterior análise dos elementos maiores e menores, optou-se por uma decomposição alcalina, em fase sólida (numa proporção amostra-fundente de 1 para 6 a 8), seguida por uma decomposição ácida, em solução aquosa. Tais composições estão em conformidade com a natureza do material existente nas amostras: notadamente, óxidos e hidróxidos insolúveis de Fe e Al, fosfatos básicos duplos de Ca e Al, fosfatos básicos de Al, acompanhados de minerais resistentes como quartzo, anatásio, rutilo ... O caráter ácido de algumas espécies apenas permitiria uma conversão parcial dos produtos insolúveis, mediante fusão alcalina; por outro lado, a existência de espécies com caráter anfótero ou alcalino, nas amostras, bem como os produtos oriundos da fusão alcalina seriam transformados em espécies solúveis, mediante tratamento em meio ácido.

Deste modo, recolhendo dados na literatura (Hillebrand et alii, 1953; Shapiro, 1967, entre outros), e procedendo-se os necessários ensaios, selecionou-se o tetraborato de lítio anidro como agente fundente e o ácido nítrico diluído como reagente de dissolução dos produtos sólidos. Do trabalho efetuado, obteve-se soluções límpidas, incolores, livres de resíduos insolúveis, de modo a permitir utilização dos métodos de análise química.

De acordo com a literatura existente (Hillebrand et alii, 1953; Vogel, 1969, entre outros), durante a fusão alcalina há conversão de espécies naturais contendo P e Si em fosfatos e silicatos solúveis em ácidos diluídos; para o caso dos silicatos, quando em teores elevados, há a consequente deposição de sílica, liberada

em hidrólise ácida exaustiva.

A utilização do ácido nítrico tem sido estimulada, visando simplificação nas análises posteriores (Jeanroy, 1972): do sagem colorimétrica de Si, Fe, P, Al, bem como eliminação dos efeitos inibidores do íon cloreto (no caso de utilização do HCl diluído) na determinação do K por fotometria de chama ou absorção atômica (Angino e Billings, 1972).

Também recorreu-se à abertura clássica com carbonato de potássio e carbonato de sódio anidros, seguida pelo tratamento com ácido clorídrico, visando estabelecer comparação nos resultados de análise química. Determinou-se o conjunto de elementos maiores e menores por método clássicos gravimétricos, volumétricos e instrumentais (colorimetria e fotometria de chama). Os resultados obtidos apresentaram-se plenamente satisfatórios.

Os resultados de análise química para rocha total, envolvendo as amostras coletadas nos 4 poços verticais, encontram-se nas tabelas 9 - 12. Examinando-se brevemente os resultados ali apresentados, destacam-se, entre outras, duas observações:

- a) teores elevados de P_2O_5 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 ;
- b) teores relativamente baixos de SiO_2 , exceto em certas posições definidas no perfil.

Para 2 amostras pontuais coletadas no horizonte de transição apenas houve oportunidade de averiguar os teores de P, Al, Fe e Si, determinados por métodos clássicos. As médias dos resultados apresentaram-se em torno de quase 1% em P_2O_5 e cerca de 24 - 26%, tanto para Al_2O_3 , como Fe_2O_3 ou SiO_2 .

Para a determinação quantitativa de elementos traços, considerando-se certas limitações materiais existentes, optou-se, apenas, pelo uso de espectrografia de emissão, mediante o uso da técnica do arco voltaico (Ahrens e Taylor, 1961), empregando-se o método do padrão interno. As limitações do aparelho utilizado não permitiram avaliação quantitativa mais completa para certos elementos, tais como Be, Ba, Ge, Sn, Pb, Zr.

Os teores de elementos traços das amostras sólidas, coletadas nos perfis, encontram-se nas tabelas 9 - 12. Os anexos

TABELA 9 : Resultados de análises químicas para rocha total - Poço 1

Profundidade % Peso Elementos (m)	0.50/1.00	2.50/3.00	3.50/4.00	4.00/4.50	4.50/5.00	5.50/6.00	6.50/7.00	8.00/8.70
Fe ₂ O ₃	59,57	27,09	25,35	32,32	10,85	41,08	27,18	25,70
P ₂ O ₅	8,27	18,15	19,20	16,73	24,65	8,17	14,31	0,80
Al ₂ O ₃	13,75	24,40	27,76	25,83	30,76	16,53	27,42	25,63
SiO ₂	1,70	2,66	2,68	1,67	2,21	2,63	2,78	26,26
TiO ₂	1,99	4,79	2,41	1,67	1,68	1,97	3,10	1,55
CaO	0,84	1,41	0,81	1,99	3,59	0,84	2,80	1,40
SrO	0,52	1,33	1,64	1,53	3,23	0,87	1,56	0,26
MgO	0,06	0,21	0,06	0,06	0,07	0,08	0,12	0,18
MnO	0,13	0,13	0,09	0,09	0,06	0,06	0,10	0,10
Na ₂ O	0,75	1,75	0,21	0,45	0,37	0,46	0,80	0,92
K ₂ O	0,24	0,47	0,23	0,24	0,31	0,46	0,08	0,70
H ₂ O ⁻	0,81	1,70	1,86	1,18	1,77	5,36	1,67	0,71
H ₂ O ⁺	10,82	15,15	17,27	15,94	10,98	20,98	17,76	15,42
B	0,020	0,175	0,032	0,015	0,091	0,131	0,065	0,075
Mo	0,015	0,018	0,015	0,012	0,012	0,015	0,013	0,009
Ga	0,075	0,092	0,065	0,033	0,057	0,115	0,085	0,031
Cu	0,023	0,022	0,019	0,018	0,015	0,030	0,019	0,036
Ni	0,014	0,016	0,011	0,014	0,012	0,016	0,014	0,029
V	0,266	0,270	0,194	0,140	0,176	0,184	0,198	0,125
Cr	0,125	0,140	0,115	0,006	0,105	0,037	0,150	0,025
CeO ₂	-	-	-	-	26x10 ⁻⁴	-	93x10 ⁻⁴	23x10 ⁻⁴
La ₂ O ₃	-	-	-	-	7x10 ⁻⁴	-	35x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴
SmO ₂	-	-	-	-	<10x10 ⁻⁴	-	12x10 ⁻⁴	<10x10 ⁻⁴
Eu ₂ O ₃	-	-	-	-	<2x10 ⁻⁴	-	3x10 ⁻⁴	<2x10 ⁻⁴
Y ₂ O ₃	-	-	-	-	6x10 ⁻⁴	-	21x10 ⁻⁴	8x10 ⁻⁴

TABELA 10 : Resultados de análises químicas para rochas total - Poço 3

Profundidade % Peso (m) Elementos	0.50/1.00	1.50/2.00	3.50/4.00	4.00/4.50	4.50/5.00	5.00/5.50	5.50/6.00	6.50/7.00	7.00/7.50	8.00/8.50
Fe ₂ O ₃	36,29	31,91	40,27	11,78	29,16	42,73	22,09	22,54	31,02	25,73
P ₂ O ₅	12,79	13,02	16,41	20,30	8,53	10,03	14,66	4,14	5,14	2,27
Al ₂ O ₃	18,49	25,26	20,07	35,18	28,77	17,30	27,46	27,49	32,44	26,69
SiO ₂	3,73	3,27	2,74	4,50	5,56	3,16	5,23	19,20	15,33	21,01
TiO ₂	4,15	2,86	2,37	1,10	2,20	1,87	2,36	3,03	2,42	2,82
CaO	2,45	1,38	0,41	1,27	1,23	1,24	0,83	1,27	0,42	0,83
SrO	2,62	1,16	0,51	0,66	0,92	0,77	0,77	0,26	0,26	0,14
MgO	0,14	0,12	0,04	0,15	0,15	0,04	0,17	0,17	0,23	0,18
MnO	0,32	0,51	0,29	0,23	0,51	0,22	0,35	0,39	0,52	0,48
Na ₂ O	0,62	0,62	0,41	0,84	0,74	0,33	0,90	0,92	1,01	0,86
K ₂ O	0,16	0,08	0,15	0,08	0,08	0,24	0,31	0,32	0,08	0,15
H ₂ O ⁻	1,88	2,11	1,78	3,48	2,35	2,85	3,14	1,71	2,72	1,24
H ₂ O ⁺	15,65	15,83	14,10	19,86	18,95	18,47	20,97	17,90	17,88	17,32
B	0,050	0,050	0,027	0,015	0,020	0,022	0,017	0,011	0,043	0,027
Mo	0,013	0,017	0,012	0,012	0,018	0,016	0,013	0,014	0,010	0,010
Ga	0,275	0,337	0,235	0,195	0,337	0,365	0,290	0,278	0,195	0,195
Cu	0,021	0,038	0,022	0,026	0,035	0,025	0,069	0,046	0,039	0,042
Ni	0,013	0,021	0,012	0,010	0,015	0,013	0,013	0,024	0,020	0,028
V	0,198	0,192	0,170	0,190	0,284	0,194	0,232	0,150	0,136	0,144
Cr	0,096	0,120	0,053	0,105	0,145	0,125	0,140	0,115	0,078	0,080
CeO ₂	-	-	34x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	92x10 ⁻⁴
La ₂ O ₃	-	-	10x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	10x10 ⁻⁴
SmO ₂	-	-	<10x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	12x10 ⁻⁴
Eu ₂ O ₃	-	-	<2x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	2x10 ⁻⁴
Dy ₂ O ₃	-	-	11x10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	9x10 ⁻⁴

TABELA 11 : Resultados de análises químicas para rocha total - Poço 5

Profundidade % Peso (m) Elementos	0.50/1.00	1.00/1.50	2.00/2.50	3.50/4.00	4.00/4.50	4.50/5.00	5.50/6.00	6.00/6.50	7.50/8.00
Fe ₂ O ₃	39,17	30,01	27,03	12,93	4,44	14,62	21,63	8,81	15,83
P ₂ O ₅	14,99	16,93	16,34	24,73	25,06	18,87	24,32	25,75	18,70
Al ₂ O ₃	21,38	24,57	26,79	30,46	40,65	24,04	27,24	35,85	32,94
SiO ₂	3,34	3,12	3,10	3,60	3,49	4,62	2,24	4,80	5,21
TiO ₂	2,48	2,47	2,11	1,46	0,40	1,54	2,42	0,97	1,43
CaO	1,25	1,25	2,00	2,04	1,40	2,02	1,27	2,02	1,38
SrO	0,87	2,20	2,18	1,43	1,32	1,97	0,95	0,93	1,30
MgO	0,07	0,19	0,21	0,14	0,24	0,19	0,19	0,21	0,20
MnO	0,10	0,16	0,13	0,13	0,10	0,10	0,06	0,06	0,09
Na ₂ O	0,71	0,83	1,03	2,49	1,00	0,79	0,72	0,84	0,83
K ₂ O	0,08	0,38	0,24	0,24	0,38	0,46	0,08	0,08	0,15
H ₂ O ⁻	1,19	1,12	1,44	1,48	2,83	5,71	1,51	1,22	2,38
H ₂ O ⁺	13,75	16,04	16,49	17,86	17,77	24,22	16,68	17,57	19,15
B	0,029	0,037	0,058	0,043	0,148	0,050	0,040	0,135	0,097
Mo	0,010	0,010	0,010	0,016	0,016	0,016	0,010	0,010	0,010
Ga	0,240	0,295	0,315	0,410	0,365	0,320	0,316	0,316	0,316
Cu	0,024	0,024	0,037	0,024	0,014	0,016	0,011	0,010	0,040
Ni	0,009	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,015
V	0,162	0,202	0,200	0,176	0,204	0,254	0,134	0,252	0,240
Cr	0,135	0,150	0,240	0,225	0,150	0,190	0,110	0,160	0,215
CeO ₂	-	-	-	59x10 ⁻⁴	-	-	89x10 ⁻⁴	-	250x10 ⁻⁴
La ₂ O ₃	-	-	-	28x10 ⁻⁴	-	-	28x10 ⁻⁴	-	61x10 ⁻⁴
SmO ₂	-	-	-	<10x10 ⁻⁴	-	-	17x10 ⁻⁴	-	81x10 ⁻⁴
Eu ₂ O ₃	-	-	-	2x10 ⁻⁴	-	-	5x10 ⁻⁴	-	9x10 ⁻⁴
Dy ₂ O ₃	-	-	-	12x10 ⁻⁴	-	-	20x10 ⁻⁴	-	33x10 ⁻⁴

TABELA 12 : Resultados de análises químicas para rocha total - Poço 7

Profundidade (m)	0.50/1.00	2.00/2.50	4.00/4.50	4.50/5.00	5.00/5.50	6.50/7.00	7.00/7.50	9.00/9.70
% Peso Elementos								
Fe ₂ O ₃	29,61	32,48	41,70	42,97	33,09	58,23	46,71	37,65
P ₂ O ₅	16,65	12,46	7,96	6,51	13,73	5,83	8,29	4,76
Al ₂ O ₃	25,20	21,33	16,33	20,44	22,16	9,33	13,42	19,30
SiO ₂	1,07	6,38	10,08	6,31	3,63	2,75	3,37	15,12
TiO ₂	3,03	2,74	2,67	2,25	2,11	1,53	3,65	3,33
CaO	1,37	2,44	1,27	0,84	2,75	2,83	1,24	1,25
SrO	1,66	2,53	0,89	1,18	2,18	0,37	1,30	0,38
MgO	0,27	0,20	0,32	0,19	0,17	0,18	0,10	0,20
MnO	0,09	0,10	0,16	0,23	0,09	0,10	0,10	0,22
Na ₂ O	0,74	0,55	0,80	0,96	0,86	0,57	0,57	1,08
K ₂ O	0,38	0,31	0,16	0,08	0,38	0,24	0,24	0,31
H ₂ O ⁻	2,14	1,57	2,17	1,32	1,33	2,69	2,84	1,62
H ₂ O ⁺	17,40	16,69	15,00	16,38	17,22	17,05	17,74	14,35
B	0,049	0,064	0,060	0,044	0,038	0,42	0,062	0,025
Mo	0,011	0,010	0,009	0,011	0,011	0,013	0,011	0,010
Ga	0,052	0,028	0,028	0,022	0,032	0,018	0,038	0,037
Cu	0,014	0,020	0,014	0,014	0,016	0,020	0,024	0,040
Ni	0,010	0,010	0,011	0,011	0,012	0,012	0,012	0,025
V	0,144	0,118	0,160	0,162	0,140	0,108	0,146	0,158
Cr	0,120	0,150	0,102	0,060	0,062	0,055	0,085	0,085
CeO ₂	-	-	-	34x10 ⁻⁴	-	-	240x10 ⁻⁴	64x10 ⁻⁴
La ₂ O ₃	-	-	-	6x10 ⁻⁴	-	-	37x10 ⁻⁴	18x10 ⁻⁴
SmO ₂	-	-	-	<10x10 ⁻⁴	-	-	87x10 ⁻⁴	<10x10 ⁻⁴
Eu ₂ O ₃	-	-	-	2x10 ⁻⁴	-	-	21x10 ⁻⁴	3x10 ⁻⁴
Dy ₂ O ₃	-	-	-	10x10 ⁻⁴	-	-	49x10 ⁻⁴	15x10 ⁻⁴

A/1-3 são exemplos de curvas analíticas para os elementos Cu, Mo e V.

Dispondo-se, por curto tempo, de outro espectrográfo com maiores desempenhos (Hilger, permitindo observações desde 2460 até cerca de 8000 Å) foi possível detectar os seguintes elementos: Be, Sr, Ba, B, Ga, Ge, Sn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr. Ensaiou-se, brevemente, uma avaliação semi-quantitativa em algumas amostras. Os resultados encontra-se na tabela 13. Revelou-se de imediato, que o Sr não se apresentava como elemento traço, mas como um dos constituintes maiores dessas amostras.

5.4.2 Variação da Composição Química ao Longo do Perfil

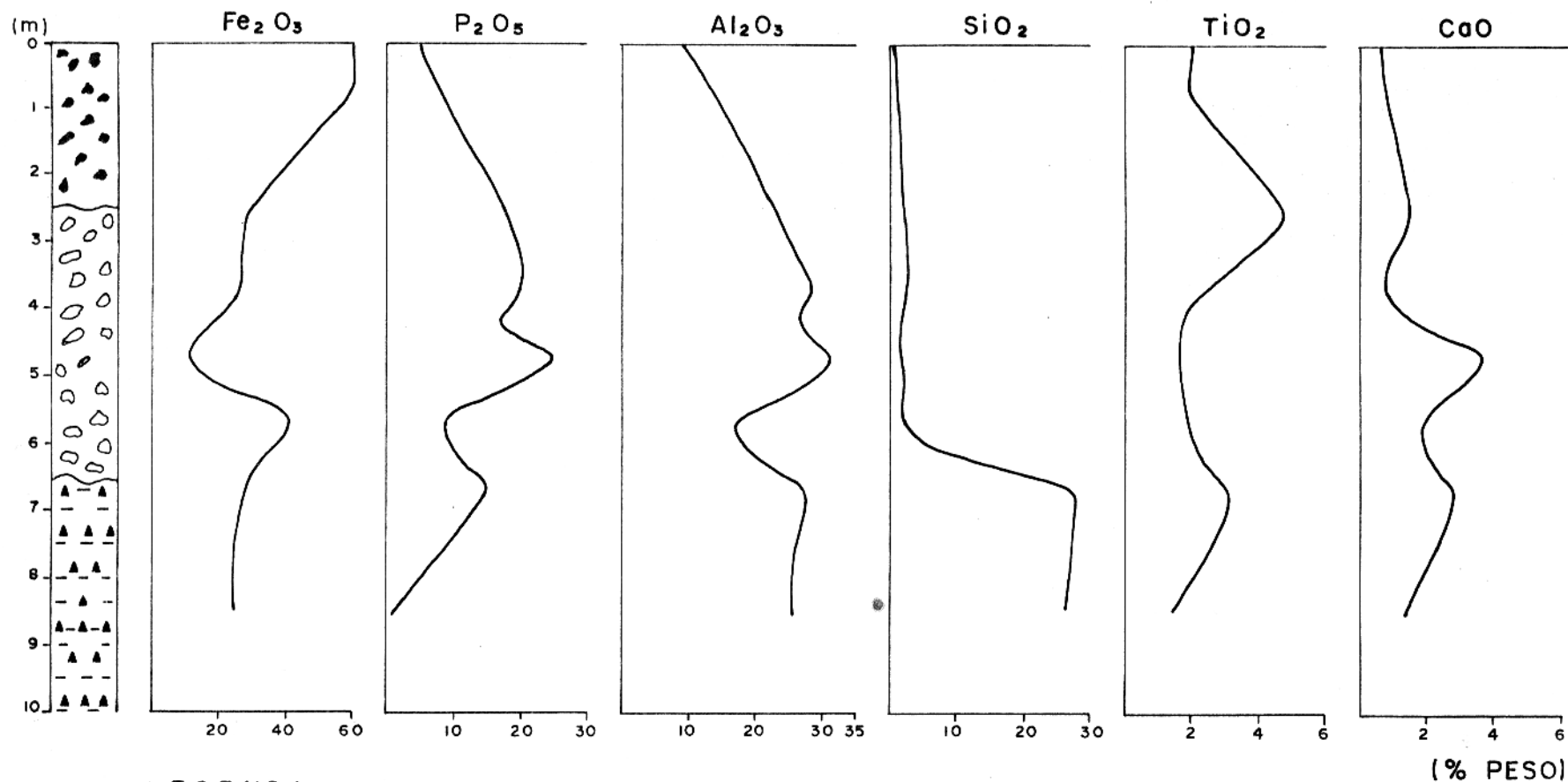
Os resultados de análise química para rocha - total, envolvendo as amostras coletadas nos 4 poços, permitiram a elaboração dos gráficos relativos à distribuição das espécies químicas ao longo do perfil de alteração, englobando, apenas os 3 últimos horizontes superficiais: o caulínico, o fosfático e a crosta ferrugínea (figuras 9 - 20). A partir de tais gráficos é extremamente sugestivo acompanhar o comportamento químico dos elementos nos diferentes níveis de profundidade. Os elementos maiores e menores estão indicados na forma convencional de óxidos correspondentes, enquanto que os elementos traços são apresentados individualmente.

Procurou-se, nos gráficos, apresentar não só a profundidade, mas também algo sobre a litologia. Deste modo, procurou-se correlacionar tais dados com a composição química e a mineralogia pertinente.

O aumento de teor de Fe_2O_3 , de níveis inferiores até a crosta ferruginosa, com algumas descontinuidades ocasionais, está perfeitamente condizente com as condições da laterização e formação da crosta ferruginosa. Assim sendo, é imediatamente conclusivo vincular tal aumento como a teores de hematita + goethita ali evidenciado das condições reinantes (boa aeração, lixiviação intensa, etc ... favorecendo a formação de ambiente ácido e oxidante). Todavia, durante a formação da laterita, em tempos pretéritos, a presença de Fe^{2+} , notadamente no nível caulínico, foi importantíssima, associada à presença de níveis superiores do lençol freático. Ensaio rea

TABELA 13 : Resultados de análise semi-quantitativa mediante espectrografia de emissão. Intervalos aproximados de teores (em ppm) de elementos traços em amostras representativas coletadas em diferentes profundidades, Chapada do Pirocaua (MA). Polo 5.

Amostra	Profundidade, (m)	Horizonte	Be	Ba	B	Ga	Ge	Sn	Pb	V	Cr	Ni	Cu	Sr
P ₅ /0	0,5 - 1,0	crosta	100-	500-	300-	>1000	<10	30-	100-	>1000	>1000	50-	200-	50-100
		ferruginosa	200	1000				100	200			100	500	
P ₅ /4	4 - 4,5	fosfático	100-	500-	100-	>1000	<10	30-	100-	>1000	>1000	50-	200-	50-100
			200	1000	300			100	300			100	500	
P ₅ /4	7,5 - 8	caulínico	100-	500-	>1000	>1000	<10	50-	500-	>1000	>1000	100-	200-	50-100
			200	1000				1000				150	500	



LEGENDA



Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.



Fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.



Horizonte caulínico

Fig. 9 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 1

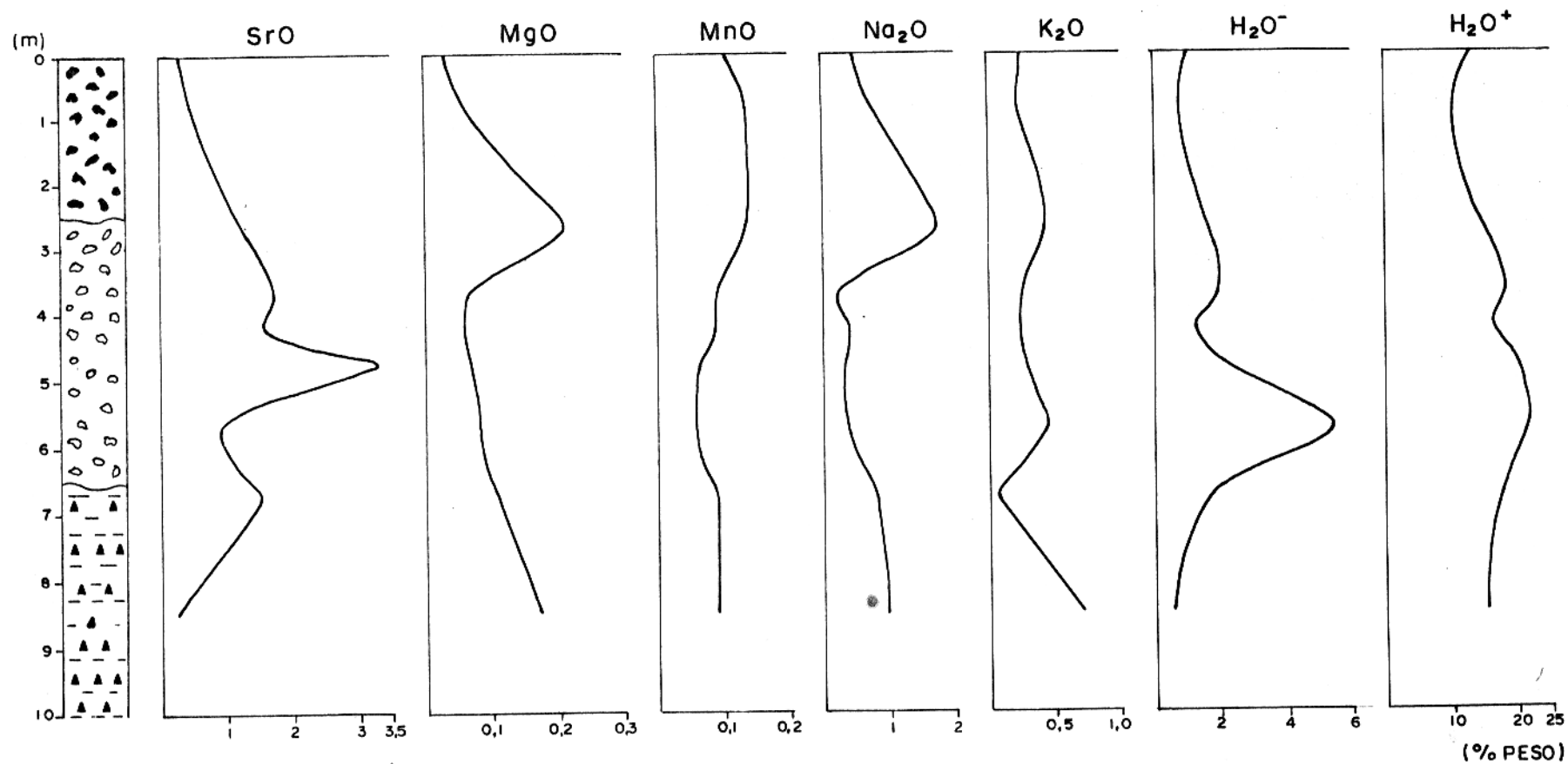
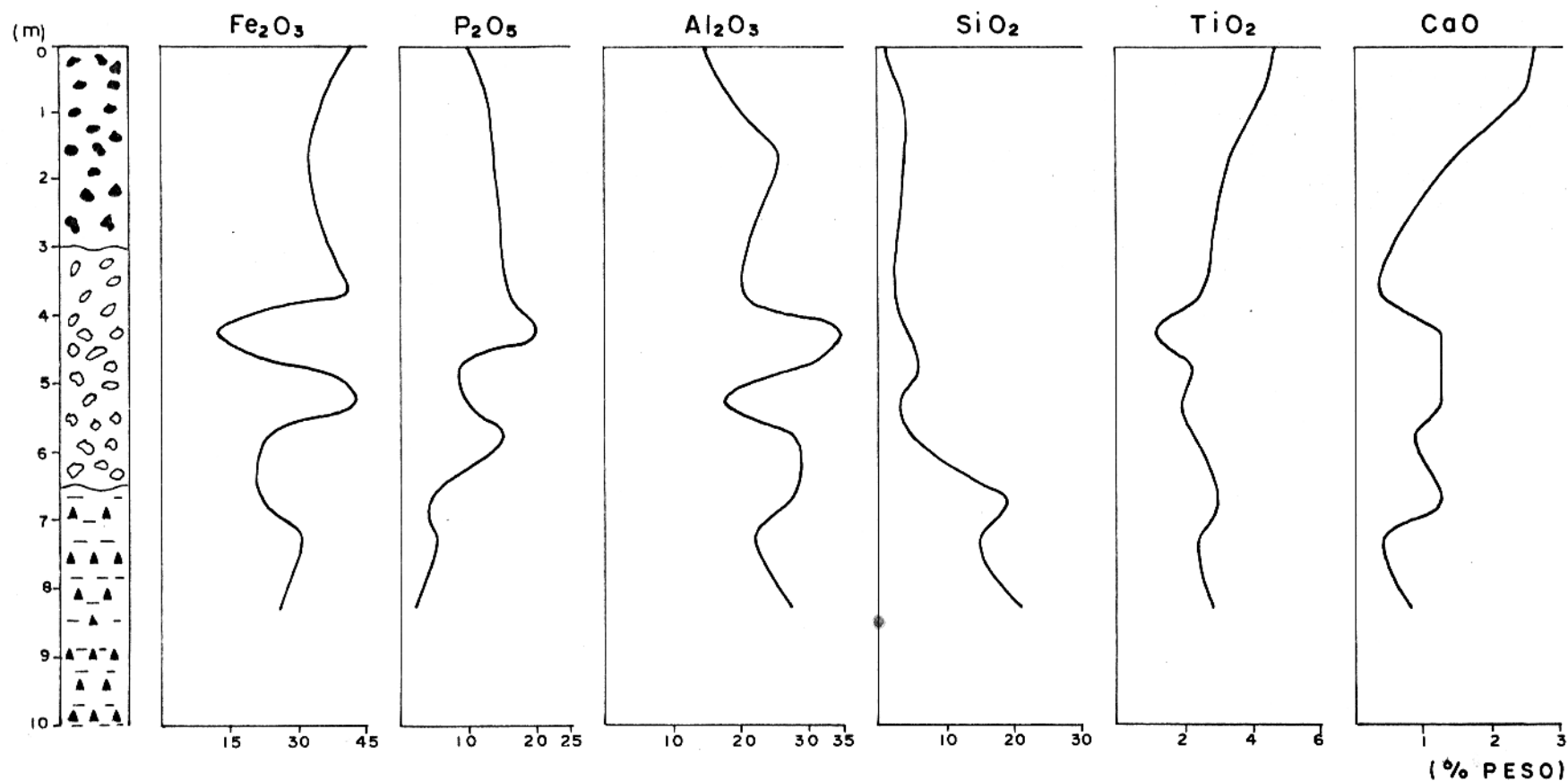


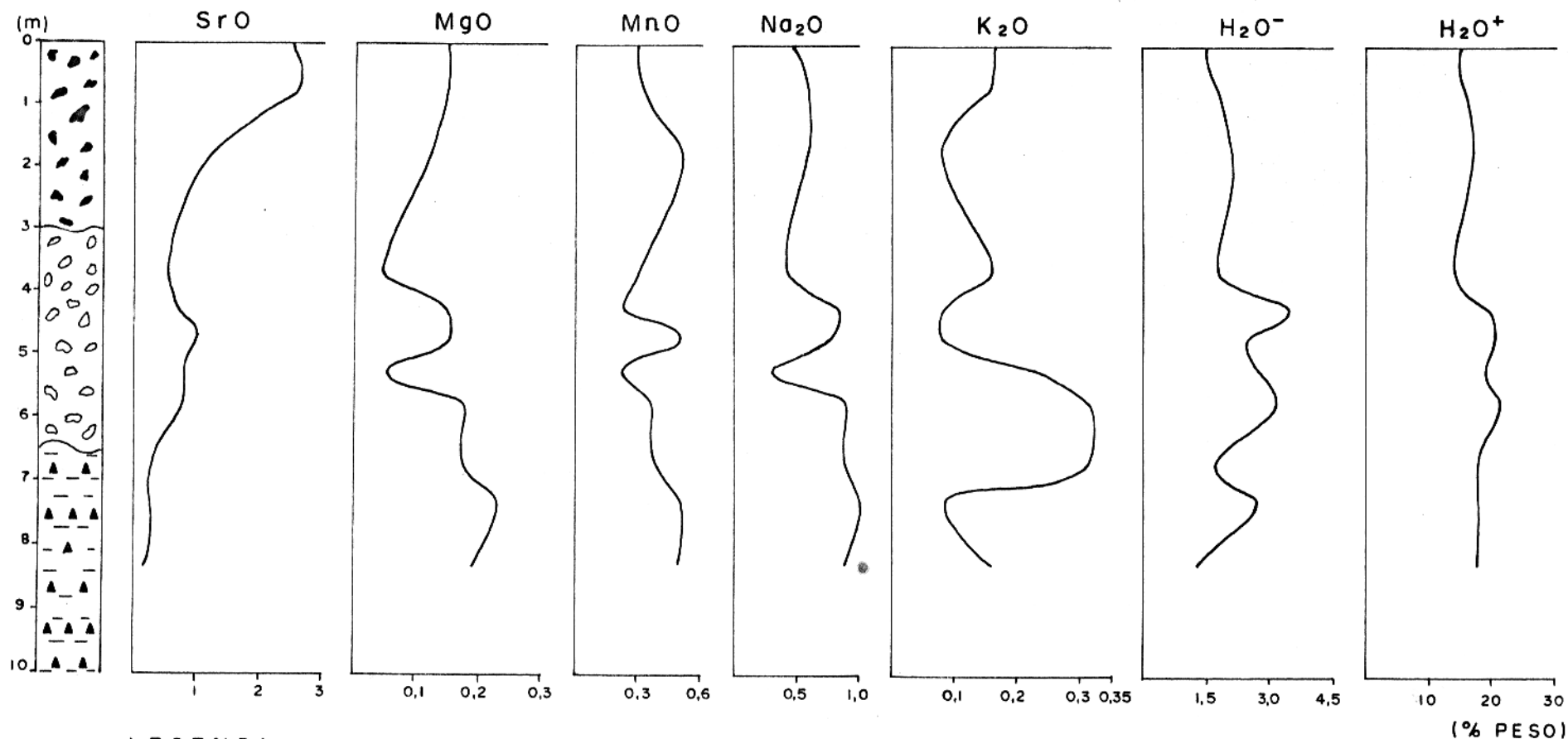
Fig. 10 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 1



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.
-  Horizonte caulínico

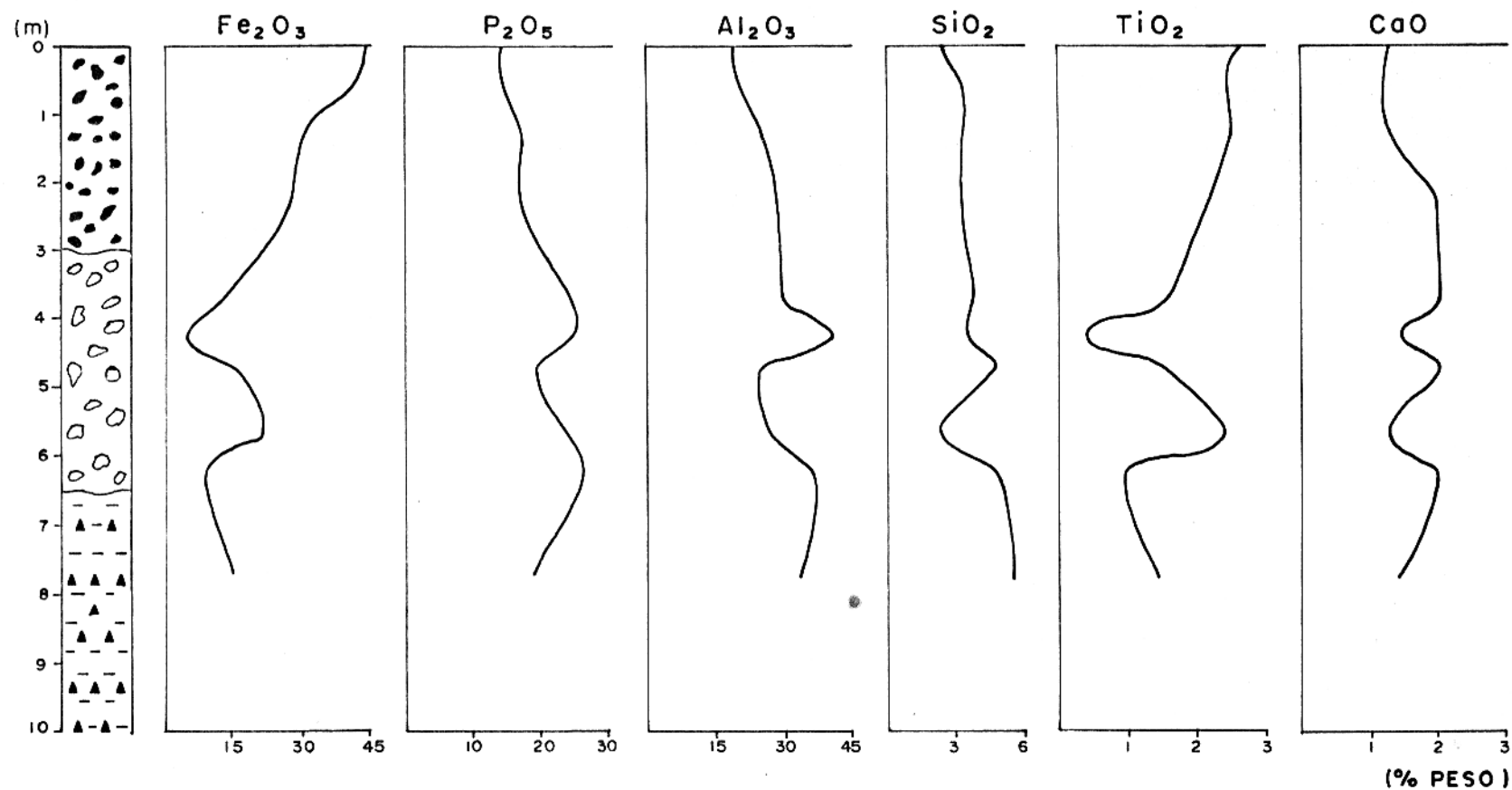
Fig. 11 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 3



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio - cálcio.
-  Horizonte caulínico

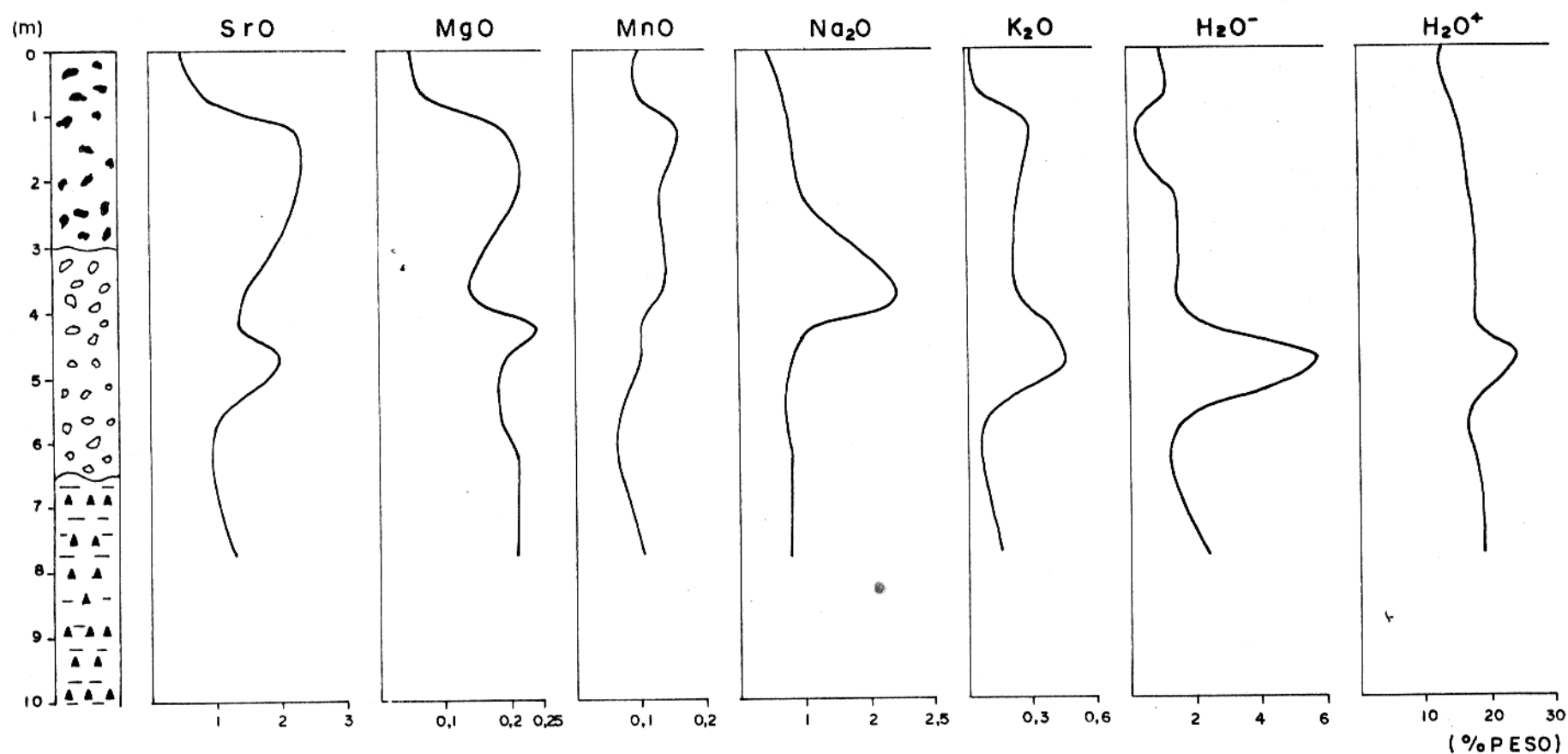
Fig. 12 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 3



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.
-  Horizonte caulínico

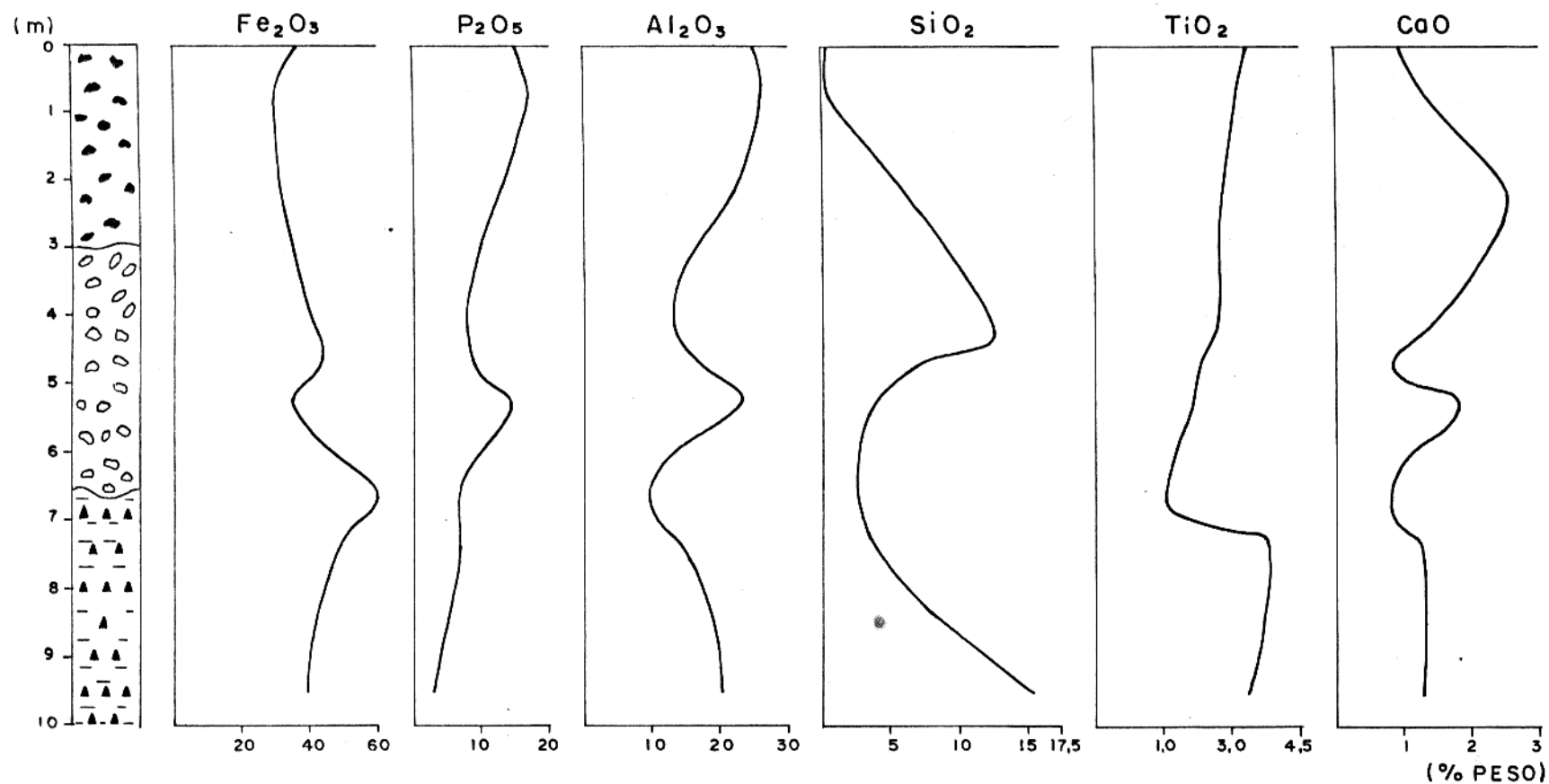
Fig. 13 -DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 5



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.
-  Horizonte caulínico.

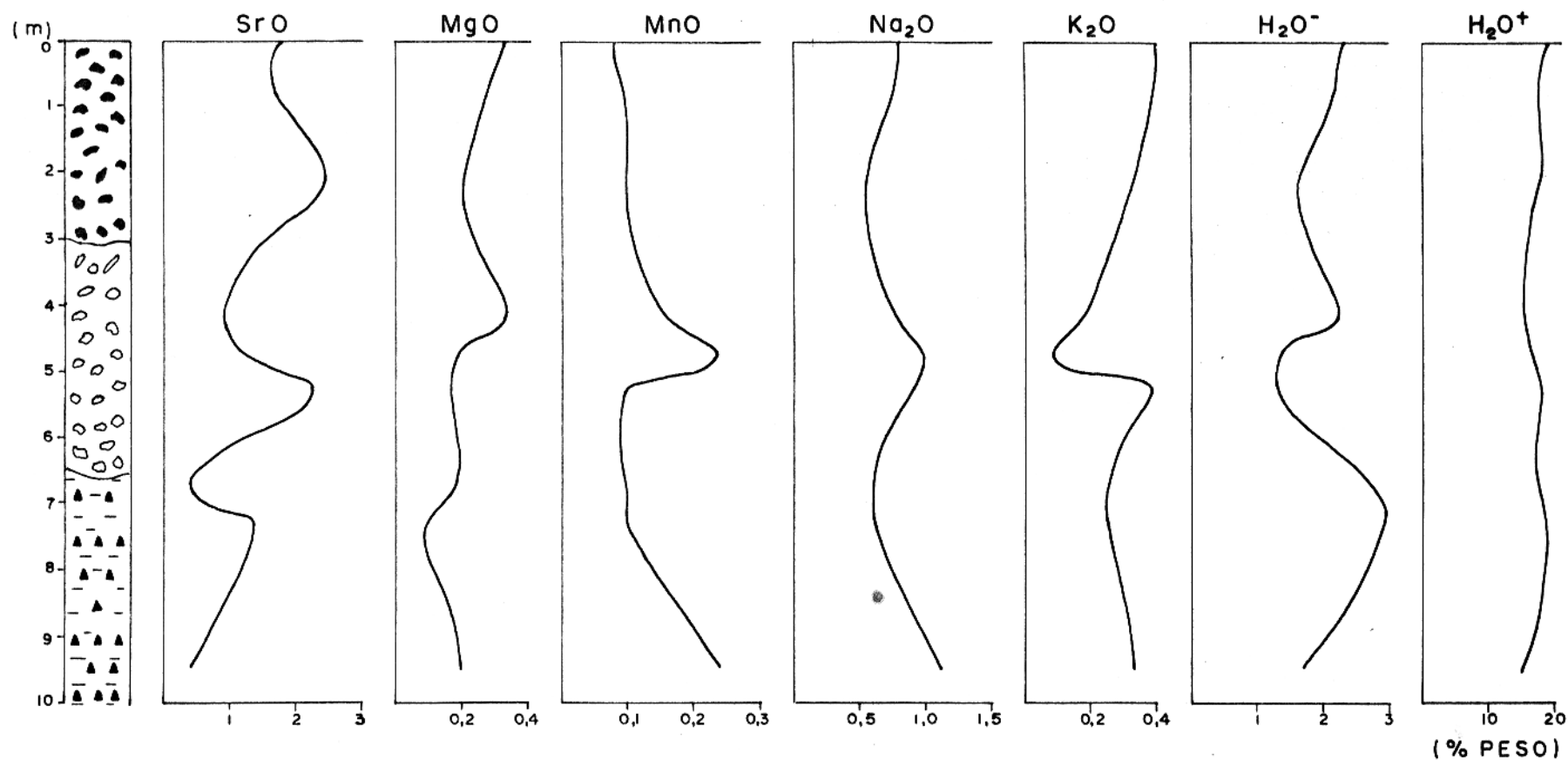
Fig. 14 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 5



LEGENDA

-  chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.
-  Horizonte caulínico

Fig. 15 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 7



LEGENDA

-  chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio - cálcio.
-  Horizonte caulínico

Fig. 16 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS MAIORES E MENORES SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 7

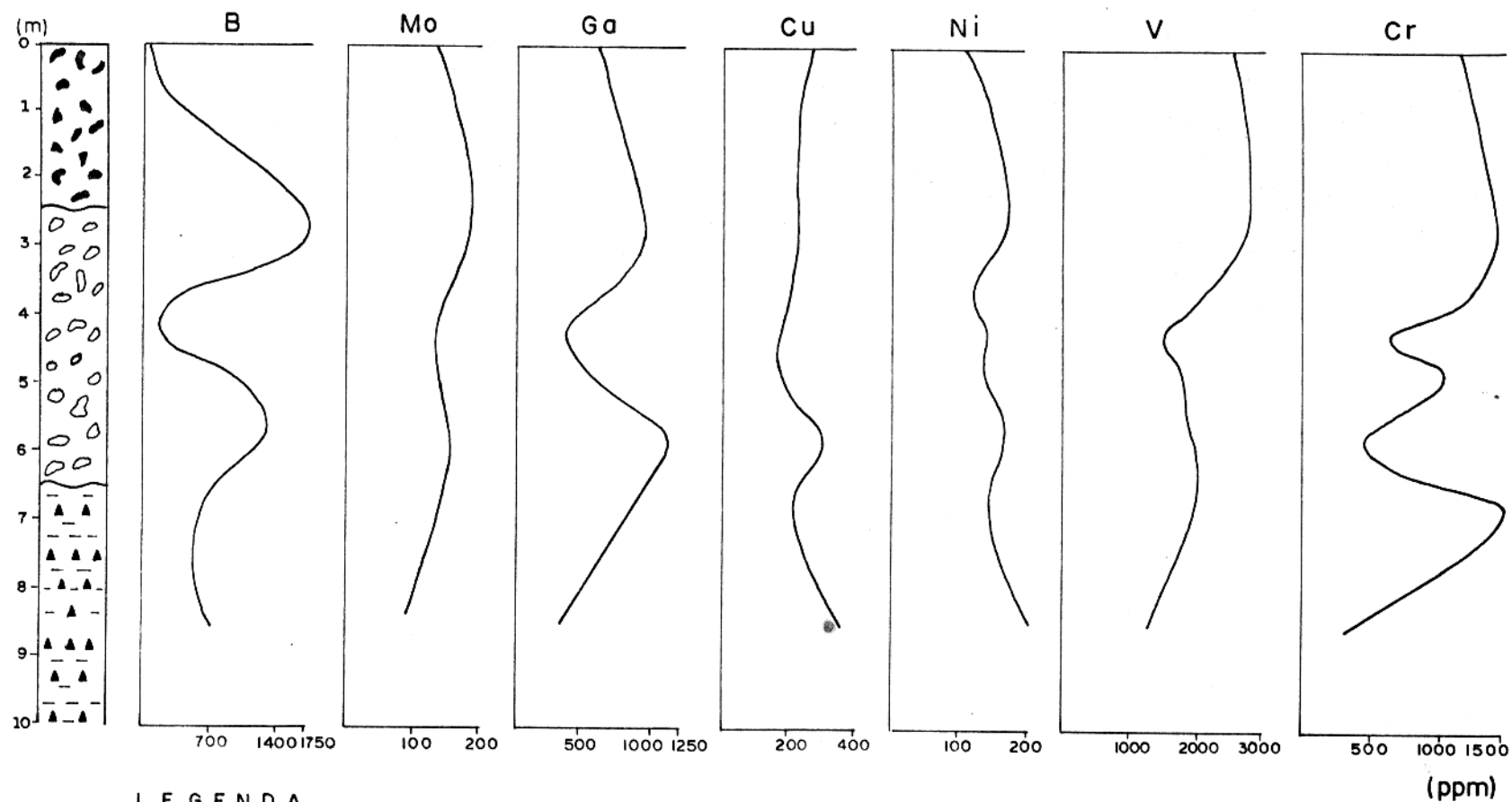
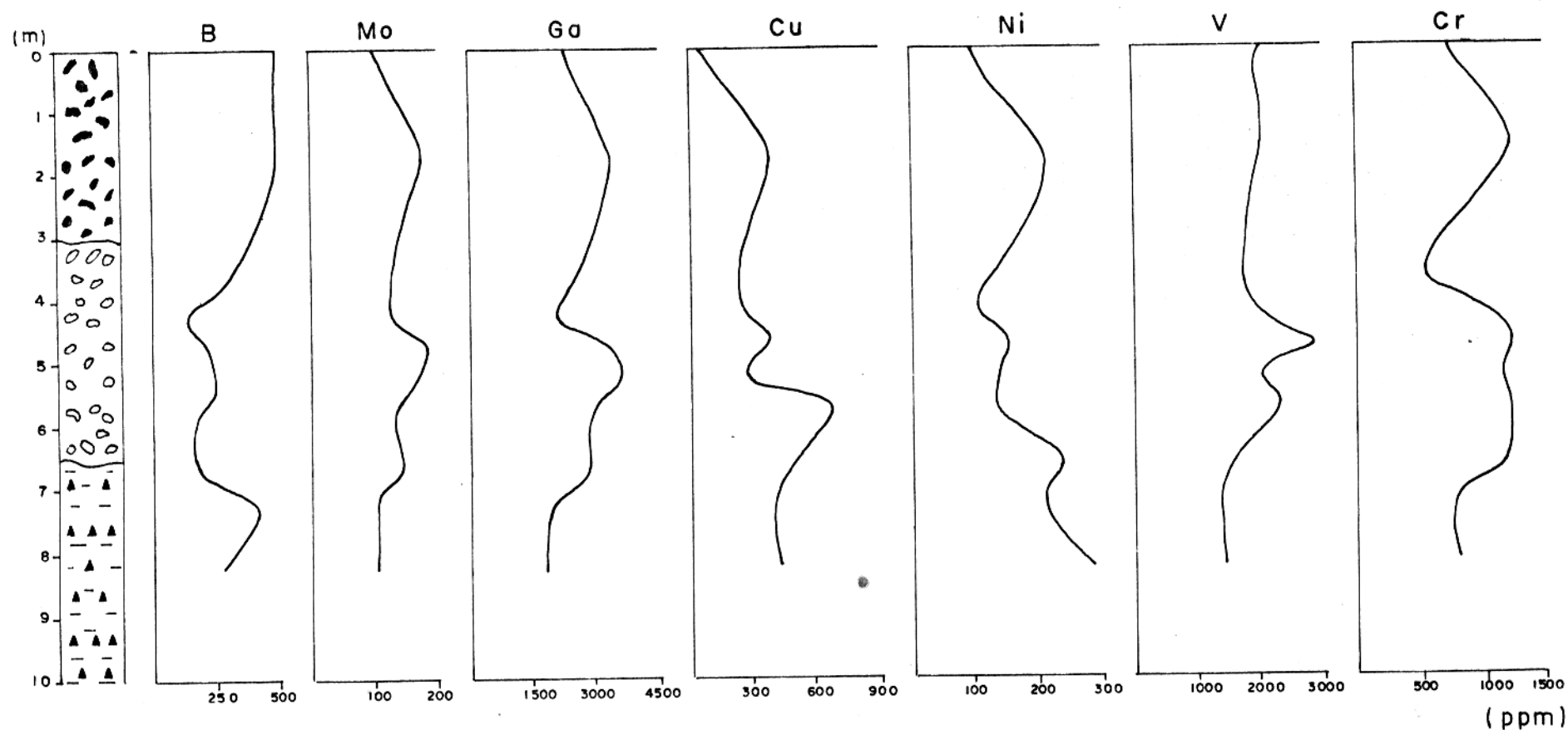


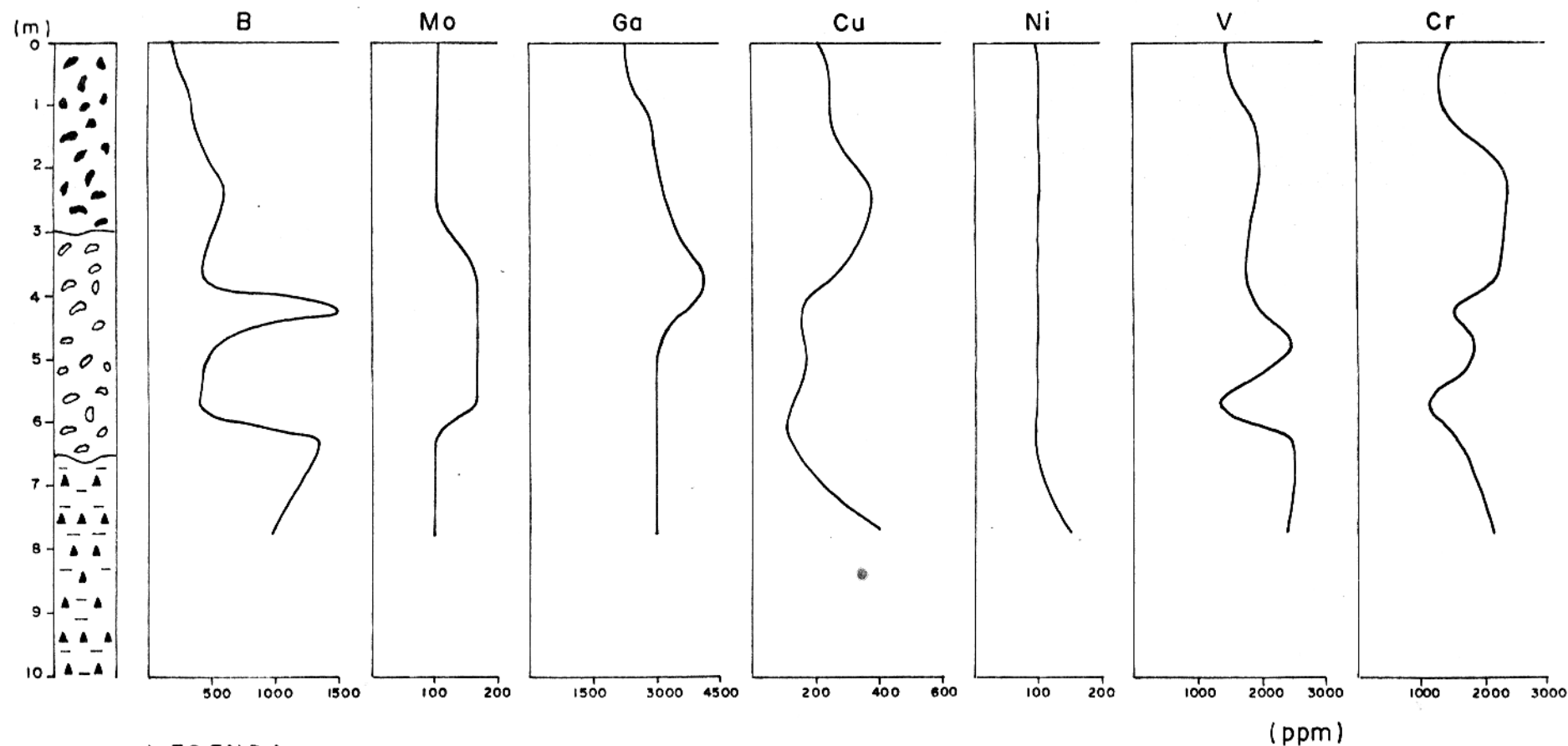
Fig. 17 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 1



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio - cálcio.
-  Horizonte caulínico

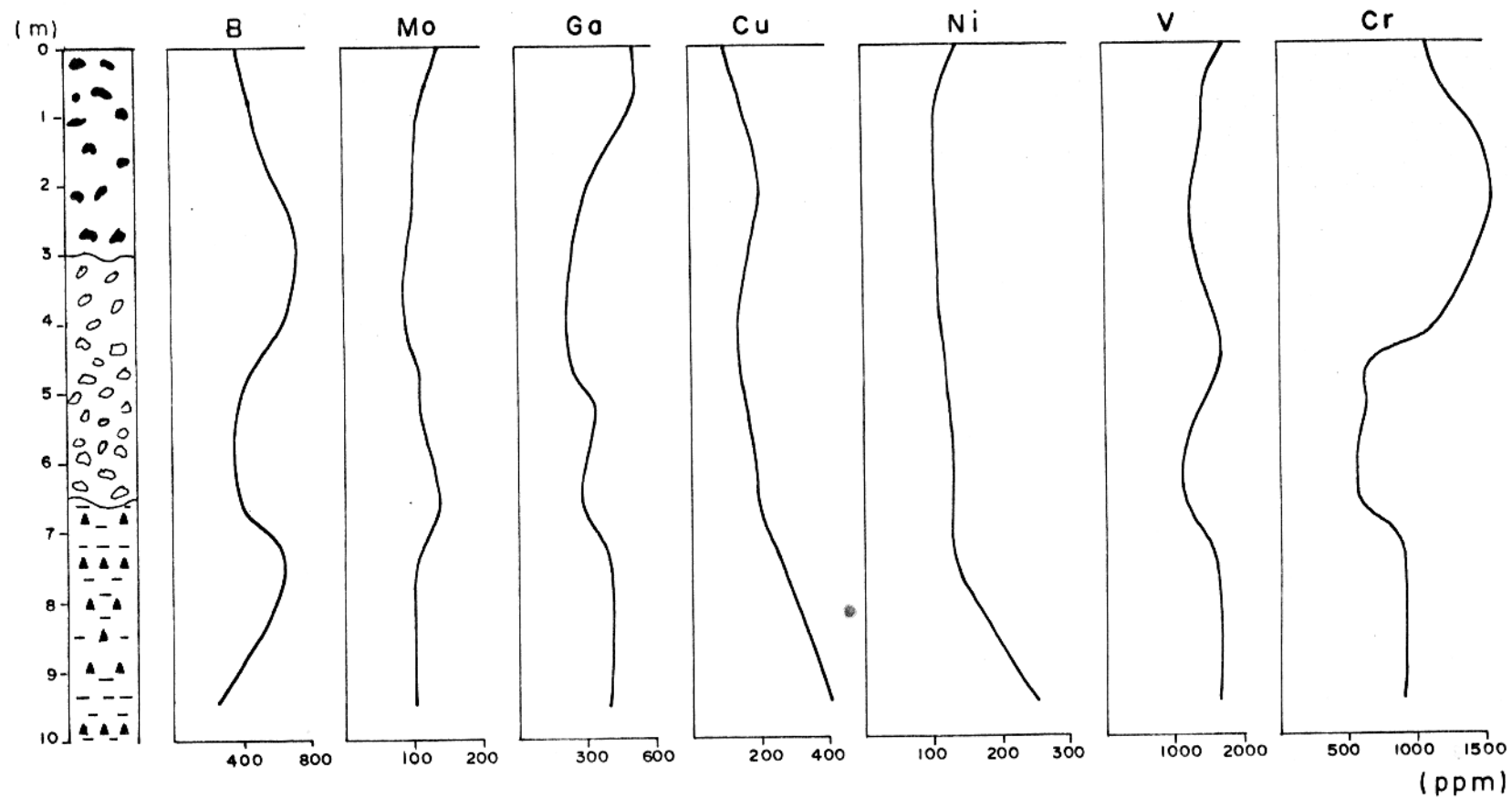
Fig. 18 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 3



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fossatos: de alumínio, alumínio - cálcio
-  Horizonte caulínico

Fig. 19 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 5



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio - cálcio.
-  Horizonte caulínico

Fig. 20 - DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS SEGUNDO A PROFUNDIDADE - POÇO 7

lizadas em amostras de horizontes mais inferiores evidenciaram ausência de Fe^{2+} .

Elevados teores de P_2O_5 são encontrados à altura do horizonte fosfático, evidenciando o compromisso de tais concentrações com a ocorrência de crandallita-goyazita + augelita, minerais predominantes. É notório destacar que nos níveis de maior concentração de P_2O_5 há correspondente diminuição dos teores de Fe_2O_3 , revelando que nesta ocorrência houve incompatibilidade de composição química num mesmo mineral, em teores mais apreciáveis.

Correspondentemente aos mais elevados teores de P_2O_5 são encontrados as mais altas concentrações de Al_2O_3 , revelando a ocorrência de minerais de fosfato de Al, ressalvadas algumas descontinuidades, bem explicadas pela presença da caulinita. Assim, por exemplo, nos poços 1, 3 e 7, já no horizonte caulínico, os elevados teores de Al_2O_3 estão em conformidade com significativos teores de SiO_2 , enquanto que P_2O_5 cai bruscamente; no poço 5, há uma notável compensação de distribuição dos teores de P_2O_5 , Al_2O_3 e SiO_2 .

Também os teores de SiO_2 apresentam associação inversa com as quantidades de Fe_2O_3 e P_2O_5 . Com o Fe_2O_3 o fato se explica pela laterização (remoção do Si, concentração de Fe, etc...), embora haja associação aparentemente positiva em certas posições no poço 7 (entre 4 e 5 m da profundidade), perfeitamente explicável por uma concentração ocasional de caulinita, ao lado de teores também elevado de mistura hematita + goethita. Com o P_2O_5 a relação inversa se explica pela competição entre Si e P na combinação química com o Al, visando a formação dos minerais de fosfato de Al e a consequente alteração da caulinita, permitindo a remoção do Si, nos casos em que haja, simultaneamente, teores relativamente altos de P_2O_5 e SiO_2 , observa-se, também, ocorrências mais ou menos apreciáveis de minerais de fosfato e caulinita (certas posições nos poços 1, 5 e 7).

Os teores de TiO_2 revelam concentrações ocasionais de anatásio e rutilo em certas posições na crosta ferruginosa dos poços 1, 3, 5 e 7, bem como em outras no horizonte fosfático dos poços 5 e 7, que parecem meramente acidentais. De um modo geral, o TiO_2 tem comportamento químico mais ou menos uniforme ao longo do

perfil de alteração, caracterizando-se, todavia, pela já concentração relativamente elevada, já esperada em lateritas.

Os teores de CaO revelam ora uma intensa mobilidade do Ca, em locais onde se apresenta com baixas concentrações, ora um certo acúmulo do elemento, caracterizado por sua fixação em minerais de fosfato, notadamente a mistura crandallita-goyazita. Deste modo, torna-se mais viável associar o Ca com esse mineral, embora o elemento ocorra também na wardita, no poço 5, e em alguns resistatos, em quantidades mínimas.

As porcentagens de SrO evidenciam que o Sr se encontra como elemento principal nessas misturas de minerais, denotando um comportamento semelhante ao do Ca, associado que está à crandallita- goyazita. A relação entre Ca e Sr é, ainda, mais visível quando se compara os gráficos de distribuição para CaO e SrO , notadamente nos pontos de concentração maior de crandallita - goyazita (teores mais elevados de CaO e SrO).

As baixas concentrações de MgO revelam a não fixação do elemento em minerais predominantes nesses perfis, e confirma as características da formação de lateritas em geral (lixiviação de metais alcalinos, alcalino-terrosos, etc ...). Entretanto, é valioso destacar a ocorrência, nesses perfis, de resistatos ricos em Mg, notadamente a turmalina (dravita), que são espécies responsáveis pela fixação de algum Mg nesses perfis.

Os teores de MnO revelam que o Mn não se encontra formando mineral predominante nesses perfis, pelo menos como elemento maior. Todavia, certa relação com MgO é evidente (notadamente, no poço 3), atribuível muito provavelmente, à presença de resistatos contendo ambos os elementos.

Os baixos teores de Na_2O e K_2O também revelam a influência da lixiviação nesses perfis, como seria de se esperar. O Na, todavia, apresenta quantidades relativamente mais elevadas do que o K, em virtude de sua fixação em minerais, não só no resistato turmalina (dravita), cujos pontos máximos de concentração coincidem com os de MgO (notadamente entre 2 e 3 m, no poço 1; entre 4 e 5 m e, ainda, entre 7 e 8 m, no poço 3), como também no produto de alteração wardita, onde aparecem teores máximos de Na_2O (notadamente

no poço 51, quebrando a correlação observada com os teores de MgO . Os baixos teores de K_2O confirmam ocorrência, em quantidades mínimas de alguma mica (muito provavelmente a sericitita) ou feldspatos residuais (ou seus produtos de alteração em rochas metamórficas).

Os gráficos relativos aos teores de umidade (H_2O^+) revelam descontinuidades marcantes sempre a altura do horizonte fosfático, evidenciando a conhecida tendência de certos sais (minerais) a higroscopicidade.

Os elevados teores relativos à água de constituição (H_2O^+), em suas mais variadas formas de apresentação, revelam claramente sua vinculação com a existência de espécies H_2O e OH^- nos diversos minerais predominantes nos perfis (goethita, fosfatos, caulinita, gibbsita).

A partir dos resultados de análise química de elementos traços (tabelas 9 - 12) também foi possível a elaboração dos gráficos sobre a distribuição dos mesmos ao longo dos 4 perfis em estudo (figuras 17 - 20). Algumas considerações preliminares se impõem:

1) teores relativamente elevados para Ga, V e Cr e, em certos casos, notáveis semelhanças de distribuição entre si (pares e tríade);

2) zonas de intenso enriquecimento de B (poços 1 e 3);

3) notáveis semelhanças de distribuição entre Cu e Ni, exceto no poço 5, onde os teores de Ni apresentam-se praticamente constantes;

4) comportamento homogêneo do Mo, revelando a inexistência de concentrações preferenciais nos diferentes horizontes.

Com base nos dados apresentados sobre a geologia regional do ambiente estudado, os caracteres litológicos e a mineralogia desses perfis, algumas inferências parecem pertinentes :

1) não se pode atribuir, de imediato, associações entre algum elemento traço e certo mineral existente nesses perfis, exceto para o caso do B, visivelmente vinculado à turmalina (dra

vital;

2) as notáveis concentrações de Ga, V e Cr confirmam a afinidade desses elementos com bauxitas e lateritas ferruginosas;

3) deve-se esperar que Ni e Cu apresentam alguma relação, tendo em vista prováveis substituições isomorficas com o Mg^{2+} , possivelmente, em minerais resistatos;

4) também o Mo (sem variações quantitativas apreciáveis nos perfis) deve estar associado a prováveis substituições isomorficas; considerações futuras o confirmarão;

5) examinando os resultados de análises semi-quantitativas de elementos traços no poço 5 (tabela 13) é sugestivo destacar que as ocorrências de Be, Ge, Pb, Sn e Zr parecem denotar associações com resistatos: o Zr, associado, muito provavelmente, ao zircão, o Be, provavelmente, ao epidoto e/ou à hornblenda e/ou ao zircão; o Ge, muito provavelmente ao quartzo e/ou silicatos residuais da rocha - mãe; o Sn e o Pb, a substituição isomorfica com Mg^{2+} e/ou K^+ em micas (possivelmente, a sericita) e/ou feldspatos residuais (ou seus produtos de alteração); por outro lado, é de se esperar que os teores elevados de Ba revelem alguma associação com fosfato (talvez mínimas quantidades de Ba substituindo Ca e/ou Sr) ou, simplesmente, revelem restos de influência de rocha - mãe rica em Ba.

5.4.3 Considerações Sobre Ganhos e Perdas dos Constituintes Químicos

Muitas vezes a simples observação da variação da composição química ao longo do perfil de alteração não explica, satisfatoriamente, o quanto se processou em termos de perdas e ganhos por cada constituinte químico. Isso se deve, naturalmente, ao fato de que os resultados de análise química fornecem, apenas, quantidades relativas dos vários componentes químicos (em geral, por centagens dos óxidos dos elementos) em determinados estágios de alteração. Em consequência, podem ocorrer, apenas, aumentos e diminuições de teores de certos constituintes químicos sem,

necessariamente, envolver perdas ou ganhos reais dos mesmos.

Por outro lado, não se dispõe de evidências sobre variação de massa ou volume de rocha durante o intemperismo. o que permitiria conclusões imediatas sobre ganhos e perdas de cada constituente químico. Habitualmente, estabelece-se a suposição de que Al_2O_3 não varia, consideravelmente, durante as alterações minerais ao longo dos perfis, suposição essa apenas razoável, e não estritamente precisa (Krauskopf, 1967).

Na tentativa de avaliar ainda mais precisamente os resultados alcançados a partir das análises químicas, optou-se pe la realização de cálculos de ganhos e perdas durante o intemperismo aqui estudado. Para tanto, tomou-se como ponto de partida dados relativos à composição média de filitos constante de Wedepohl (1969), converteu-se estequiometricamente FeO em Fe_2O_3 , corrigindo a massa total, e procedeu-se de acordo com Krauskopf (1967), no seu cáp. 4, obtendo-se os resultados apresentados nas tabelas 14 - 17.

Avaliando-se as tabelas 14 - 17 é possível destacar algumas observações que mais sobressaem:

1) os valores numéricos percentuais (negativos) referentes à perda de SiO_2 se encontram em perfeita conformidade com as características do intemperismo laterítico; é notável o desemvolvimento, mais ou menos uniforme, de perdas, praticamente consta^{ntes} nos 3 horizontes, nos diferentes poços;

2) enquanto no poço 5, nos horizontes caulínico e fosfático, aparecem ligeiras anomalias, evidenciando perdas, nos de mais poços os teores percentuais de TiO_2 revelam ganhos e, portanto, confirmam enriquecimento característico em tais ambientes;

3) também apresentando descontinuidades (perdas) no poço 5, nos horizontes caulínico e fosfático, os teores percentuais de ganho de Fe_2O_3 são, de resto, elevados, confirmando as características da laterização;

4) o P apresenta-se com elevadíssimos teores de ganho, revelando enriquecimento considerável; observe-se que, no poço 5, há notável enriquecimento em todos os horizontes, o que pode

TABELA 14 : Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes: caulínico (C), fosfático (F) e crosta ferruginosa (L). Poço 1 Rocha - mãe considerada: filito médio, de acordo com Wedepohl (1969)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
SiO ₂	- 82	- 97	- 96
TiO ₂	+ 26	+ 10	+155
Al ₂ O ₃	0	0	0
Fe ₂ O ₃	+106	+124	+371
P ₂ O ₅	+1821	+4492	+4596
CaO	+ 9	- 1	- 18
SrO	+ 2066	+ 4400	+ 2933
MgO	- 92	- 96	- 90
MnO	- 25	- 25	+ 62
Na ₂ O	- 97	- 83	- 28
K ₂ O	- 89	- 93	- 89
H ₂ O	+ 341	+ 449	+ 390
Outros	+450	+700	+ 1500

TABELA 15 : Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes caulínico (C). fosfático (F) e crosta ferruginosa (L). Poço 3. Rocha - mãe considera da: filito médio, de acordo com Wedepohl (1969)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
SiO ₂	- 77	- 94	- 94
TiO ₂	- 54	- 11	+ 139
Al ₂ O ₃	0	0	0
Fe ₂ O ₃	+ 113	+ 135	+2210
P ₂ O ₅	+ 907	+ 3543	+3989
CaO	- 55	- 46	+ 20
SrO	+ 433	+ 1666	+5330
MgO	- 88	- 93	- 91
MnO	+ 325	+ 188	+ 350
Na ₂ O	- 59	- 73	- 69
K ₂ O	- 95	- 96	- 97
H ₂ O	+ 393	+ 440	+ 431
Outros	+ 600	+ 1150	+1425

TABELA 16 : Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada de Pirocaua (MA). Horizontes caulínico (C), fosfático (F) e crosta ferruginosa (L). Poço 5. Rocha - mãe considerada: filito médio, de acordo com Wedepohl (1969).

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
SiO_2	- 95	- 96	- 96
TiO_2	- 50	- 30	- 39
Al_2O_3	0	0	0
Fe_2O_3	- 27	- 10	- 172
P_2O_5	+4235	+4993	-4357
CaO	- 31	- 24	- 15
SrO	+1933	+2800	+4433
MgO	- 91	- 91	- 91
MnO	- 50	- 25	+ 25
Na_2O	- 74	- 55	- 61
K_2O	- 98	- 94	- 94
H_2O	+ 284	+ 372	+ 350
Outros	+ 700	+ 875	+1300

TABELA 17 : Ganhos e perdas de constituintes químicos em perfil de alteração (%). Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes caulínico (C), fosfático (F) e crosta ferruginosa (L). Poço 7. Rocha - mãe considerada: filito médio, de acordo com Wedepohl (1969)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
SiO ₂	- 84	- 89	- 95
TiO ₂	+ 191	+ 70	+ 77
Al ₂ O ₃	0	0	0
Fe ₂ O ₃	+ 599	+ 311	+ 175
P ₂ O ₅	+2928	+3121	+4107
CaO	+ 10	+ 10	+ 12
SrO	+2933	+4433	+5300
MgO	- 84	- 84	- 88
MnO	+ 137	+ 87	0
Na ₂ O	- 42	- 51	- 70
K ₂ O	- 89	- 94	- 91
H ₂ O	+ 777	+ 493	+ 432
Outros	+1050	+ 675	+ 525

justificar deslocamentos ocasionais de massa de minerais de Fe e Ti que aí se apresentam menos enriquecidos (nos horizontes caulínico e fosfático);

5) o comportamento do Ca é interessante, pois ao lado da evidente lixiviação, originando perdas que aparecem em diferentes poços, em alguns horizontes, também ocorrem ganhos, justificados pela fixação do elemento em minerais de fosfato;

6) caracterizado por índices de ganhos elevados, o evidente enriquecimento de Sr é notável, parecendo revelar uma origem particular para a apreciável concentração desse elemento;

7) os valores numéricos de perdas percentuais para MgO , Na_2O e K_2O apenas revelam, e confirmam a lixiviação intensa sofrida por tais elementos nesses perfis lateríticos;

8) os valores numéricos de ganhos e perdas para MnO revelam enriquecimento na crosta ferruginosa, em quase todos os poços (exceto no 7, onde não ocorrem ganhos nem perdas); no poço 3, processou-se interessante enriquecimento, provavelmente devido à existência de alguma espécie mineral aí visivelmente predominante associada ao Mn (dravita ?); nos horizontes caulínico e fosfático dos poços, ou ocorrem enriquecimento, ou aparecem perdas,

Estas conclusões baseiam-se na suposição de que a rocha mãe tem a composição de um filito médio. Caso isso não ocorra as conclusões seriam bem diferentes.

Também para o estudo sobre o enriquecimento dos elementos traços e nesse perfil considerou-se, como ponto de partida, dados recolhidos por Levinson (1974) e estudados por Shaw (1954, 1964), sobre composição média de elementos traços de rochas meta pelíticas de baixo grau. Considerando as indicações de Krauskopf (1967), no seu cap. 4, com base na suposição anterior de que Al_2O_3 não varia ao longo dos perfis, obteve-se os resultados indicados nas tabelas 18 - 21.

Mesmo um breve exame das tabelas 18 - 21 revela:

1) que os mais elevados teores de enriquecimento ocorrem para Ga, V e Cr, confirmando observações anteriores;

TABELA 18 : Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\%10^4$).
 Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes: caulínico (C), fosfático (F) e crosta ferruginosa (L). Poço 1. Rocha - mãe considerada: rocha metamórfica de baixo grau, de acordo com Levinson (1974)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
Al_2O_3	0	0	0
B	+ 397	+ 400	+ 862
Mo	+4667	+3300	+5333
Ga	+1965	+2430	+4030
Cu	+ 294	+ 106	+ 354
Ni	+ 74	+ 43	+ 114
V	+ 782	+ 894	+1934
Gr	+ 521	+ 491	+1208

TABELA 19 : Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\% \times 10^4$).
 Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes caulínico (C); fosfático (F)
 e crosta ferruginosa (L). Poço 3. Rocha - mãe considerada rocha
 metamórfica de baixo grau, de acordo com Levinson (1974)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
Al_2O_3	0	0	0
B	+ 98	+ 46	+ 264
Mo	+2667	+3467	+4067
Ga	+8050	+10300	+12045
Cu	+ 522	+ 424	+ 368
Ni	+ 156	+ 33	+ 90
V	+ 707	+1103	+1135
Cr	+ 567	+ 730	+ 671

TABELA 20 : Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\%10^4$).
 Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes caulínico (C), fosfático (F)
 e crosta ferruginosa (L). Poço 5. Rocha - mãe considerada: rocha
 metamórfica de baixo grau, de acordo com Levinson (1974)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
Al_2O_3	0	0	0
B	+ 532	+ 330	+ 220
Mo	+1700	+2933	+2600
Ga	+8510	+10710	+10875
Cu	+ 172	+ 104	+ 365
Ni	- 7	- 21	+ 6
V	+ 931	+ 805	+1021
Cr	+ 922	+ 934	+1250

TABELA 21 : Enriquecimento de elementos traços em perfil de alteração ($\% \times 10^4$).
 Chapada do Pirocaua (MA). Horizontes caulínico (C), fosfático (F),
 e crosta ferruginosa (L). Poço 7. Rocha - mãe considerada: rocha
 metamórfica de baixo grau, de acordo com Levinson (1974)

	<u>C</u>	<u>F</u>	<u>L</u>
Al_2O_3	0	0	0
B	+ 434	+ 352	+ 352
Mo	+5033	+3133	+2733
Ga	+2215	+1150	+1520
Cu	+ 658	+ 182	+ 174
Ni	+ 220	+ 57	+ 21
V	+1316	+1030	+ 713
Cr	+ 883	+ 616	+ 989

21 que Cu e Ni apresentam enriquecimento que guardam, aparentemente, certa interrelação, exceto no poço 5, onde a concentração do Ni é ligeiramente constante.

Na tentativa de melhor aproveitar os resultados de análise semi-quantitativa para Be, Ba, Sr, Pb e Zr, também calculou-se os intervalos aproximados de enriquecimento desses elementos, com base na suposição anteriormente adotada (Al_2O_3 constante). Tais valores obtidos, todavia, constituem aproximação grosseira (apenas uma amostra foi considerada para cada horizonte), e somente se referem ao poço 5, não obstante, deve-se esperar resultados aproximados para os demais poços em vista do comportamento mais ou menos homogêneo entre os perfis aqui estudados. Os intervalos de enriquecimento assim obtidos (ppm) são:

a) na crosta ferruginosa

Be 2466 a 5033; Ba -45 a 10; Sn 478 a 1825; Pb 285 a 670; Zr 93 a 285

b) no horizonte fosfático

Be 2547 a 5193; Ba -43 a 13; Sn 496 a 1885; Pb 297 a 1091; Zr 99 a 295

c) no horizonte caulínico

Be 1710 a 3533; Ba -33 a -22; Sn 579 a 1936; Pb 1258 a 2615; Zr 36 a 172

5.4.4 Breve Estudo de Correlação Entre pH, Eh e a Variação da Composição Química no Perfil

Procedeu-se medidas de pH e Eh nas soluções aquosas de amostras sólidas recolhidas a diferentes profundidades nos 4 poços, segundo método convencional descrito por Chapmann e Pratt (1973), visando estudar possíveis correlações entre tais variáveis e a composição química local. As leituras das medidas se encontram tabeladas nas tabelas 22 - 25; a distribuição dessas medidas no modelo de diagramas Eh - pH são apresentados nas figuras 21 - 24. Os gráficos da variação de pH e Eh com a profundidade e sua correlação com a composição química local constituem as figuras 25 - 28.

TABELA 22 : Leituras das medidas de pH e Eh em soluções aquosas de amostras sólidas em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua (MA). Poço 1. Mistura: 20 gr de amostra sólida + 50 ml de H₂O destilada.

Profundidade (m)	pH	Eh(volts)
0.50/1.00	4,80	0,470
2.50/3.00	4,40	0,495
3.50/4.00	4,50	0,485
4.00/4.50	4,65	0,480
4.50/5.00	4,65	0,480
5.50/6.00	4,70	0,475
6.50/7.00	4,65	0,480
8.00/8.70	4,65	0,480

TABELA 23 : Leitura das medidas de pH e Eh em soluções aquosas de amostras sólidas em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua (MA). Poço 3. Mistura: 20 gr de amostra sólida + 50 ml H₂O destilada.

Profundidade (m)	pH	Eh(volts)
0.50/1.00	4,85	0,465
1.50/2.00	4,80	0,470
3.50/4.00	4,65	0,480
4.00/4.50	4,70	0,475
4.50/5.00	4,90	0,465
5.00/5.50	4,80	0,470
5.50/6.00	4,80	0,470
6.50/7.00	4,80	0,470
7.00/7.50	5,15	0,450
8.00/8.50	4,70	0,475

TABELA 24 : Leitura das medidas de pH e Eh em soluções aquosas de amostras sólidas em perfil de alteração. Chapada do Pirecaua (MA). Poço 5. Mistura: 20 gr de amostra sólida + 50 ml de H₂O destilada.

Profundidade	pH	Eh(volts)
0.50/1.00	5,00	0,460
1.00/1.50	4,65	0,480
2.00/2.50	4,70	0,475
3.50/4.00	5,25	0,425
4.00/4.50	4,65	0,480
4.50/5.00	4,85	0,480
5.50/6.00	4,90	0,465
6.00/6.50	5,00	0,460
7.50/8.00	5,15	0,450

TABELA 25 : Leitura das medidas de pH e Eh em soluções aquosas de amostras sólidas em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua (MA. Poço 7. Mistura: 20 gr de amostra sólida + 50 ml de H₂O destilada.

Profundidade (m)	pH	Eh(volts)
0.50/1.00	4,10	0,510
2.00/2.50	4,10	0,510
4.00/4.50	4,00	0,515
4.50/5.00	3,95	0,520
5.00/5.50	3,90	0,525
6.50/7.00	3,75	0,530
7.00/7.50	3,70	0,535
9.00/9.70	4,20	0,505

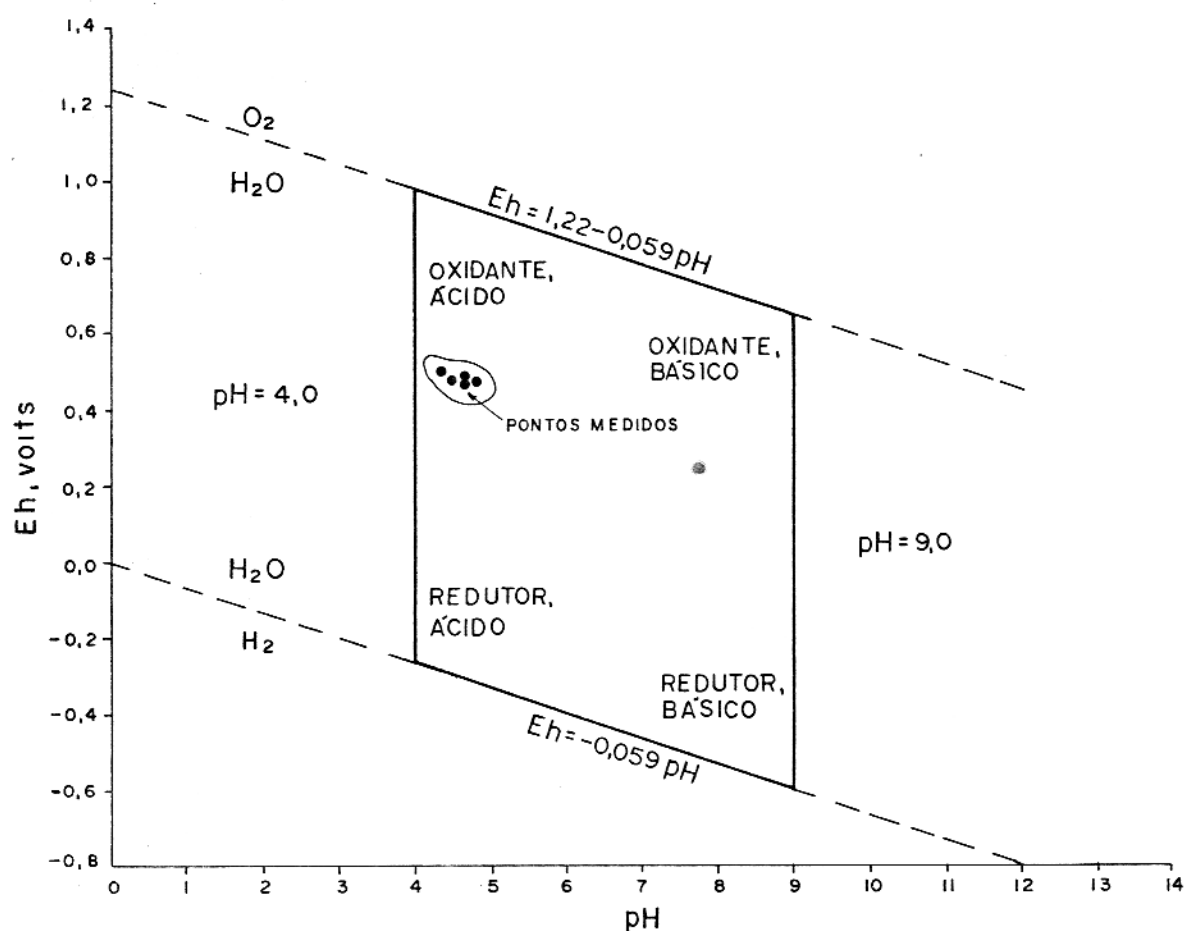


Fig. 21 -DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIDAS DE Eh-pH EM SOLUÇÃO AQUOSA (20 gr de amostra sólida + 50 ml H_2O destilada). 8 AMOSTRAS. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 1.

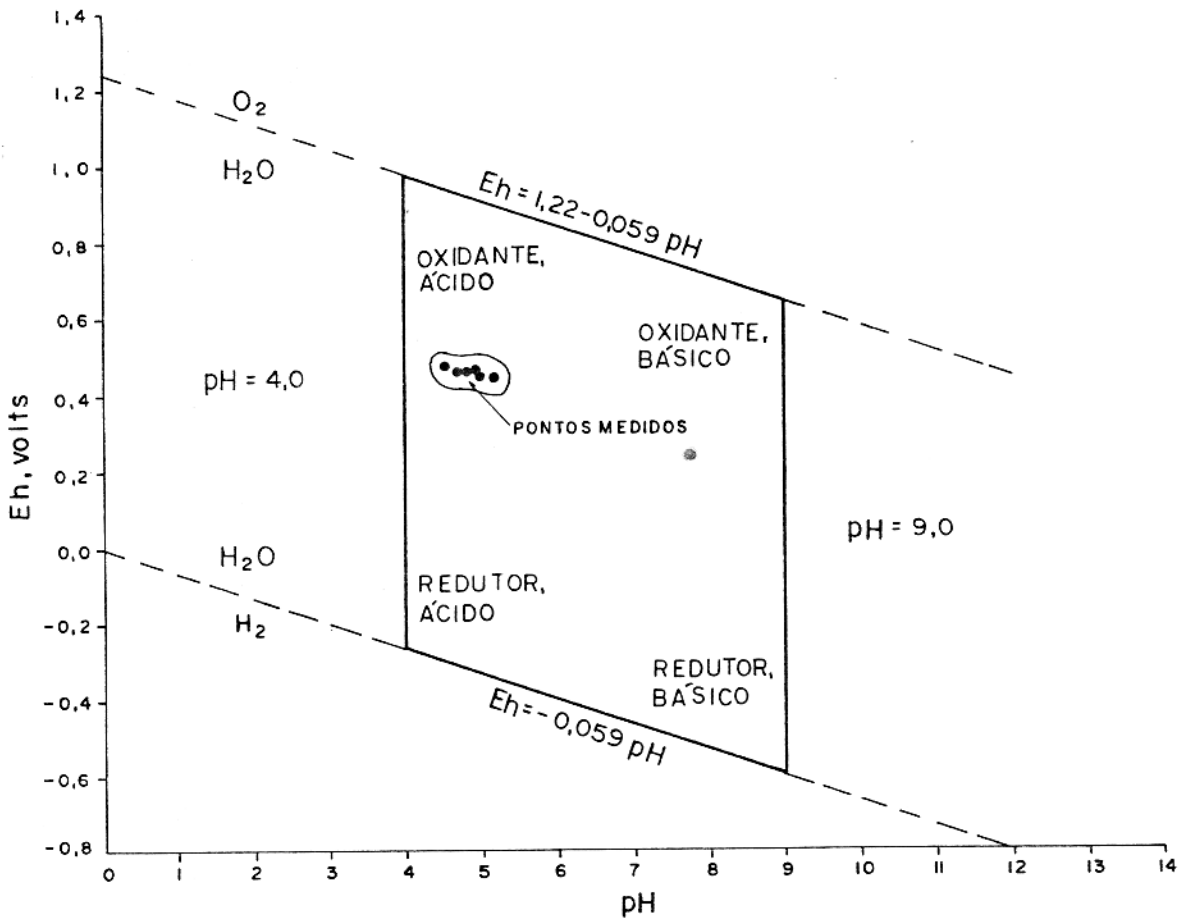


Fig. 22 -DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIDAS DE Eh - pH EM SOLUÇÃO AQUOSA (20 gr de amostra sólida + 50 ml H_2O destilada). 10 AMOSTRAS. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 3.

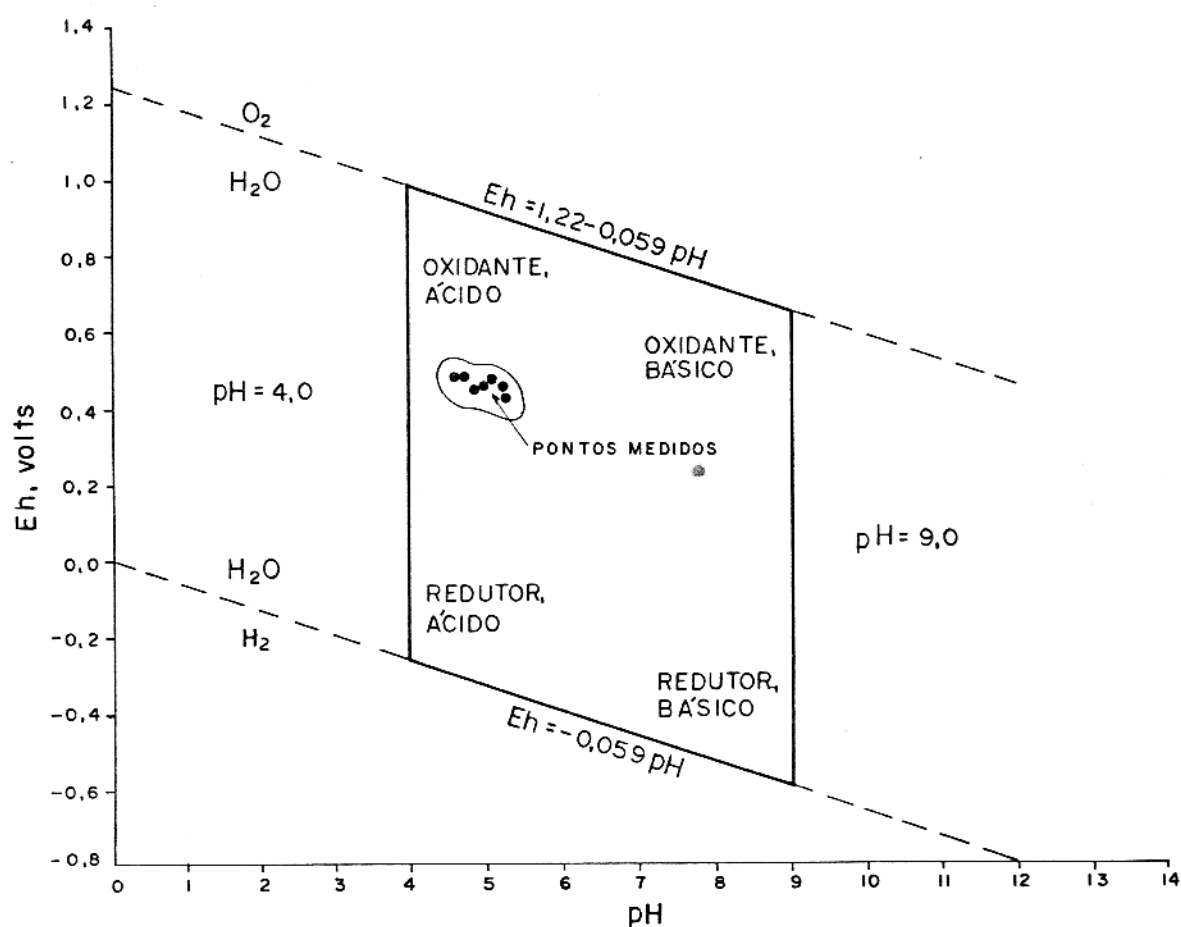


Fig. 23 -DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIDAS DE Eh - pH EM SOLUÇÃO AQUOSA (20 gr de amostra sólida+50ml H_2O destilada). 9 AMOSTRAS. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 5.

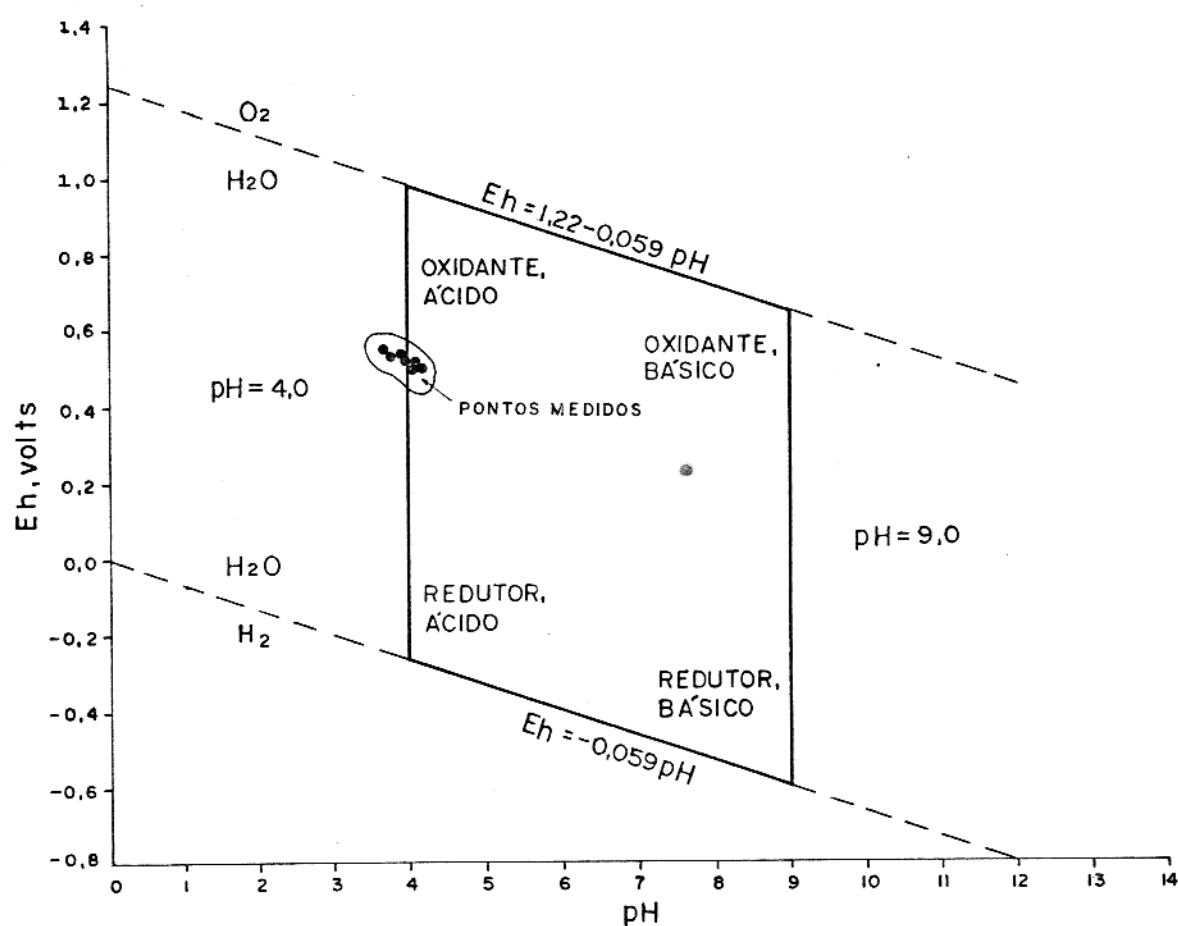
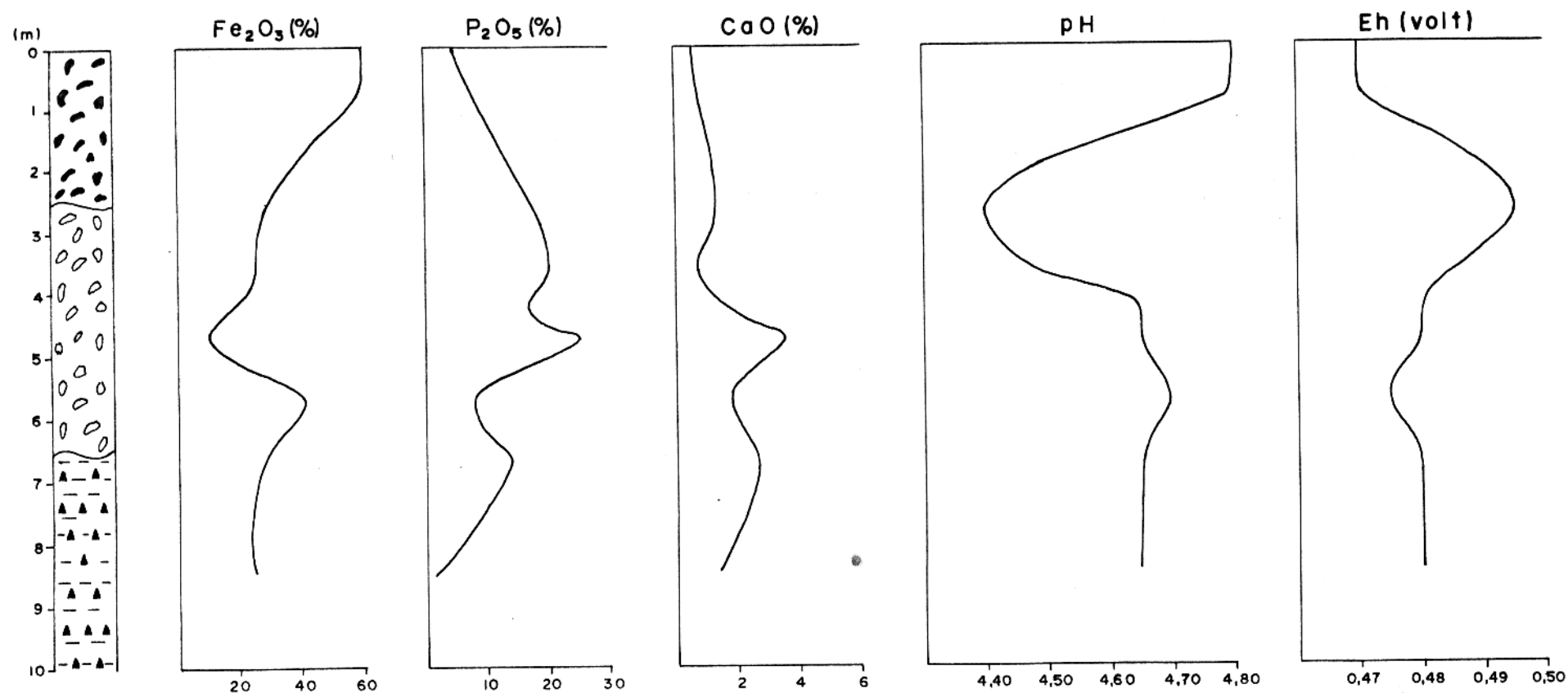


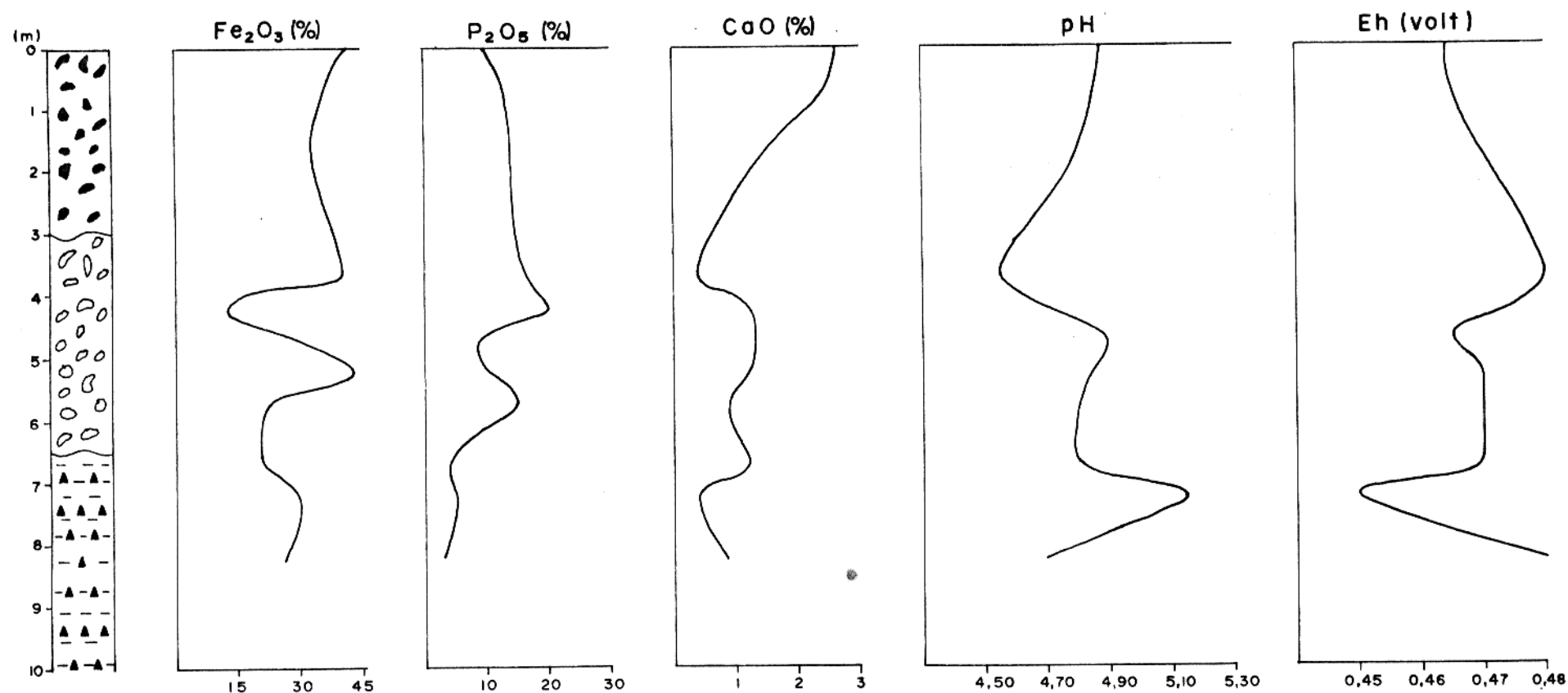
Fig. 24 -DISTRIBUIÇÃO DAS MEDIDAS DE Eh - pH EM SOLUÇÃO AQUOSA (20 gr de amostra sólida + 50 ml H₂O destilada). 8 AMOSTRAS. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 7.



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.
-  Horizonte caulínico.

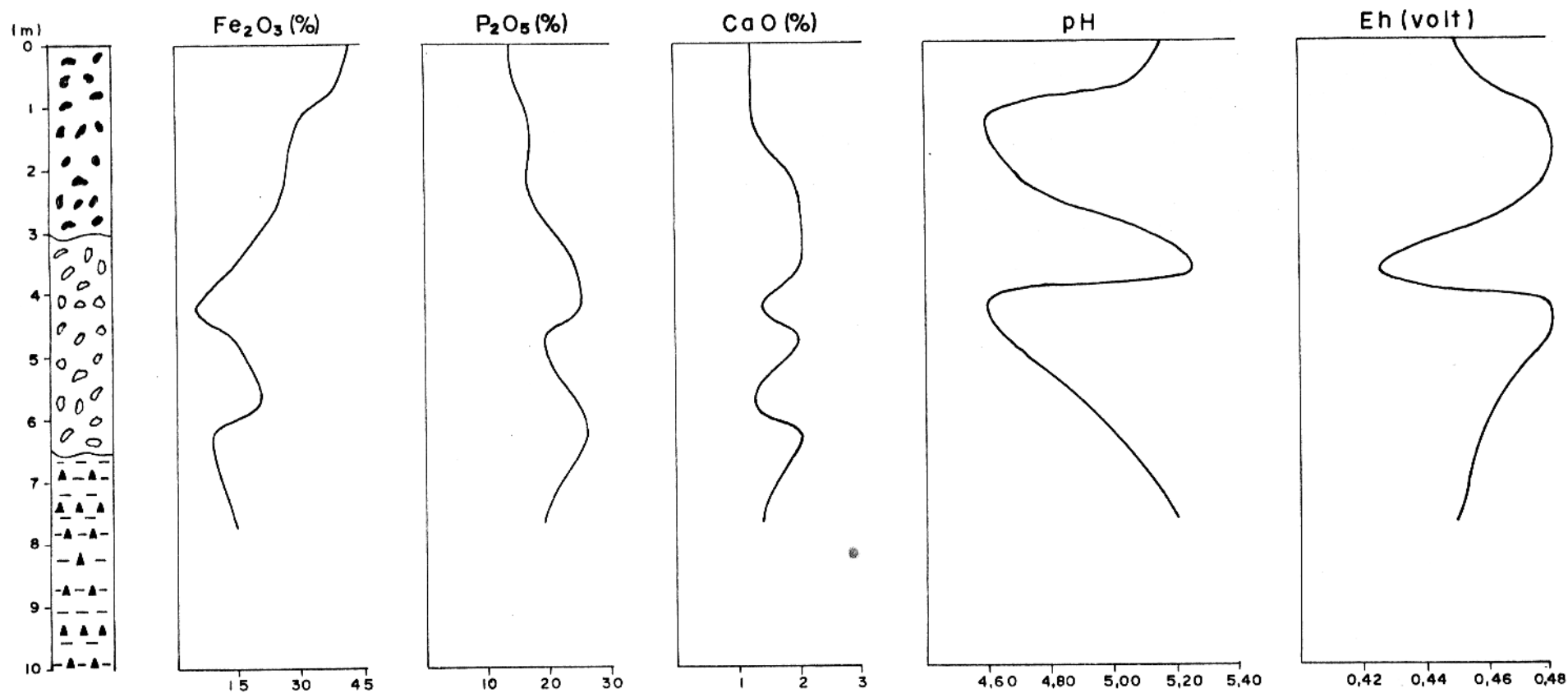
Fig. 25 -CORRELAÇÃO ENTRE pH, Eh E VARIAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE Fe_2O_3 , P_2O_5 E CaO EM PERFIL DE ALTERAÇÃO. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 1.



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio - cálcio.
-  Horizonte caulínico.

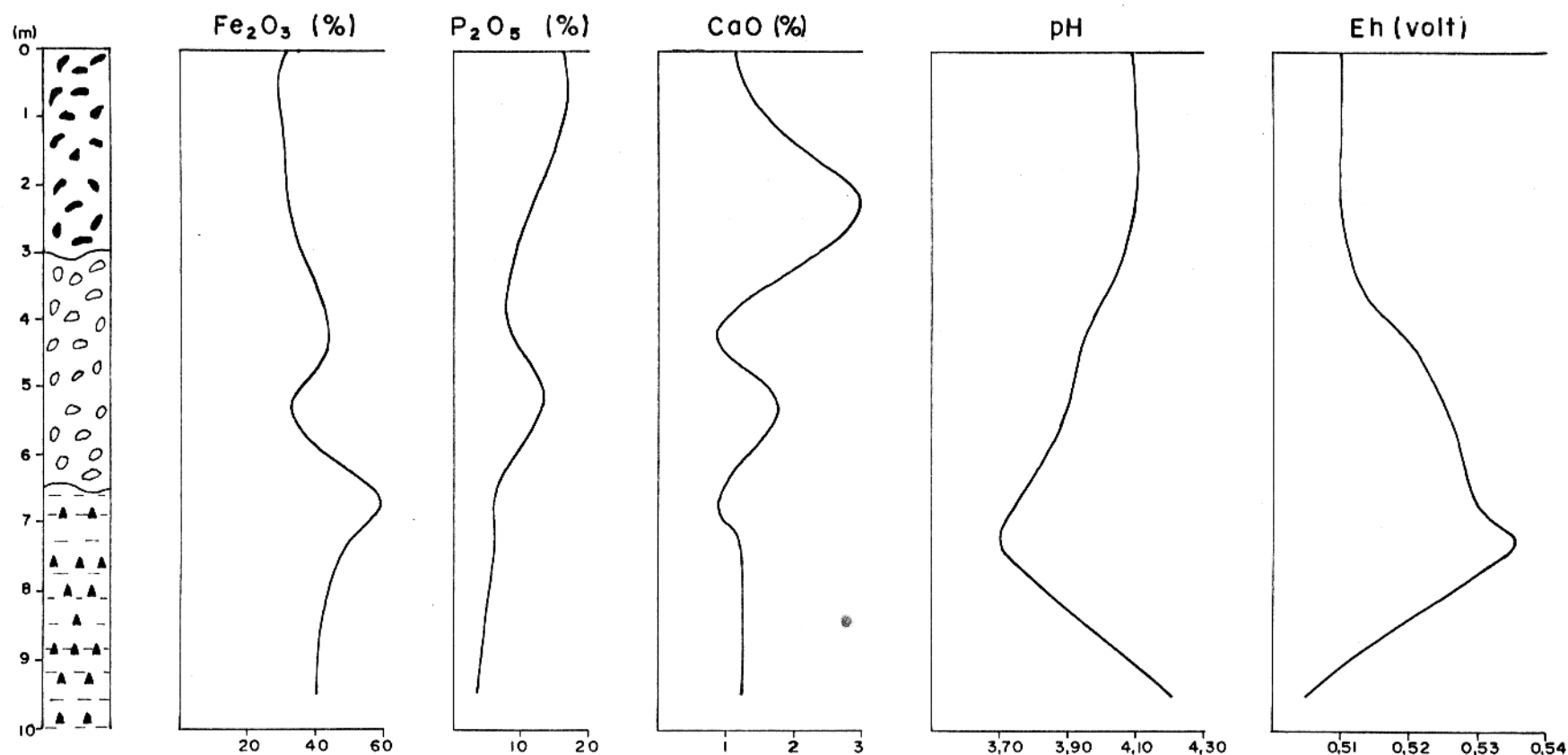
Fig. 26 - CÔRRELAÇÃO ENTRE pH, Eh E VARIAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE Fe_2O_3 , P_2O_5 E CaO EM PERFIL DE ALTERAÇÃO. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 3.



LEGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio-cálcio.
-  Horizonte caulínico.

Fig. 27 — CORRELAÇÃO ENTRE pH, Eh E VARIAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE Fe_2O_3 , P_2O_5 E CaO EM PERFIL DE ALTERAÇÃO. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 5.



LÉGENDA

-  Chapéu de ferro: óxido de ferro, fosfato de alumínio.
-  Fosfatos: de alumínio, alumínio - cálcio.
-  Horizonte caulínico.

Fig. 28 - CORRELAÇÃO ENTRE pH, Eh E VARIAÇÃO DOS CONTEÚDOS DE Fe_2O_3 , P_2O_5 E CaO EM PERFIL DE ALTERAÇÃO. CHAPADA DO PIROCAUA (MA). POÇO 7.

Para a confecção desses gráficos estudou-se, minuciosamente, a variação dos conteúdos dos diversos componentes químicos, expressos, habitualmente, sob a forma de óxidos, e confirmando expectativas teóricas sobre as mais prováveis contribuições às variações de pH e Eh, optou-se por correlacionar os teores de Fe_2O_3 , P_2O_5 e CaO com pH e Eh. Tal decisão, também, baseou-se no fato de que os teores de P_2O_5 estão intimamente relacionados com Al_2O_3 , considerando-se a predominância de minerais de fosfato de Al nesses perfis; também os teores de CaO (sempre muito associado ao de SrO , que favorecem o desenvolvimento de caráter alcalino nas suas soluções) se encontram relacionados com Na_2O no poço 5, face à presença de wardita; a influência de cátions com forte tendência alcalina, tais como Na, K e Mg torna-se, aqui, prejudicada em virtude dos baixos teores desses elementos. As prováveis influências de caulinita e gibbsita, na variação do pH, serão consideradas posteriormente. A ausência de espécies redutoras (tais como sulfeto, nitrito, sulfito) levou à suposição de que muito provavelmente apenas H^+ e O_2 (e talvez Fe^{2+}) sejam os principais responsáveis pelas breves variações de Eh.

Para os sistemas de soluções aquosas aqui estudados, depreende-se, de imediato, observando as figuras 21 - 24 que as condições ambientais correspondem ao meio oxidante, ácido; em consequência, considerando a média aritmética das constantes calculadas para cada amostra, é possível estabelecer equações formais representativas para cada perfil examinado. Deste modo, tem-se:

<u>Poço</u>	<u>Equação</u>
1	$\text{Eh} = 0,758 - 0,06\text{pH}$
3	$\text{Eh} = 0,758 - 0,06\text{pH}$
5	$\text{Eh} = 0,757 - 0,06\text{pH}$
7	$\text{Eh} = 0,757 - 0,06\text{pH}$

Tais constantes se encontram abaixo do limite superior (1,04) mais realista para sistemas naturais (Baas Becking et alii, 1960), aliás, como seria de se esperar, face a interações adicionais (Krauskopf, 1967; Garrels e Christ, 1965).

O exame dos gráficos relativos às correlações en

tre pH, Eh e a variação dos conteúdos de Fe_2O_3 , P_2O_5 e CaO permite a elaboração de algumas considerações mais imediatas:

1) é evidente a interrelação entre pH e Eh, num comportamento gráfico que denota toda a influência da relação $\text{Eh} = \text{constante} - 0,06\text{pH}$, característica de ambiente oxidantes;

2) o ambiente é, nitidamente, oxidante e ácido (Eh às proximidades de 0,470 volt e pH variando de 3,70 a 5,25), aliás, como seria de se esperar, considerando as características geológicas, mineralógicas e químicas já evidenciadas anteriormente;

3) é provável que tanto na crosta ferruginosa, como nos horizontes caulínico, haja sensível contribuição da goethita nos aumentos do valor numérico do pH;

4) é provável, também, que, notadamente na crosta ferruginosa e no horizonte fosfático, haja sensível contribuição da crandallita-goyazita nos aumentos do valor numérico de pH;

5) notável aumento de pH, no poço 5, à profundidade de uns 4 m, parece estar bastante associado à ocorrência de mineral de fosfato de Na e Ca (wardita);

6) aparentemente difícil de explicar é o sensível aumento de pH verificado, ainda no poço 5, à profundidade de cerca de 8 m, pois há baixos teores de Fe_2O_3 , teores normais de P_2O_5 (uns 20%) e os teores de CaO não são os mais elevados;

7) por outro lado, os aumentos de acidez são notáveis, principalmente quando se penetra no horizonte fosfático (exceto no poço 5, onde ocorre descontinuidade de altos e baixos pronunciados), evidenciando contribuição das espécies HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- e H_3PO_4 livres em solução, embora em diminutas atividades;

8) aparentemente, apenas H^+ e O_2 contribuem, sensivelmente, para o aumento do valor numérico de Eh, a julgar por dois fatos observados:

a) não se detectou a presença de Fe^{2+} nas amostras analisadas;

b) a ocorrência de Fe^{2+} é importante durante a for

mação da laterita, sendo natural que em lateritas mais antigas, como é o caso em estudo, o Fe se encontre completamente oxidado.

No encerramento deste capítulo sobre composição química dos perfis, envolvendo os diferentes itens aqui abordados, algumas considerações gerais devem ser destacadas, sem todavia, pretender esgotar o assunto, de modo a permitir o estabelecimento de conclusões futuras:

1) o método de decomposição química (fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida pela dissolução com HNO_3 diluído), empregado na abertura de material laterito-fosfático, visando a determinação quantitativa de elementos maiores a menores, mostrou-se sobremaneira eficiente, pois levou em conta a complexidade mineral presente, após os necessários ensaios preliminares.

2) a escolha da técnica de espectrografia de arco por um lado mostrou-se suficientemente válida na determinação quantitativa de certos elementos traços; por outro, considerando as limitações da aparelhagem, não permitiu complementação dessas determinações quantitativas, envolvendo elementos detectados, tais como Be, Ba, Ge, Sn, Pb e Zr;

3) na variação da composição química ao longo do perfil de alteração, verifica-se

a) distribuição de teores de elementos maiores e menores perfeitamente compatíveis com a litologia (3 horizontes distintos) e a mineralogia predominante (existência de minerais de Fe, P, Al, Si, Ti, Ca, Sr, Na, etc...);

b) distribuição de elementos traços, aparentemente sem grandes concentrações preferenciais nos minerais predominantes, exceto para o caso de B, visivelmente vinculado à turmalina (dravita);

4) sobre ganhos e perdas dos constituintes químicos, (supondo-se que a rocha - mãe tem a composição de um filito médio) há que se destacar:

a) enriquecimento consideráveis de certos elementos, notadamente P e Sr, sugerindo especulações diversas;

b) fixação de certos elementos em minerais predominantes nos perfis, alterando, sensivelmente, suas elevadas mobilidades, tais como Ca e Na, embora, no conjunto, estejam caracterizadas suas lixiviações em tais ambientes;

c) enriquecimento de grande maioria de elementos traços, evidenciando forte intemperismo e profundas modificações de massa nos minerais primários de rocha - mãe;

5) notáveis associações entre pH e Eh com o ambiente (oxidante, ácido), perfeitamente de acordo com as características geológico-geográficas da área e com a mineralogia dominante nos perfis;

6) certas variações algo mais pronunciadas de pH e Eh, aparentemente associadas a espécies com caráter ácido (HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) ou alcalino (OH^- de hidróxidos fracos);

7) pelos ensaios realizados, é muito provável que o Fe^{2+} não contribua, sensivelmente, para o aumento do valor de Eh.

5.5 Considerações Sobre a Geoquímica das Águas Coletadas

As amostras de água coletadas em poços verticais a profundidades de, aproximadamente, 9 m, no cimo da Chapada de Pirocaua, foram submetidas à análises químicas e físico-química convencionais para águas naturais. Os resultados analíticos se encontram na tabela 26.

Examinando-se, preliminarmente, a tabela 26 algumas evidências aparecem;

1) um meio ácido, como seria de se esperar, confirmando a natureza do intemperismo laterítico, caracterizado por condições de intensa lixiviação e boa drenagem, e acrescido pela ocorrência de fosfato com caráter ácido;

2) valores de Eh compatíveis com essa situação, que se caracteriza pela existência de ambientes oxidantes, ácidos;

3) baixas condutividades, revelando a já esperada

TABELA 26 : Constituintes químicos e medidas físico-químicas de amostras de águas de lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Profundidades aproximadas: 9 m. Chapada do Pirocaua (MA). Horizonte predominante: caulínico. mineralogia dominante, caulinita, hematita, goethita, alguma influência de fosfato Poços 1, 3 e 5.

- pH, Eh e condutividade referidos à condições ambientes
- NH_4^+ , CO_3^{2-} , NO_2^- e NO_3^- não detectados
- STD, sólidos totais dissolvidos
- Rs, resíduo seco
- O_2 dissolvido elevado, sem condições de precisar, efetivamente

	Poço 1	Poço 3	Poço 5
pH	4,6	4,8	4,7
Eh (volt)	+0,50	+0,44	+0,46
condutividade (micromho/cm)	22	20	19
alcalinidade à fenoeftalina (ppm HCO_3^-)	0	0	0
alcalinidade ao metilorange (ppm HCO_3^-)	1,83	3,05	2,44
dureza total (ppm CaCO_3)	0	0	0
Ca^{2+} (ppm)	<1	<1	<1
Mg^{2+} (ppm)	<1	<1	<1
Sr^{2+} (ppm)	<1	<1	<1
Na^+ (ppm)	2,06	2,30	1,87
K^+ (ppm)	0,60	0,85	0,40
H^+ (ppm)	0,025	0,016	0,02
Fe^{3+} (ppm) total	0,16	0,12	0,11
Al^{3+} (ppm)	0,45	0,35	0,37
Cl^- (ppm)	5,10	5,10	4,59
SO_4^{2-} (ppm)	0,32	0,31	0,30
HCO_3^- (ppm)	1,83	3,05	2,44
PO_4^{3-} (ppm)	0,48	0,45	0,40
SiO_2 (ppm)	0,83	0,83	0,83
STD (ppm) calculado	12	13,4	11,3
Rs (ppm) calculado	11,1	11,9	10,1
Σ cátions (meq/l)	0,188	0,184	0,158
Σ ânions (meq/l)	1,196	0,214	0,188

fraquíssima salinidade;

4) a inexistência de concentrações mais ou menos razoáveis de íons hidroxila e/ou carbonata, livres em soluções, é revelada pela ausência de alcalinidade à fenolftaleína;

5) a alcalinidade ao metilorange indica a ocorrência de íons bicarbonato, por sinal em baixas concentrações;

6) a ausência de dureza, em termos de CaCO_3 , ratifica dados anteriores, e confirma os resultados apresentados para os teores de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Mg^{2+} , que não aparecem senão como traços, revelando intensa lixiviação das espécies solúveis de Ca e Mg, bem como o caráter bastante insolúvel dos minerais de fosfato de Ca presente no perfil, onde circulam tais águas;

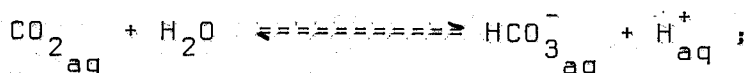
7) os teores de Na^+ e K^+ não só revelam fracas salinidades, decorrentes da lixiviação, como também parecem indicar o conhecido comportamento de fixação de cátions em argilas, evidenciado mais pronunciadamente pelo K^+ ; por outro lado, tais elementos podem ser intimamente relacionados com águas de chuvas que percolam o ambiente laterizado, e migram para os lençóis aquíferos mais superficiais, onde tais águas foram coletados;

8) como o Fe se apresenta bem fixado na hematita e na goethita, típicos representantes da laterização, é natural que seus teores em águas circulantes nesses perfis mais estabilizados sejam tão baixos como os que aqui se observam;

9) como o Al^{3+} presente no perfil se origina de caulinita, gibbsita e minerais de fosfato, é de se esperar que, considerando as baixíssimas solubilidade de tais espécies, resultem baixos teores de Al; por outro lado, deve-se esperar teores algo mais elevados de Al em relação ao Fe pelo fato dessas águas coletadas se encontrarem em circulação no nível caulínico, onde se processam lentas alterações de caulinita em gibbsita, com eventuais passagens de íons Al^{3+} , coordenados pela água, em solução;

10) embora relativamente baixos, os teores de Cl^- e SO_4^{2-} parecem revelar uma origem atmosférica no ambiente considerado (proximidades do mar, forte cobertura vegetal às proximidades da chapada, etc ...);

111 os baixos teores de HCO_3^- , associados com ausência de estequiometria para Ca^{2+} e Mg^{2+} , revelam forte relação com gás carbônico dissolvido, evidenciada por



além disso, é de se esperar que o gás carbônico seja oriundo da atmosfera, dada a influência desprezível da vegetação no manto intemperizado, onde circulam as águas coletadas;

12) os teores de PO_4^{3-} em águas naturais variam, em geral, de 0,01 a 1 ppm, podendo alcançar 10 e, excepcionalmente, 50 ppm (Custódio e Llamas 1976, cap. 4); considerando a já esperada fraca solubilidade de tais fosfatos naturais, os teores de PO_4^{3-} correspondem, provavelmente, às dissoluções resultantes de lixiviação, e estão relacionadas diretamente com as atividades resultantes dos equilíbrios dos produtos de solubilidade das espécies envolvidas;

13) os baixos teores de SiO_2 revelam certa estabilidade dos produtos de alteração (notadamente, o quartzo e a caulinita), oriundos da decomposição de silicatos menos estáveis (feldspatos, por exemplo); por outro lado, deve-se esperar que haja alguma sílica coloidal no perfil, em contacto com a água, permitindo a existência do ácido silícico, H_4SiO_4 , e/ou outras espécies solúveis de Si, em pequenas quantidades;

Considerando o princípio de que numa análise química completa de soluções verdadeiras a soma dos miliequivalentes (Σ , meq/litro) de cátions é igual a soma dos miliequivalentes de ânions, presentes na amostra, procurou-se averiguar o balanceamento de cátions e ânions. Um breve exame da tabela 26 revela que apenas no poço 1 os resultados apresentaram-se excelentes, enquanto que nos demais poços com resultados perfeitamente aceitáveis, cometeu-se alguma falha, aparentemente não identificável, ou ainda, ocorreram influências do meio natural, quase sempre esperadas.

Considerando que, para águas naturais, cujos valores numéricos da metade da soma de cátions e ânions (em meq/l) se apresentem abaixo da unidade, vale a relação (Custódio e Llamas, 1976, cap. 4).

condutividade (micromho/cm) $\approx$ 100 vezes o valor numérico de $1/2 \sum \text{Cátions} + \sum \text{ânions}$, também procedeu-se uma averiguação, visando o enriquecimento dos resultados analíticos. Os valores obtidos para as condutividades foram, aproximadamente;

poço 1	19,2
poço 2	19,9
poço 3	17,3

Comparando-se tais resultados com as medidas efetivamente realizadas, e apresentadas na tabela 26 evidencia-se uma aproximação notável.

Também uma estreita relação existe, ainda, entre a condutividade e o teor de "sólidos totais dissolvidos" (STD), isto é, a soma das contribuições (em ppm) das espécies dissolvidas, e, assim sendo, também ocorre forte associação com o "resíduo seco" (Rs). Os resultados de uma análise devem apresentar uma relação do tipo (Custódio e Llamas, 1976, cap. 4);

$$\sum \text{Cátions (ppm)} + \sum \text{ânions (ppm)} + \sum \text{colóides (ppm)} - 1/2 \text{HCO}_3^- \text{ (ppm)} \approx \text{Rs (ppm)}$$

Levando em consideração que, para águas subterrâneas, é possível estabelecer-se (Custódio e Llamas, 1976, cap. 4) que

$$\text{condutividade (micrmho/cm)} \approx A.Rs$$

sendo $A = 0,86$ e $1,72$ (a 18°C) para casos extremos (A aumenta com a acidez do meio). Calculando-se o valor de A para as águas coletadas, resulta:

poço 1	1,98
poço 3	1,68
poço 5	1,88

Tais valores se encontram em estreita conformidade com o que a literatura (Custódio e Llamas, 1976, cap. 4) prescreve para águas subterrâneas, revelando-se tratar-se de águas pertencentes a casos extremos (baixa salinidade, elevada acidez), e denotando o aumento de A com a elevada acidez do meio.

Embora se deva considerar que as medidas de condu

tividade estejam mais diretamente relacionadas com a soma de cátions e âniões presentes em solução, verificou-se, todavia, certa discrepância ao se compor o gráfico dessa relação; isto se deve no aparecimento de um valor algo mais elevado para a soma de âniões, no poço 3, aumento esse explicável pelo teor mais elevado de HCO_3^- nesse poço, e que se pode atribuir a ligeira discrepância observada, já que, aparentemente, o HCO_3^- está associado ao CO_2 atmosférico, dissolvido em solução; as manipulações durante as medidas de condutividade provocariam escapes acidentais de CO_2 , fazendo de crescer a leitura dessas medidas, no poço 3, fato esse muito comum em soluções contendo CO_2 em solução (Hem, 1970; Custódio e Llamas, 1976, cap. 4); evidências de tais fatos aparecem quando se compara as concentrações de HCO_3^- com as medidas de condutividade, revelando a fraca discrepância comentada. Em consequência desses fatos, torna-se mais coerente relacionar a condutividade com a soma de cátions ou com a soma de âniões, deduzindo a contribuição de HCO_3^- , denotando um comportamento físico-químico absolutamente lógico para as águas aqui estudadas. As figuras 29 e 30 confirmam o fato de que com o aumento da concentração de íons há elevação no valor numérico da condutividade.

Procurou-se averiguar a existência da esperada relação entre a soma das contribuições dos miliequivalentes de Fe^{3+} e Al^{3+} com o valor numérico de pH, já que íons fortemente alcalinos, tais como Na^+ e K^+ , seriam compensados pela presença de íons com forte caráter ácido como Cl^- e SO_4^{2-} . Deste modo, Fe^{3+} e Al^{3+} , coordenados pela água, são capazes de gerar íons H^+ , solvatados pela água, que se somam às contribuições acidez do meio, oriundas de dissoluções de CO_2 e de fosfato, fazendo decrescer o valor numérico de pH. A figura 31 demonstra que com o aumento do valor numérico da soma dos miliequivalentes de Fe^{3+} e Al^{3+} há consequente aumento de acidez, revelado pela diminuição no valor de pH.

As medidas de pH e Eh nas águas coletadas permiuiu um ligeiro estudo em diagramas Eh-pH.

As medidas efetuadas nos 3 poços foram distribuídas no modelo de diagramas Eh-pH (figura 32). Examinando-se referido diagrama depreende-se, de imediato, que os resultados obtidos confirmam tratar-se de águas circulantes em ambientes de intemperismo, caracterizados por condições oxidantes, ácidas. Aliás, já

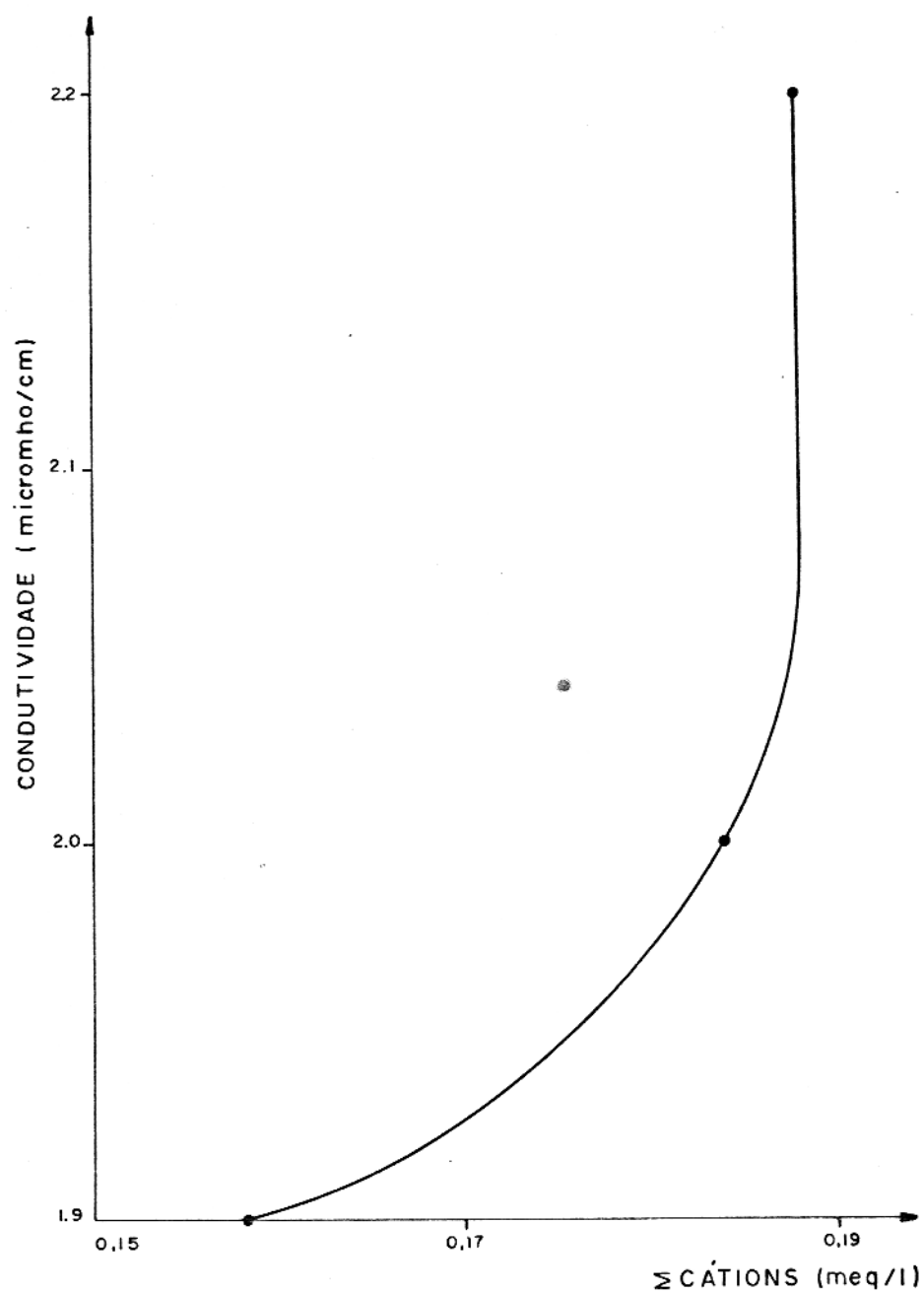


Fig. 29 -Relação entre a condutividade e a soma de cá-tions presentes em solução. Águas circulantes em perfil de alteração. Profundidade aproximada: 9m. Chapada do Pirocaua (MA). Poços 1, 3 e 5.

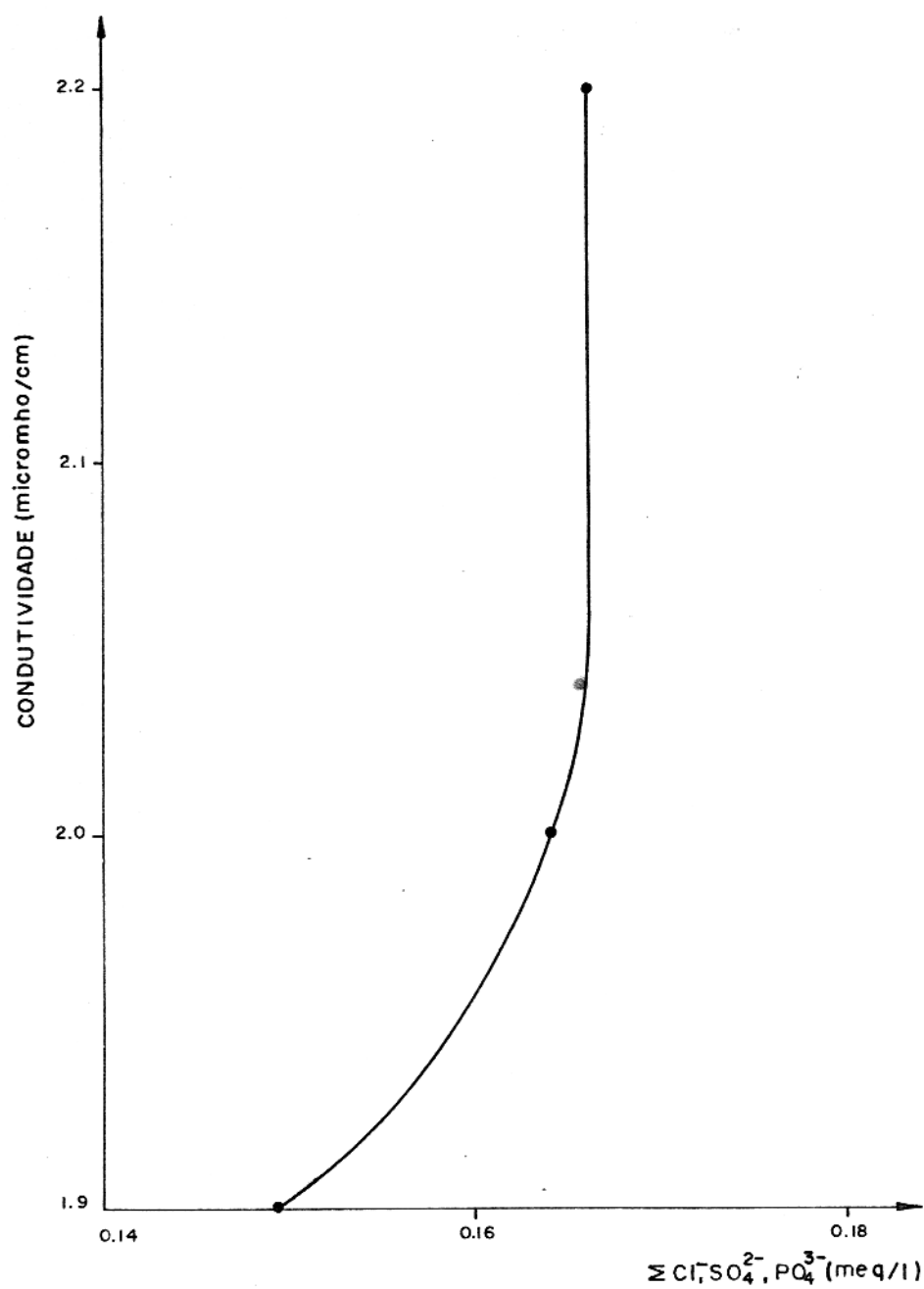


Fig. 30 - Relação entre a condutividade e soma de ânions / (Cl^- , SO_4^{2-} e PO_4^{3-}) presentes em solução. Águas circulantes em perfil de alteração. Profundidade: 9m. Chapada do Pirocaua (MA). Poços 1, 3 e 5.

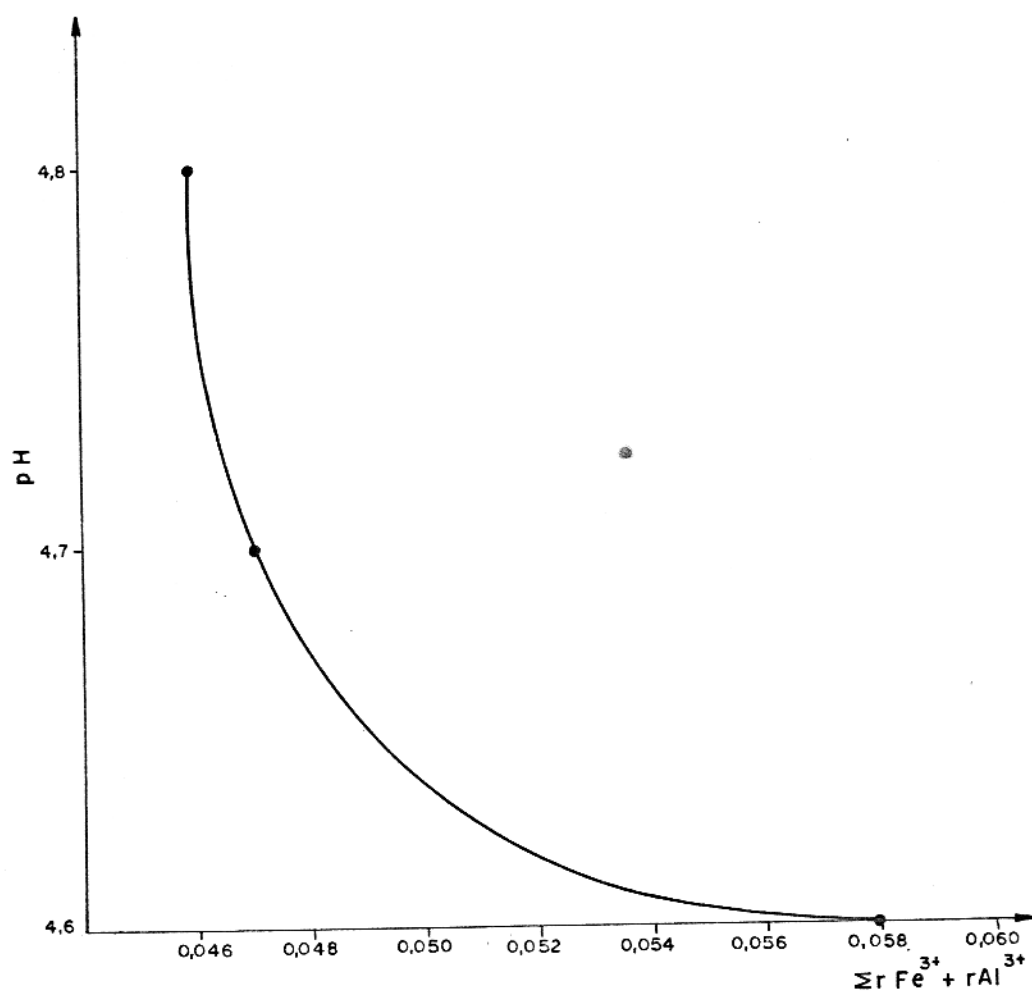


Fig. 31 —Relação entre a soma de miliequivalentes de Fe^{3+} e Al^{3+} com o pH. Águas circulantes em perfil da alteração. Profundidade aproximada: 9m. Chapada do Pirocaua (MA). Pocos 1, 3 e 5.

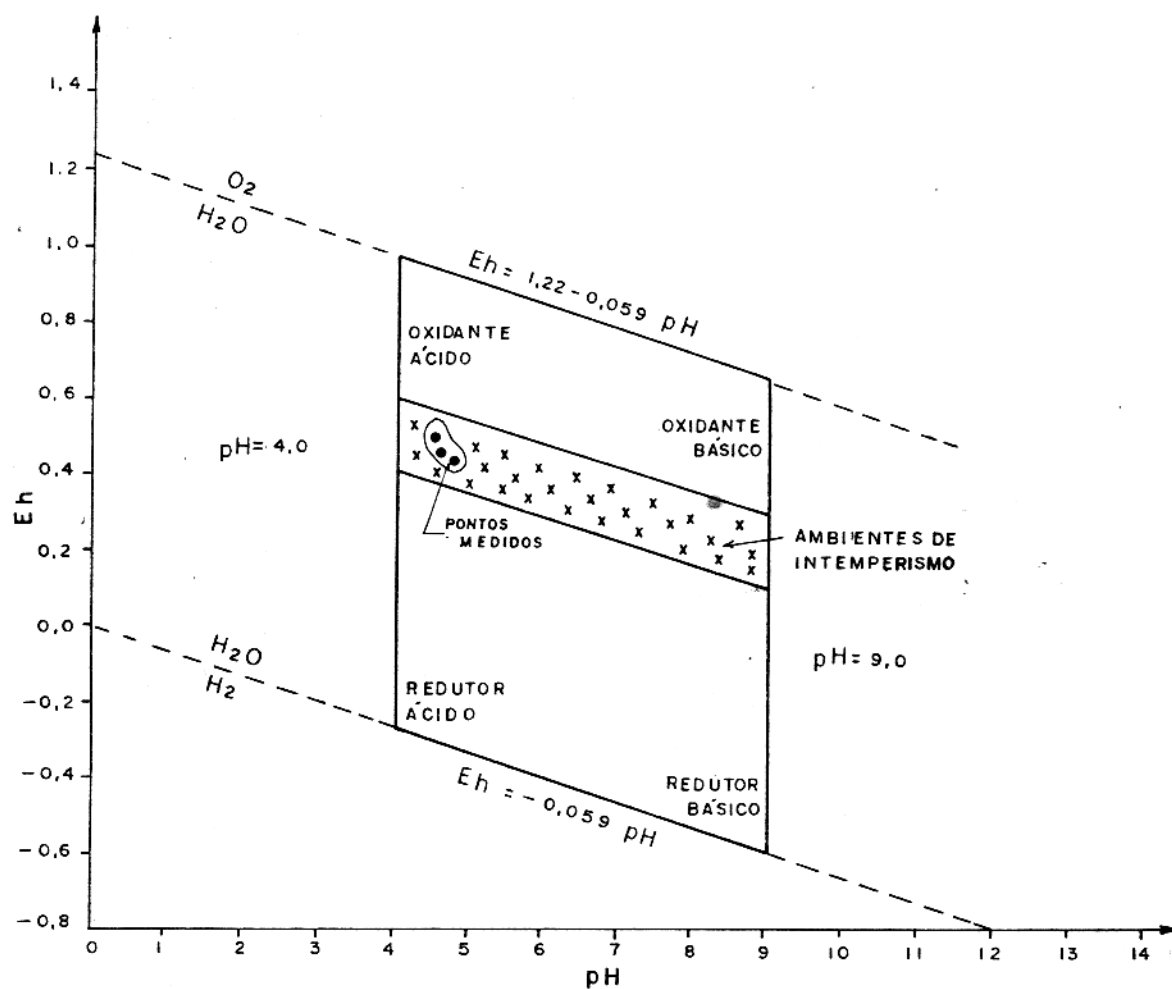


Fig. 32 - Distribuição das medidas de Eh-pH em diagrama. Lençóis aquíferos circundantes em perfil de alteração. Chapoda do Pirocaua (MA). Poços 1,3 e 5. Profundidade aproximada: 9 m.

se mencionou aqui, que a acidez de tais águas está intimamente relacionada com a presença de Fe^{3+} e Al^{3+} , bem como com a dissolução de minerais de fosfatos ácidos e de gás carbônico da atmosfera.

Aparentemente, apenas H^+ do meio aquoso e O_2 do ar atmosférico contribuem, sensivelmente, para o valor numérico de Eh, pois não se detectou presença de Fe^{2+} e a influência da matéria orgânica é desprezível. Tais considerações se encontram em perfeita conformidade com a distribuição efetuada no diagrama à figura 32; condições oxidantes (Fe^{2+} totalmente convertido em Fe^{3+} , ambiente bastante aerado e às proximidades da superfície) e acidez algo pronunciada.

Considerando que as condições ambientais correspondem ao meio oxidante, ácido, é possível estabelecer uma relação formal entre Eh e pH para o meio em estudo, levando em conta a média aritmética das constantes calculadas para cada poço; deste modo a relação

$$\text{Eh} = 0,75 - 0,06\text{pH}$$

corresponde à equação formal para o conjunto de águas dos poços pertencentes, provavelmente, ao mesmo lençol aquífero circulante no perfil de alteração, notadamente à altura do nível caulínico, na chapada do Pirocaua (MA). A constante assim obtida se encontra abaixo dos limites superior (1,04) considerado realista para sistemas naturais (Krauskopf, 1967), porém um pouco acima do valor (0,70) apresentado por Garrels e Christ (1965, pág. 137). Verifique-se, ainda, que as medidas de pH e Eh efetuadas para as águas aqui em exame, quando distribuídos no diagrama de estudo de Baas Becking et alii (1960) confirmam-se tratar-se de água naturais com as características físico-químicas e ambientes já anunciadas (vide, por exemplo, Garrels e Christ, 1965, págs. 380/381).

Embora se dispondo de, relativamente, poucos dados procurou-se averiguar até que ponto é possível a utilização dos recursos oriundos de determinação dos índices hidrogeoquímicos. O anexo A/8, apresenta valores numéricos de índices abaixo dos.

O índice rK/rNa, calculado para as águas aqui estu

dadas, apresenta valores que revelam características de água doce (Custódio e Llamas, 1976, cap. 4), pois os índices mais frequentes para esse tipo de águas se encontram entre 0,004 e 0,3; também os valores numéricos abaixo da unidade indicam fixação preferente de K^+ e/ou lixiviação mais intensa do K, em relação ao Na (aliás, nos perfis de alteração estudados os teores médios de K_2O estão sempre algumas unidades de vezes abaixo dos teores médios de Na_2O). Deve-se esperar mais ou menos os mesmos índices nas águas subterrâneas circulantes em rochas xistosas (filitos, xistos), pois os poucos dados disponíveis (Loughnan, 1969; Schoeller, 1962) revelam teores mais elevados de Na em relação ao K. Quando a classificação dessas amostras segundo "água doce", esta merece restrições, pois pressupõe-se teores considerados aceitos para certos elementos como Fe, Al, P, cujos teores nas águas coletadas as apresentam acima dos valores médio e considerados na literatura (Rankama e Sahama, 1950; Hem, 1970; Custódio e Llamas, 1976).

Comparando-se os valores numéricos calculados para o índice $rCl/rHCO_3$ nas águas amostradas, com os prováveis índices possíveis de se calcular com os poucos dados disponíveis para águas subterrâneas circulantes em xistos (Loughnan, 1969; Schoeller, 1962), onde os teores de HCO_3 são, em geral, mais elevados do que Cl^- , evidencia-se, aparentemente, que há aumento de influência de sais de cloreto nos fluxos mais superficiais; todavia, deve-se ter em conta que, devido à proximidade da atmosfera, as quantidades de Cl^- e HCO_3^- estão, provavelmente, mais associadas à influência atmosférica, onde os teores desses íons podem sofrer profundas alterações, resultando, como nos casos das águas aqui estudadas, em valores numéricos acima da unidade.

Os índices rSO_4/rCl para águas circulantes em xistos revelam valores muito variáveis (desde 0,09 até 19,6, segundo dados registrados por Schoeller, 1962). Considerando os índices calculados para as águas coletadas neste trabalho, evidencia-se um aumento de influência do íon cloreto, aliás como seria de se esperar, face a proximidade do ar atmosférico e a ocorrência de terrenos com provável influência marinha.

Calculando-se o índice

$$\frac{rCl - rNa - rK}{rCl}$$

para águas circulantes em xistos, tomando-se um modelo representativo (Loughnan, 1969, pág. 62) obtém-se um valor aproximado de 1,4, mais elevado, portanto, que os valores encontrados para as águas coletadas para este estudo. A diminuição no valor numérico de índices entre águas subterrâneas confinadas na rocha - mãe e águas de lençol aquífero circulante em perfil de alteração às proximidades da superfície leva a inferir que há relação mais estreita entre Cl. Na a K nas águas amostradas, pois seus equivalentes químicos apresentam maior equilíbrio. Os dados aqui apresentados fornecem apenas indicações das soluções que hoje percolam o perfil, estas indicações não são conclusivas.

Procedeu-se um ensaio visando breve estudo sobre a mobilidade relativa dos elementos químicos, com base nos resultados de análise dos constituintes principais das águas amostradas. Para tanto, considerou-se a composição média aproximada de rochas metamórficas de baixo grau (Wedepohl, 1969), e se utilizou o clássico modelo de estabelecer comparações entre tais valores com os teores dos constituintes químicos das águas circulantes em ambientes secundário (Levinson, 1974; Loughnan, 1965; etc ...). Embora reconhecendo tratar-se de um ensaio, uma tentativa, optou-se por tal mecanismo por ser mais válido estabelecer comparação entre teores nas rochas metamórficas de baixo grau (possivelmente semelhante a rocha - mãe) e nas águas circulantes em lençol aquífero relacionado diretamente com o ambiente de intemperismo, procedimento esse muito comum na tentativa de avaliação numérica da mobilidade relativa (vide, por exemplo, Tardy, 1969; Mathieu, 1972). O procedimento geral consiste na determinação empírica da ordem de perda dos constituintes; deste modo, o quociente obtido entre a composição média de cada constituinte químico nas águas de circulação e na rocha - mãe, multiplicado por uma constante obtida a partir do quociente de um constituinte, habitualmente considerado de mobilidade máxima, sendo o cloro o elemento geralmente selecionado como referência, pois a mobilidade do íon cloreto é muito elevado, em consequência do fato de que somente sais de Pb^{2+} , Ag^{+} e Hg^{2+} são insolúveis no meio aquoso. O anexo A/9 relaciona os valores numéricos das mobilidades relativas das diversas espécies.

Examinando-se os resultados constantes do anexo A/9 verifica-se que é a seguinte a ordem de mobilidade relativa no es

tudo aqui considerado:

Cl > Sr > S > Na > Mg > Ca > K > Al > Fe > Si

Tais resultados estão compatíveis com a mobilidade relativa dos elementos em ambiente secundário caracterizado por condições oxidantes, ácidas (Levinson, 1974), onde se revelam

mobilidade muito elevado	Cl
mobilidade elevadas	Sr, S, Na, Mg, Ca
mobilidade baixas	Al, K
mobilidade muito baixas	Si, Fe

Os resultados relativos ao Sr e ao Ca são aproximados, pois se deve esperar teores nem que sejam mínimos de tais elementos nessas águas, considerando o princípio de equilíbrio iônico relativo ao produto de solubilidade, que permite a existência de concentrações iônicas abaixo da saturação de soluções de espécies insolúveis (no caso, os fosfatos contendo Sr e Ca); para o caso do Mg^{2+} , presente em baixos teores nos perfis de alteração, onde tais águas circulam, apenas se confirma a intensa lixiviação sofrida pelo Mg^{2+} , bem como a insolubilidade de resistatos contendo Mg, resistatos esses presentes em mínimas quantidades. Deste modo, deve-se esperar que o Sr apresente mobilidade algo acima ou algo abaixo da mobilidade do S, sendo esta última situação a mais habitualmente aceita (Levinson, 1974).

A mobilidade relativa do fósforo, calculada com base nos teores de PO_4^{3-} , merece algumas considerações: 1) considerando que os teores de PO_4^{3-} em águas naturais variam, em geral, de 0,01 a 1 ppm, é de se considerar que o teor médio de 0,44 ppm é perfeitamente normal; portanto, para PO_4^{3-} , uma mobilidade relativa de 0,45, neste caso, seria considerada elevada; 2) ocorre, porém, que águas circulantes em ambientes lateríticos "normais", isto é, em que não se proceda enriquecimento de fósforo nos perfis de alteração, apresentam teores de PO_4^{3-} que variam desde valores abaixo de 0,01 ppm, e dificilmente atingem 0,1 (vide, por exemplo, Patterson e Robertson, 1961); tais resultados, quando considerados no cálculo de mobilidade relativa do P, atingem valores que correspondem à mobilidade considerada baixa, situação bastante previsível (Levinson, 1974); 3) finalmente, levando-se em conta que no ambiente laterítico aqui

em estudo há enriquecimento de fósforo, mediante formação de fosfatos insolúveis, aparentemente apenas os efeitos dos produtos de solubilidade dos fosfatos influenciam na concentração de fósforo nas águas coletadas, produzindo teores algo apreciáveis de fósforo, e originando, deste modo, uma aparente mobilidade elevada para o elemento.

O fato bem conhecido de que Al, Si e Fe se concentram, durante o intemperismo, segundo a formação de produtos de alteração com reduzidas solubilidade, também aqui é observado, levando a consequência do aparecimento esperado de baixas mobilidades relativas para tais elementos.

Finalmente, procedeu-se um estudo de correlações geoquímicas para as águas analisadas, visando testar a eficiência de tais métodos mediante confronto com resultados alcançados por estudos algo mais exaustivos. Para tanto, utilizou-se dados oriundos das medidas físico-químicas e dos resultados de análises químicas para tais águas; acrescentou-se, ainda, para a mera composição da matriz de correlação teores calculados de CO_2 desprendido e CO_2 total, que se relacionam diretamente com os teores de HCO_3 (anexo A/4).

A composição dessas correlações lineares revelou de razoáveis a elevados coeficientes positivos entre

- 1) pH - alcalinidade - HCO_3
- 2) alcalinidade - Na - K - HCO_3
- 3) H^+ - SO_4 - Fe - Si - Al - condutividade - Eh
- 4) H^+ - Fe - Si - P - Al - condutividade - Eh
- 5) Cl - Fe - Si - P - condutividade
- 6) Cl - Na - K
- 7) P - Na - K

O índice de pH, a alcalinidade e o teor de bicarbonato (HCO_3) se relacionam entre si pelo fato de que, quanto maior for o valor numérico da alcalinidade menor será a acidez do meio e, em consequência, maior será o valor de pH; como o teor de alcalinidade vem expresso em termos de HCO_3 , a correlação entre os três se apresenta elevada e positiva.

A alcalinidade do meio (expressa em termos de HCO_3^-) aparece bastante associada aos íons Na^+ e K^+ , pois os coeficientes obtidos sugerem ocorrência de equilíbrios entre $\text{Na}^+ - \text{HCO}_3^-$ e $\text{K}^+ - \text{HCO}_3^-$. Deve-se esperar, todavia, que tais equilíbrios resultem de pequenas contribuições dos cátions envolvidos, pois são muito baixos os teores de alcalinidade (expressos como HCO_3^-).

Notáveis associações ocorrem entre íons em solução (H^+ , SO_4^{2-} , Fe^{3+} , Al^{3+} , PO_4^{3-}) e a condutividade, fato esse decorrente de comportamento físico-químico muito conhecido. Porém, é interessante destacar, aqui, que se a forte correlação entre Si e condutividade não é puramente acidental, é de se esperar contribuição do ácido silícico (H_4SiO_4) dissociado em solução. Por outro lado, em decorrência de coeficientes positivos entre os íons mencionados com H^+ , que é o principal responsável pelos elevados teores de Eh, resultam consequentes as associações entre os íons precitados e Eh.

Embora não havendo coeficiente numericamente razoável entre Cl^- e SO_4^{2-} , os teores de cloreto, todavia, apresentam-se bem correlacionados com os teores de PO_4^{3-} , Fe^{3+} e Si; no entanto, a forte correlação de Cl^- com a condutividade confirma comportamento físico-químico típico. Além disso, os teores de Cl^- apresentam forte correlação com as quantidades de Na^+ como seria de se esperar, em decorrência das condições ambientais predominantes; proximidade da atmosfera, terrenos com prováveis influências salinas, influência de aerossóis marinhos da atmosfera, etc ...

Razoáveis correlações aparecem entre P com Na e K, aparentemente casuais ou relacionadas com equilíbrio iônico em solução.

Forte correlação entre Na e K confirma o conhecimento hidrogeoquímico desses elementos, como também sugere uma origem semelhante para ambos.

Os coeficientes de correlação linear negativos, elevados, oriundos da matriz são:

$$1) \text{ pH} - \text{H}^+$$

$$2) \text{ pH} - \text{Eh}$$

- 3) pH - condutividade
- 4) pH - SO_4
- 5) pH - Fe
- 6) pH - Al
- 7) H^+ - alcalinidade
- 8) H^+ - HCO_3
- 9) SO_4 - HCO_3
- 10) Fe - HCO_3
- 11) Al - HCO_3
- 12) HCO_3 - Eh

As composições matemáticas conceituais entre pH e Eh são evidenciadas por fortes correlações negativas entre pH - H^+ e pH - Eh. Como H^+ contribui positivamente ao aumento da condutividade, resulta uma esperada forte correlação negativa entre pH-condutividade.

Elevados coeficientes negativos entre pH- SO_4 , pH-Fe, pH-Al confirmam as influências de SO_4^{2-} , Fe^{3+} e Al^{3+} no aumento de acidez do meio.

A natural relação inversa entre H^+ e alcalinidade é confirmada pelo alto coeficiente negativo. Como a alcalinidade se apresenta, numericamente, expressa em teor de HCO_3^- , resulta uma já esperada correlação negativa entre H^+ e HCO_3 .

Como HCO_3 apresenta relação positiva direta com o aumento de pH, já revelada linha atrás, os coeficientes entre HCO_3 e espécies tais como SO_4 , Fe e Al, que contribuem decisivamente para o aumento de acidez do meio, devem apresentar valores negativos elevados, aliás, como se confirma neste estudo.

Finalmente, uma relação inversa entre HCO_3 -Eh é resultante da relação matemática conceitual entre pH e Eh; com o aumento de HCO_3 há consequentes aumento de pH e diminuição de Eh.

Embora considerando o insignificante número de amostras tomado para exemplo, este breve estudo sobre correlações geo

químicas serviu não só para confirmar fatos bem conhecidos, como também ratificar, matematicamente, modelos conceituais. É de se esperar que numa grande amostragem de águas, envolvendo considerável número de variáveis ambientais, tornar-se-ia algo difícil, de pronto, averiguar as relações mais imediatas entre pH, Eh, condutividade e outros parâmetros físico-químicos com as espécies químicas presentes em solução.

5.6 Geoquímica das Alterações: Considerações Finais

5.6.1 Breve Estudo de Equilíbrio Químico

A ocorrência de fosfatos duplos de Ca e Al (cran dallita) e fosfatos de Al (augelita, variscita, wavellita) mereceu atenção de pesquisadores com vistas ao estudo de equilíbrio químico, com base em considerações termodinâmicas (p.ex; Nriagu, 1976; Vieillard, Tardy e Nahon, 1979; Oliveira e Schwab, 1980).

As sequências de alterações possíveis, envolvendo tais fosfatos, já foram resumidas nos itens 2.1.2 e 2.2 deste trabalho. Considerar-se-á, mais adiante, as transformações que envolvem equilíbrios entre caulinita, gibbsita, cran dallita, augelita, variscita, wavellita, e que podem ser representadas pelas expressões do produto de solubilidade, a 25°C, em meio ácido (anexo A/10).

A importância da decomposição da caulinita, comum em perfis lateríticos, onde a zona de flutuação sazonal do nível hidrostático exerce toda sua influência, bem como a intensa lixiviação favorecendo a remoção de sílica (Norton, 1973; Valenton, 1972; Mil lot, 1964; entre outros) já foram também destacadas.

Como os fosfatos naturais aqui considerados são produtos insolúveis, capazes de precipitar sob certas condições de pH, tomou-se o modelo de utilização do produto de solubilidade na discussão sobre o equilíbrio químico na formação dessas espécies.

Um estudo termodinâmico aplicado à gênese e alteração de apatita foi desenvolvido por Vieillard (1978). Após ensaios teóricos de avaliação de dados termodinâmicos, o autor apresenta diagramas de estabilidade construídos com base na avaliação dos produ

tos de solubilidade da caulinita, de gibbsita e de minerais de fosfato, tais como crandallita, wavellita, augelita, variscita. Tais diagramas foram aplicados na discussão sobre alteração de fosfato em perfil laterítico ocorrente em Lam-Lam (Thiès), no Senegal (África), com base nas observações de Capdecombe (1952), Flicoteaux (1978) e outros. O perfil em questão se caracteriza pela existência de um horizonte de leitos alternados constituídos 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 de caulinita e da crandallita; na parte superior do perfil, a crandallita pode ceder lugar à wavellita e, também, à augelita, em alguns casos, finalmente, uma crosta ferruginosa recobre o topo do perfil, onde se encontra a goethita a luminosa. Procurando 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 dos equilíbrios (vide item 2.1.2).

Considerando algumas semelhanças no desenvolvimento dos perfis de alteração Thiès (Senegal) e Pirocaua (MA) e com base em tais diagramas de estabilidade, desenvolvidos por Vieillard (1978) e resumidos por Vieillard, Tardy e Nahon (1979), procurou-se, no trabalho aqui descrito, utilizar tais modelos na discussão sobre a paragênese observada em Pirocaua. Para tanto, considerou-se

a) os produtos de solubilidade, em meio ácido, para a gibbsita, a caulinita, a crandallita, a wavellita, a augelita e a variscita (vide anexo A/10.);

b) concentração média de Ca^{2+} em águas subterrâneas como sendo da ordem de $10^{-3} M$; Nriagu (1976);

c) variando de 10^{-2} a $10^{-6} M$ a concentração de H_4SiO_4 e 10^{-4} a $10^{-7} M$ a concentração de H_3PO_4 ;

As figuras 33 e 34 representam diagramas de estabilidade a partir da relação entre $\log [Ca^{2+}] / [H^+]^2$ em função de

$\log [H_3PO_4]$ para diferentes valores de $\log [H_4SiO_4]$.

Para a concentração do gráfico à figura 33 relacionou-se as expressões dos produtos de solubilidade de crandallita com o da caulinita, e se considerou $\log [H_4SiO_4]$ como sendo -3,8 (Vieillard, Tardy e Nahon, 1979); em consequência, foi possível o estabelecimento da relação

$$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 0,9 - 2\log [H_3PO_4],$$

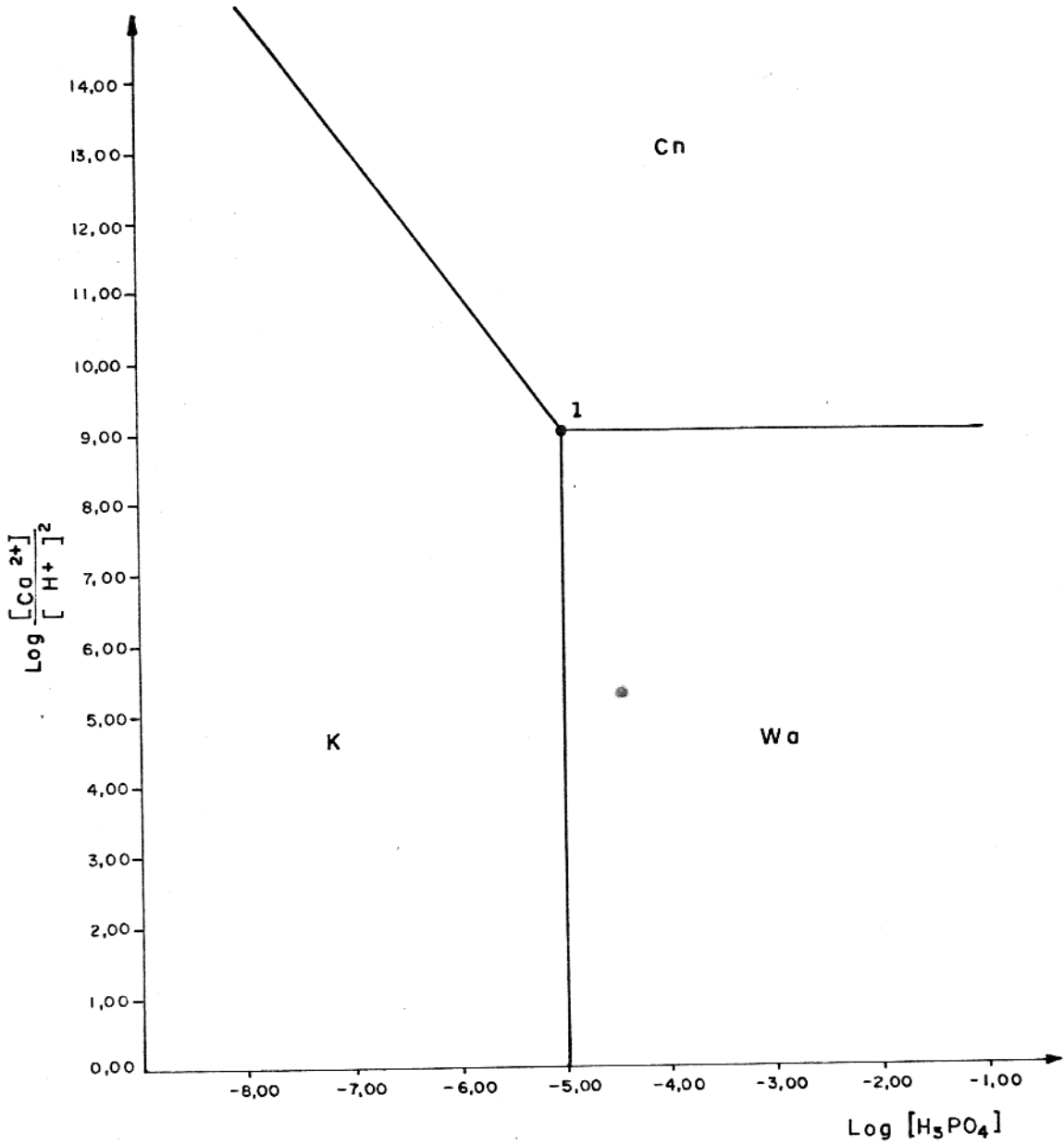
que permitiu o levantamento gráfico do segmento de reta onde os valores de $\log [H_3PO_4]$ variam de -5 a -7. Procedimento idêntico estabeleceu-se entre a caulinita e a wavellita, resultando um valor constante de 4,95 para $\log [H_3PO_4]$. Finalmente, relacionando-se os produtos de solubilidade entre crandallita e wavellita, foi possível observar uma relação constante.

$$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 9$$

No diagrama representado pela figura 34 relacionou-se expressões dos produtos de solubilidade da crandallita com a caulinita e gibbsita e tomou-se o valor numérico de -4,42 para $\log [H_4SiO_4]$ (Vieillard, Tardy e Nahon, 1979); deste modo, obteve-se a relação

$$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 2,76 - 2\log [H_3PO_4],$$

que permitiu o levantamento gráfico do segmento de reta, onde os valores de $\log [H_3PO_4]$ variam de -6 a -8. De forma semelhante, as relações entre a caulinita e a augelita, a augelita e a variscita e entre esta e a wavellita levaram a resultados constantes para $\log [H_3PO_4]$, porém diferentes para cada uma das três relações mencionadas, segundo os valores de -6, -5,13 e -4,94, respectivamente. As expressões entre a crandallita e a augelita levam à relação



LEGENDA

Cn - CRANDALLITA
 Wa - WAVELLITA
 K - CAULINITA
 $[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 10^{-3,8} \text{ M}$

Fig. 33 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE. SISTEMA $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-PO}_4\text{-H}_2\text{O}$
(modificado de Vieillard et alii, 1979)

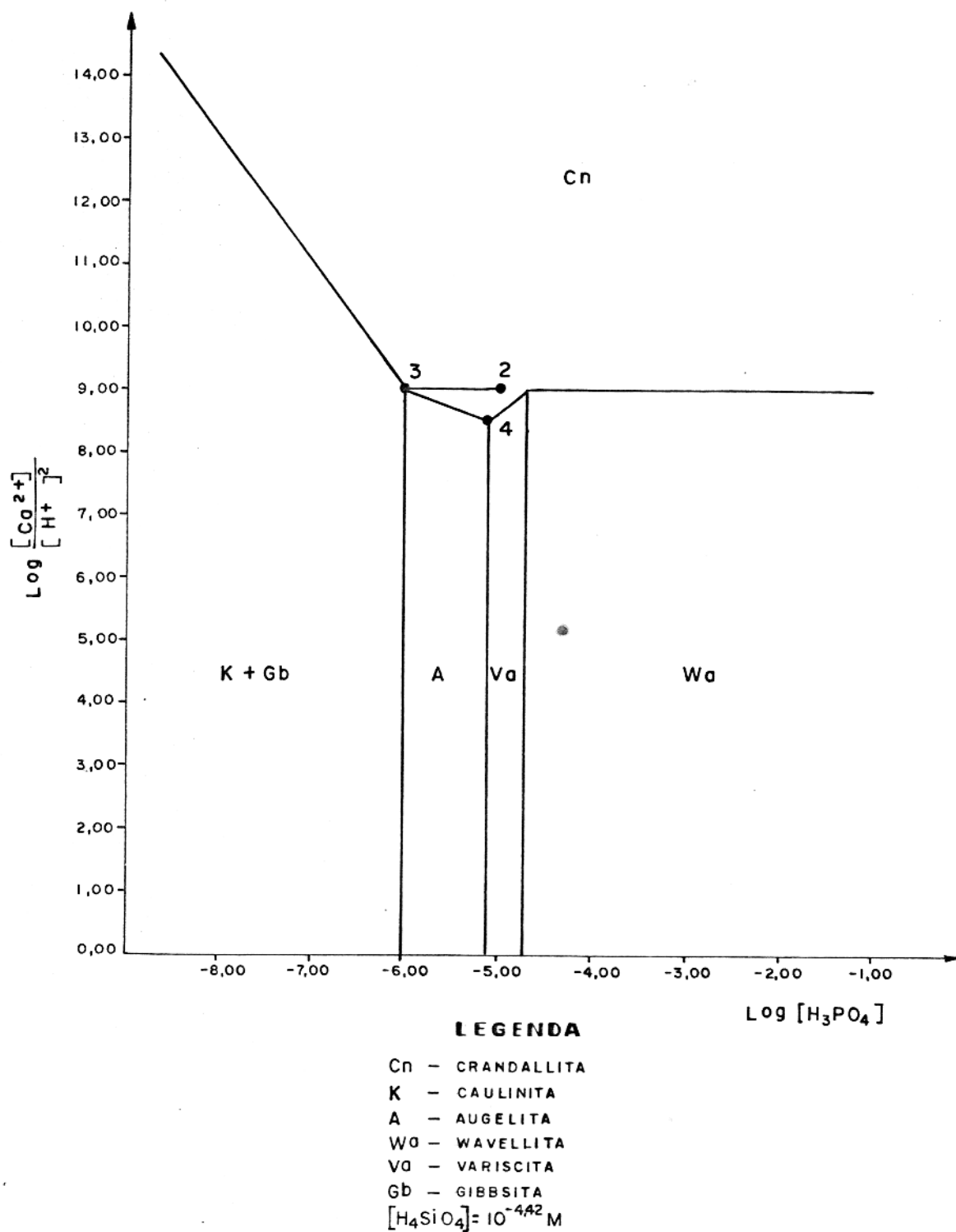


Fig. 34 - DIAGRAMA DE ESTABILIDADE. SISTEMA $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PO}_4-\text{H}_2\text{O}$ (modificado de vieillard et alii, 1979).

$$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 6,25 - \frac{1}{2} \log [H_3PO_4] ,$$

que permitem o levantamento gráfico do segmento de reta onde os valores de $\log [H_3PO_4]$ variam de -5,13 a -6,0. As expressões entre a crandallita e a variscita permitiram o estabelecimento da relação

$$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 13,94 + \log [H_3PO_4] ,$$

permitindo o levantamento gráfico do segmento de reta onde os valores de $\log [H_3PO_4]$ variam de -4,94 e -5,13. Finalmente, as expressões dos produtos de solubilidade entre a crandallita e a wavellita permitem o estabelecimento da relação constante

$$\log \frac{[Ca^{2+}]}{[H^+]^2} = 9$$

Inferências deduzidas a partir da interpretação dos diagramas confirmam as observações já enumeradas em considerações anteriores (vide conclusões preliminares no item 5.3). São algo imediatas as seguintes correlações entre o estudo teórico e as observações inferidas nos estudos precedentes;

1) redução da atividade do ácido silícico, desde as primeiras transformações envolvendo caulinita/gibbsita - crandallita, no topo do horizonte caulínico até as alterações da crandallita em augelita e vice-versa, e de ambas, com a wavellita; tal redução é evidenciada pelo ponto 1, no diagrama à figura 33 (onde a atividade do ácido é da ordem de $10^{-3,8}M$ e os pontos 2, 3 e 4 no diagrama à figura 34 (onde a atividade de ácido diminui para $10^{-4,42}M$;

2) as estabilidades da caulinita e da crandallita, reguladas pelo teor de fosfato presente (formalmente representado nos diagramas por $\log [H_3PO_4]$), são evidenciadas pela variação dos teores de Ca^{2+} e H^+ presentes em soluções; um aumento de íons Ca^{2+} promove um aumento de pH no meio, e elevando-se a concentra

ção de fosfato (diminuição do valor numérico de $-\log [H_3PO_4]$), o equilíbrio se deslocará no sentido da formação da crandallita, porém somente até um certo valor limite de pH (em torno de 6, se considerar $\log Ca^{++} = -3$);

3) o equilíbrio entre a wavellita e a caulinita apresenta estreita dependência com a variação de fosfato presente, assim, com o aumento de fosfato no meio (diminuição do valor numérico de $-\log [H_3PO_4]$), o equilíbrio se deslocará no sentido da formação da wavellita, sob grande variação de intervalo de pH;

4) já o equilíbrio entre a crandallita e a wavellita apenas depende do aumento da concentração de íons Ca^{2+} e do pH.

5) o ponto triplo de equilíbrio entre caulinita, crandallita e wavellita é obtido quando, partindo de baixas concentrações de Ca^{2+} e fosfato (representado formalmente por H_3PO_4), aumenta-se gradativamente até atingir o referido ponto; a partir daí, mesmo sem aumento apreciável de concentração de fosfato, mas com algum incremento de íons Ca^{2+} , pode ocorrer deposição de crandallita; ou, por outro lado, mantendo-se a concentração de Ca^{2+} ligeiramente acima do ponto triplo, e sob aumento de $[H_3PO_4]$ também se deposita crandallita; há pois, necessidade de certas condições limites para deposição desse fosfato duplo.

6) como em Pirocaua a crandallita predomina fortemente sobre a wavellita, é de se esperar que, examinando-se os diagramas as alterações envolvendo caulinita, crandallita e wavellita tenham-se processado em pH algo acima de 6, sob atividade de fosfato (representada formalmente por $[H_3PO_4]$) acima de $10^{-5}M$.

Além disso, examinando-se o gráfico à figura 34 é possível acrescentar, resumidamente:

1) formação de augelita e variscita antes da deposição da wavellita, sob aumento da concentração de fosfato em grande intervalo de pH; neste caso, são possíveis, ainda, equilíbrios entre caulinita/gibbsita-augelita, augelita-variscita, variscita-wavellita, augelita-crandallita e variscita-crandallita;

2) como em Pirocaua predominam, consideravelmente, augelita e crandallita sobre as demais espécies, é de se esperar

que a augelita resulte, principalmente, da alteração da crandallita, pois com o aumento da laterização houve consequente elevação de acidez do meio, extremamente favorecido pela lixiviação, com aproximadamente a mesma concentração inicial em P_2O_5 .

A ocorrência de wardita, $(Na, Ca)Al_3(PO_4)_2(OH)_4 \cdot 2H_2O$, no perfil em Pirocaua, pode ser explicada a partir das considerações sobre a formação da crandallita, levando-se em conta que a presença de íons Na^+ no ambiente promoveram sua deposição, em lugar da talvez esperada millisita-Ca, a exemplo do que ocorreu em Bone Valley (Altschuler et alii, 1956) e no Senegal (Flicoteaux, Nahon e Paquet, 1977, entre outros). Deve-se esperar que, no caso de Pirocaua, tal deposição tenha sido algo accidental, a julgar apenas pelo fato de que, provavelmente, para a formação da wardita seja necessária um meio dotado de pH algo mais elevado do que o da formação da crandallita; aliás, nos depósitos do Senegal é a millisita, $(Na,K)CaAl_6(PO_4)_4(OH)_5 \cdot 3H_2O$, que origina a crandallita (Flicoteaux, Nahon e Paquet, 1977, entre outros). Poder-se-ia esperar que, no caso de Pirocaua, a wardita se tenha formado antes da crandallita, em condições favoráveis de pH, e que, por lixiviação, tenha originado a crandallita; o fato, porém, é que a wardita não aparece em condições satisfatórias a não ser no poço 5, onde ocorre algo concentrada.

Também se deve esperar que a gibbsita tenha sido o principal componente das soluções em equilíbrio, que resultam na deposição dos fosfatos naturais. O estudo dos diagramas apresentados também o permitem, pois a conversão da caulinita em gibbsita é favorecida pela remoção de sílica. Deste modo, a predominância de augelita no perfil em Pirocaua pode ser explicada pela interação entre a gibbsita e soluções de fosfato que, caso, não necessitaria concentrações algo mais elevadas; isto leva a supor que seria desnecessário a existência de concentrações mais elevadas de fósforo na base do horizonte fosfático.

Quanto à ausência de fosfato de Fe, em Pirocaua, poder-se-ia, preliminarmente, considerar que as extraordinárias estabilidades da hematita e da goehita, mesmo em meio ácido, não permitiram o estabelecimento de equilíbrio químicos ambientais propícios à posterior deposição de dufrenita, mitridatita ou berauni

ta, como ocorrem em Trauíra ou Jandiá (vide item 2.2. Levando em consideração que o equilíbrio químico conduz à formação da espécie estáveis, pois pelo princípio de Le Chatelier, um equilíbrio reage a qualquer perturbação, tendendo a desfazer os efeitos dessa perturbação; todos os equilíbrios aqui considerados levaram ao deslocamento no sentido de formação de espécies insolúveis, tornando os sistemas irreversíveis. Porisso, as considerações apresentadas revelam que os fosfatos naturais aqui descritos constituem produtos finais de intemperismo laterítico de rochas que, necessariamente, não apresentariam elevadas concentrações em fósforo.

5.6.2 O Desenvolvimento do Caráter Ácido no Perfil Estudado

Nas breves considerações sobre o trabalho da pesquisa bibliográfica, resumidas no item 2.1.2, destacou-se que nos perfis de Bone Valley e do Senegal há nítida configuração de uma sequência de alteração de minerais, desde a base do perfis até o topo, envolvendo, principalmente,

a) para os fosfatos,

fosfato de Ca (uma fluoroapatita carbonatada) → fosfato de Ca e Al (millisita-Ca, crandallita) → fosfato de Al (wavelita, principalmente);

b) para os silicatos,

montmorillonita, illita → caulinita → sílica;

c) para outras espécies importantes, presentes no perfil,

caulinita → gibbsita

montmorillonita, illita → goethita → hematita,

bem como

d) outras transformações inferidas e/ou observadas

fosfato de Ca + hidróxidos de Al,

fosfato de Ca e Al + hidróxidos de Al,

fosfato de Ca + silicato de Al (caulinita),

originando os fosfatos já mencionados, em condições ambientais fa
voráveis (água, temperatura, textura do material sólido, superfí
cie de contacto, fatores termodinâmicos, etc ...), onde se enfat
izou que o caráter ácido aumenta da base ao topo do perfil, na se
quência natural de alteração dos minerais supracitados, na ordem
apresentada, para cada grupo considerado.

No trabalho experimental aqui desenvolvido, pro
curou-se averiguar confirmação de tais observações, fazendo-se reu
nir, além dos aspectos geológicos-geográficos e litológicos, dados
químicos e mineralógicos de amostras sólidas coletadas em quatro
poços verticais, medidas físico-químicas e análise química de amos
tras de águas coletadas em poços que sofrem considerável variação
de nível hidrostático entre o período chuvoso e o período seco, bem
como medidas físico-químicas de soluções aquosas de amostras sóli
das coletadas a diferentes profundidades. Os resultados desse tra
balho se apresentam discutidos e resumidos nos capítulos 4 e 5.1/5 des
tacando-se as conclusões mais imediatas.

Considerando o trabalho executado, e com base na
discussão precedente sobre o equilíbrio químico, é possível indi
car algumas observações, a título de complementação necessária:

1) quando se considera que águas subterrâneas em
geral, associadas a diferentes tipos de rochas, inclusive xistos,
folhelhos, etc ..., apresentam pH acima de 6 (White et alii, 1963;
Hem, 1970, entre outros) e se compara com as medidas de pH realiza
das em amostras de águas coletadas em lençóis aquíferos existentes
no perfil de alteração em Pirocaua, cujos valores variam de 4,6
a 4,8, evidencia-se o aumento do caráter ácido no desenvolvimento
geoquímico do perfil, (medidas das águas atuais) também as soluções
aquosas de amostras sólidas apresentaram índices de pH variando de
5,25 a 3,70, comprovando a natureza ácida das espécies predominan
tes no perfil de alteração:

2) o caráter ácido das espécies minerais, presen
tes de modo predominante no perfil de alteração, podem ser, assim,
formalmente, indicados, em solução aquosa neutra (Helgeson, 1969;
Nriagu, 1976):

espécie	equilíbrio de solubilidade	log K _{eq}
caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4s} + 3\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons 2\text{AlO}_2^-_{aq} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4_{aq} + 2\text{H}^+_{aq}$	-19,3
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4s} + 7\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_4^-_{aq} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4_{aq} + 2\text{H}^+_{aq}$	-40,2
silica amorfa	$\text{H}_4\text{SiO}_{4s} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_{4aq}$	-2,85
Al^{3+}	$\text{Al}^{3+}_{aq} + 2\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_2^+_{aq} + 2\text{H}^+_{aq}$	-4,9
	$\text{Al}^{3+}_{aq} + 4\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-_{aq} + 4\text{H}^+_{aq}$	-23,9
gibbsita(crist.)	$\text{Al}(\text{OH})_{3s} + \text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-_{aq} + \text{H}^+_{aq}$	-16,0
Fe^{3+}	$\text{Fe}^{3+}_{aq} + \text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_{3s} + 3\text{H}^+_{aq}$	-4,465
goethita	$\text{FeOOH}_s + \text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}_{aq} + 3\text{OH}^-_{aq}$	-42,3
hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_{3s} + 3\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+}_{aq} + 6\text{OH}^-_{aq}$	-85,4
crandallita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}_s + 6\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{aq} + 3\text{Al}(\text{OH})_4^-_{aq} + 2\text{HPO}_4^{2-}_{aq} + 5\text{H}^+_{aq}$	-72,3
augelita	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_{3s} + 5\text{H}_2\text{O}_l \rightleftharpoons 2\text{Al}(\text{OH})_4^-_{aq} + \text{HPO}_4^{2-}_{aq} + 4\text{H}^+_{aq}$	-49,9

embora o quadro apresentado não seja completo, demonstra, no entanto, as tendências relativas ao aumento de acidez, mediante simples observação do valor numérico de log K_{eq}; mais uma vez confirma-se aqui que as contribuições de Fe^{3+}_{aq} e Al^{3+}_{aq} são as mais efetivas nessa etapa de dissolução das espécies;

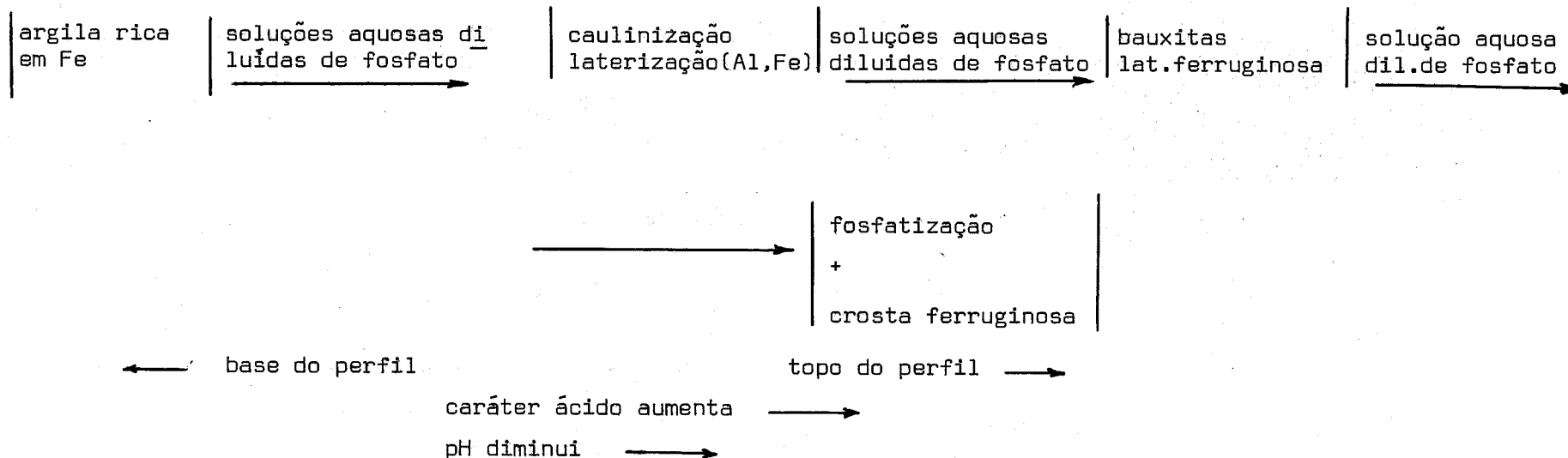
3) como, porém, o meio aquoso ambiente não é, absolutamente, neutro, mas algo ácido, há que considerar as solubilidade das espécies em meio ácido (Helgeson, 1969; Nahon, 1976; Vieillard, 1978, entre outros):

espécies	equilíbrio de solubilidade	$\log K_{eq}$
caulinita	$Si_2Al_2O_5(OH)_4_s + 6H^+_{aq} \rightleftharpoons 2Al^{3+}_{aq} + 2H_4SiO_4_{aq} + H_2O_l$	7,63
gibbsita	$Al(OH)_3_s + 3H^+_{aq} \rightleftharpoons Al^{3+}_{aq} + 3H_2O_l$	7,96
goethita	$FeOOH_s + 3H^+_{aq} \rightleftharpoons Fe^{3+}_{aq} + 2H_2O_l$	-0,59
hematita	$Fe_2O_3_s + 6H^+_{aq} \rightleftharpoons 2Fe^{3+}_{aq} + 3H_2O_l$	-1,89
crandallita	$CaAl_3(PO_4)_2(OH)_5 \cdot H_2O_s + 11H^+_{aq} \rightleftharpoons Ca^{2+}_{aq} + 3Al^{3+}_{aq} + 2H_3PO_4_{aq} + 6H_2O_l$	21,95
augelita	$Al_2PO_4(OH)_3_s + 6H^+_{aq} \rightleftharpoons 2Al^{3+}_{aq} + H_3PO_4_{aq} + 3H_2O_l$	10,47
variscita	$AlPO_4 \cdot 2H_2O_s + 3H^+_{aq} \rightleftharpoons Al^{3+}_{aq} + H_3PO_4_{aq} + 2H_2O_l$	2,67
wavellita	$Al_3(PO_4)_2(OH)_3(H_2O)_4 \cdot H_2O_s + 9H^+ \rightleftharpoons 3Al^{3+}_{aq} + 2H_3PO_4_{aq} + 8H_2O_l$	12,95

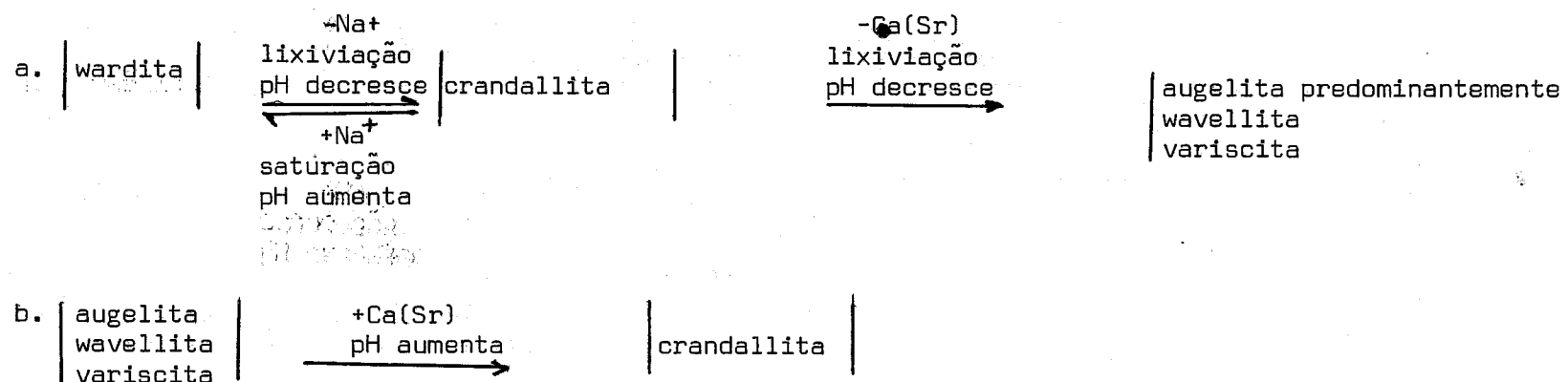
neste caso, já é possível visualizar as contribuições de acidez formal dos fosfatos (H_3PO_4 livre somente se encontra em pH muito baixo), além das já mencionadas participações de Al^{3+}_{aq} e Fe^{3+}_{aq} ;

4) avaliando os itens (2) e (3) é possível, ainda, concluir que (a) a acidez do meio influencia sensivelmente nas estabilidades dos minerais, criando condições de estabelecimentos de novos equilíbrios; (b) o deslocamento do equilíbrio caulinita - gibbsita no sentido de formação desta última será favorecido pela remoção de H_4SiO_4 do ambiente e, pelo princípio de Le Chatelier, o sistema reage na busca de novo equilíbrio, aumentando assim, a concentração de gibbsita no depósito; (c) a partir da gibbsita formada, a acidez do meio favorecerá a deposição de espécies insolúveis, tais como crandallita, augelita, pois seus produtos de solubilidade adequados a precipitação nessas condições; (d) as baixas concentrações de SiO_2 nos horizontes fosfático e crosta ferrugino

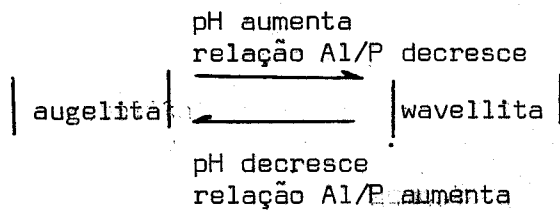
(1) Segundo a litologia



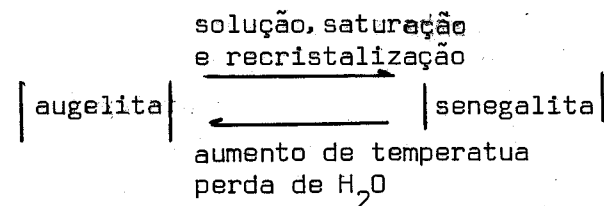
(2) Segundo as paragéneses mais prováveis entre os fosfatos



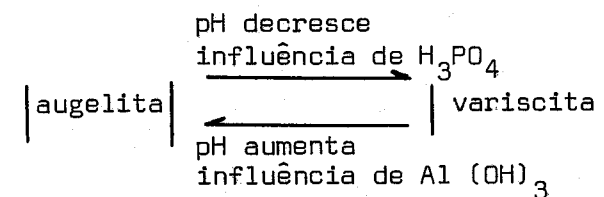
c.



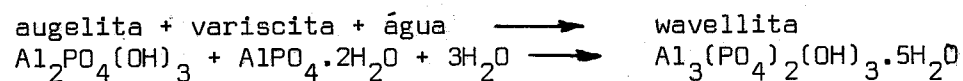
d.



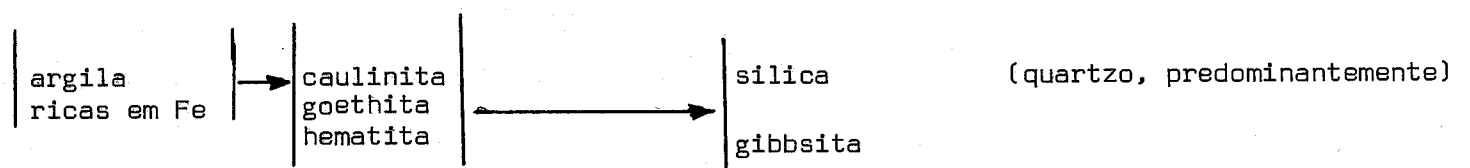
e.



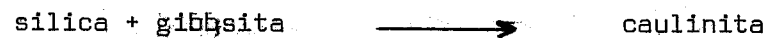
f.



(3) Alterações a partir de silicatos essenciais



(4) Alterações oriundas de reação entre silicatos e hidróxidos neoformados



(5) Reações entre minerais neoformados e fosfatos

- a. caulinita e/ou gibbsita + soluções contendo $\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{fosfato}$ $\longrightarrow$ wardita

- b. caulinita e/ou gibbsita + soluções contendo Ca^{2+} , Sr^{2+} + fosfato $\longrightarrow$ crandallita

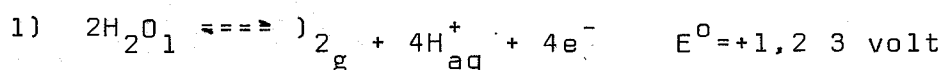
- c. calunita + soluções contendo fosfato → augelita predominantemente
e/ou gibbsita → wavellita
variscita
senegalita

É algo fastidioso reunir todas as correlações possíveis num sistema tão complexo. É evidente que algumas transformações propostas devem ser etapas predominantes na formação dos fatos naturais aqui descritos. Em todo caso, a evolução do caráter ácido apresenta-se compatível com os dados físico-químicos aqui avaliados.

5.6.3 Equilíbrios de Oxi-redução Predominantes em Pirocaua

Breves estudos envolvendo a aplicação de diagramas Eh-pH a partir de soluções aquosas de amostras sólidas, coletadas a diferentes profundidades nos quatro poços estudados, bem como através de medidas em águas naturais circulantes no perfil de alteração, foram desenvolvidos e resumidos nos itens 5.4.4 e 5.5, respectivamente.

Caracterizou-se, de imediato, que (a) a influência da matéria orgânica foi considerada desprezível e, por outro lado, (b) notáveis foram as influências do oxigênio atmosférico e da acidez do meio no valor numérico de Eh, evidenciando um ambiente oxidante, ácido. Isto se comprova, teoricamente, através da breve demonstração de que



aplicando a equação de Nernst, vem

$$2) \quad E_{\text{h}} = E^0 + \frac{0,059}{4} \log p\text{O}_2 (\text{H}^+)^4;$$

e fazendo-se as substituições de praxe, resulta

$$3) \quad E_{\text{h}} = 1,23 + \frac{0,059}{4} \log p\text{O}_2 - 0,059\text{pH}$$

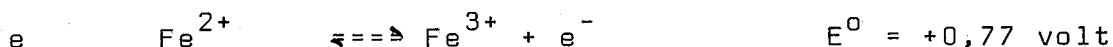
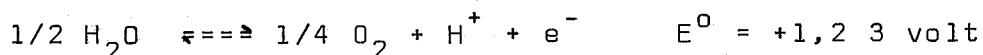
Embora não se possa esperar valores tão elevados para Eh na natureza (Baas Becking et alii, 1960; Garrels e Christ, 1965; Krauskopf, 1967), essa relação teórica comprova, todavia, a assertiva de que a aeração e a acidez influenciaram diretamente nos valores

numéricos de Eh.

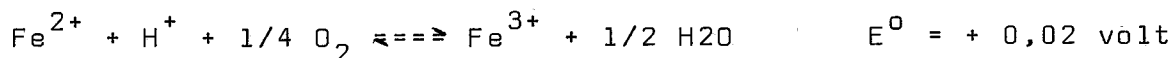
Como a influência da matéria orgânica foi considerada desprezível bem como o ambiente recebendo águas meteóricas carregadas de oxigênio, que atravessam com relativa facilidade o perfil de alteração, já poroso, tornou-se possível o deslocamento do equilíbrio de oxi-redução.



no sentido da formação de Fe^{3+} , segundo um processo espontâneo, plenamente favorecido pela acidez do meio. Tais evidências podem ser justificadas, teoricamente, a partir da combinação das semi-equações formais



Para sistemas minerais, Baas Becking et alii (1960) e Garrels e Christ (1965) consideram a constante + 1,23 numericamente muito elevada, sendo apresentado por Garrels e Christ (1965, pág. 137) o valor de + 0,70 como sendo algo mais realista. Nas águas naturais coletadas em Pirocaua avaliou-se que o valor numérico médio para a referida constante, obtida a partir das leituras de Eh e pH nos diferentes poços examinados, resultou em + 0,75 (vide item 5.5). Isto permite concluir que, pela combinação das semi-equações formais acima apresentadas, e deduzindo-se o valor numérico de E^0 para a equação resultante segundo



obtém-se um valor numérico para E^0 , embora relativamente baixo, porém perfeitamente compatível com as condições naturais observadas (processo espontâneo).

Ratifica-se, aqui, que tais assertivas estão de acordo com as observações experimentais, pois não se detectou Fe^{2+} nas águas coletadas nem nas amostras sólidas recolhidas nos perfis

de alteração. Comprova-se, teoricamente, tais fatos fazendo-se as devidas substituições na equação de Nernst

$$E_h = E^0 + 0,059 \left[\log [Fe^{3+}] - \log [Fe^{2+}] + pH - 1/4 \log pO_2 \right]$$

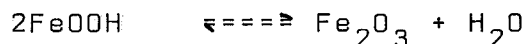
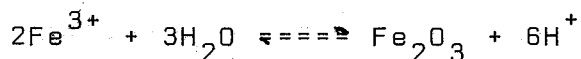
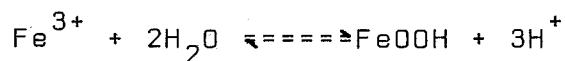
dos valores numéricos médios de Eh e pH para as águas coletadas, e considerando-se, aproximadamente, 0,2 atm a pressão parcial de oxigênio em águas em contacto com a atmosfera (Garrels e Christ, 1965; Krauskopf, 1967):

$$0,47 = 0,02 + 0,059 \left[\log [Fe^{3+}] - \log [Fe^{2+}] + 4,7 - 1/4 (\log 2 \times 10^{-1}) \right]$$

Destacando a relação $\log [Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$, obtém $10^{2,75}$ para o quociente $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$, ou seja, a concentração efetiva de Fe^{3+} é da ordem de, aproximadamente, mil vezes a atividade de Fe^{2+} . Como a concentração média de Fe^{3+} , determinada nessas águas coletadas, se encontra em torno de 0,13 ppm, resultará que a concentração efetiva de Fe^{2+} será da ordem de 0,00013 ppm, teor esse difícil de ser detectado em ensaios colorimétricos de rotina.

Tais considerações, embora sejam absolutamente razoáveis, representam, todavia, certa aproximação do real, face aos variados parâmetros físico-químicos a serem considerados.

Acrescenta-se, ainda, que a irreversibilidade do sistema $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ resulta assegurada pela precipitação das espécies de Fe, que originaram os depósitos de goethita e hematita:



Associações disseminadas de leitos de fosforitos com folhelhos negros, glauconita, bem como concentrações fora do normal de carbonatos e sulfetos de Fe conduziram à sugestão de que Eh constitui uma variável crítica na precipitação de fosforitos (Pettijohn, 1957; Berge, 1972). Considerando, porém, que nos de

pósitos de Pirocaua não se formaram fosfatos contendo Fe de modo algo apreciável (talvêz, apenas, ocasionais substituições isomorfas sem importância maior), é de se esperar que Eh não tenha influência diretamente na precipitação dos fosfatos naturais aqui em estudo, pois, como demonstram as reações geoquímicas que envolvem a precipitação de fosfatos de Ca e Al e fosfatos de Al (dados apresentados no item 5.6.2), tais paragênese são, essencialmente, independentes de Eh. O papel de Eh deve ser, por conseguinte, indireto, e apenas avaliados pelo ciclo do Fe; assim, a decomposição de argilominerais ricos em Fe, em ambientes redutor (baixos valores de Eh) promove a mobilidade do Fe que, migrando para horizontes mais superficiais, oxidantes (elevados valores de Eh), torna-se imóvel, e precipita segundo a formação de oxi-hidróxidos, inibindo associações entre Fe e P); todavia, a associação íntima dos ciclos geoquímicos de Fe e P em ambientes sedimentares tem sido largamente reconhecidos (vide, por exemplo, Pettijohn, 1957; Nriagu, 1972). Acrescente-se, ainda, que nos depósitos de Trauira e Jandiá, por exemplo, ocorre formação de fosfato duplos de Ca e Fe juntamente com fosfatos de Ca e Al e fosfato de Al (vide item 2.2)

5.6.4 Intemperismo Laterítico de Silicatos Essenciais em Pirocaua

Da interpretação de difratogramas e do exame e interpretação das lâminas de minerais transparentes, combinados com os resultados de análise química em alguns casos, foi possível a identificação de minerais formadores de rochas metamórficas, a saber:

(1) essenciais

- a. quartzo
- b. feldspatos
- c. sericita
- d. anfibólios (hornblenda)
- e. clorita ?

(2) acessórios

- a. granada
- b. estauroлита
- c. epidoto
- d. turmalina(dravita)
- e. zircão
- f. monazita
- g. rutilo

Por outro lado, são minerais secundários;

- 1) a caulinita
- 2) a gibbsita
- 3) a goethita
- 4) a hematita
- 5) a anatásio
- 6) o quartzo

No item 5.3.3 descreveu-se a ocorrência e as características microscópicas observadas para cada espécie, e procurou-se correlacionar a ocorrência de tais minerais com a origem metamórfica para a rocha do embasamento de Pirocaua. Neste item, procurou-se correlacionar tais minerais entre si, destacar os tipos de reações provavelmente envolvidas no complexo do intemperismo, e justificar, o quanto possível, algumas razões já enumeradas.

A identificação do quartzo como mineral essencial ou de fase residual do intemperismo não é simples, quando o ambiente se apresenta bastante alterado e complexo. Como produto residual, o quartzo se forma a partir da liberação da sílica, na decomposição de silicatos primários. A cristalinidade do mineral pode ser algum indicativo de sua origem quando as condições de observação são valorizadas por algum instrumental (microscopia eletrônica, por exemplo).

O feldspato presente na rocha - mãe em Pirocaua, tanto contém K como contém Na e Ca. A lixiviação intensa sofrida pelo ambiente em Pirocaua não permitiu a identificação precisa das diferentes espécies de feldspato, em ínfimas quantidades no perfil alterado. Ainda assim, é possível detectar quantidades mínimas de feldspatos em geral através de algum refinamento nas técnicas de identificação na difratometria de raios-X pelo método do pó (eliminação de amorfos, decomposição parcial de fosfatos, etc ...). Os produtos de alteração mais comuns dos feldspatos são a caulinita, a illita, a halloisita (Loughnan, 1969).

Alguns difratogramas registram ocorrências de micas em quantidades mínimas. A sericita foi identificada a partir do estudo de identificação de minerais mediante montagem em lâminas. Deve-se esperar que a sericita tenha sofrido intemperismo pronunciado, considerando-se seus baixos teores no perfil de alteração.

ção.

Outro filossilicato importante, a clorita, provavelmente está presente, porém, muito alterada, dispersa e em quantidades mínimas. Considerando o conjunto de minerais identificados, é de se esperar que o complexo filito-micaxisto, que constitui o embasamento em Pirocaua, seja rica em clorita, pois seriam principalmente a sericita-filito e a clorita-xisto talvez as unidades litomineralógicas tidas como fontes principais de Fe, que permitiram a sua concentração posterior no processo laterítico. Tais considerações estão de acordo com observações sobre ocorrência de clorita em Trauíra e Itacupim (da Costa e ~~Costa~~ ^{Costa} ~~Alf~~ ^{Alf}, 1980b). Também nos depósitos de Santa Luzia, Oliveira (1977) descreveu associações de fosfato com sericita-filito, clorita, quartzo, etc ...

A hornblenda é, algumas vezes, mineral acidental em xistos. Como se trata de espécie moderadamente estável (Perelman, 1967), deve-se esperar que seu teor na rocha - mãe seja o comum em rochas metamórficas foliadas, do tipo filito e xisto, a julgar pelo elevado intemperismo no ambiente e pelo teor do mineral do perfil de alteração.

Como os minerais acessórios, formadores de rocha, são, em geral, de estabilidade elevada frente ao intemperismo, é de se esperar que na rocha - mãe em Pirocaua tenham predominado a granada, a estauroлита, o epidoto o zircão, a monazita e, notadamente, a dravita (variedade de turmalina). Quantitativamente, porém, apenas a dravita apresentou-se concentrada no perfil de alteração, particularmente no poço 3.

Excetuando o aparecimento de fosfato natural, o quadro mineralógico em Pirocaua revela claramente tratar-se de intemperismo laterítico típico e, portanto, sujeito ao aparecimento de mistura de minerais secundários como argilominerais e óxidos, oxi-hidróxidos a hidroxidos residuais de Si, Fe, Al, Ti. Conforme já se explicitou anteriormente (item 5.3), em Pirocaua predominam dentre estes a caulinita, a hematita, a goethita, a gibbsita, o anatásio.

Um horizonte de caulinita aparece bem definido no perfil de alteração, na chapada de Pirocaua. Observações em mi

croscópio óptico revelam caulinita de cristalinidade algo variáveis, às vezes acompanhada de grãos de quartzo, revelando a possibilidade da caulinita apresentar-se como fase residual de silicatos mais complexo (sericita?, clorita?) ou depositada por neoformação a partir da recombinação de soluções algo concentradas de sílica coloidal e hidróxido de Al amorfo (Millot, 1964; Valetton, 1972). Talvez observações em microscópio eletrônico pudessem contribuir à elucidação da origem predominante de caulinita no perfil de alteração. De qualquer modo, está parecendo que em Pirocaua a caulinita apresenta duas origens; deposição diretamente no horizonte característico por alteração direta de silicatos mais complexos ou após migração, mediante precipitação em espaços vazios entre os fosfatos, sob forma de revestimento.

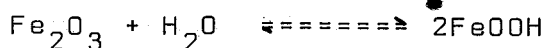
A caulinita, como fase residual da decomposição da clorita é bem provável (p.ex., Millot, 1964), pois as cloritas de origem sedimentar parecem conter apreciáveis quantidades de Fe, são finamente divididas, e apresentam estruturas deficientes em balanceamento de cargas (Loughnan, 1969).

Enquanto que em Lam-Lam (Thiès) a cristalização dos óxidos de Si levou à formação de sílex, quartzo e calcedônia (Flicoteaux, Nahon e Paquet, 1977; entre outros), em Pirocaua apenas detectou-se a presença de quartzo, que parece revelar não só uma origem de mineral essencial como de fase residual de alteração geoquímica, a julgar pelas características dos diminutos cristais de quartzo; em geral grãos mais ou menos arredondados e, raramente, algum microcristal algo bem formado.

Os hidróxidos de Al que em geral, predominam nas bauxitas são a gibbsita e a boehmita (Valetton, 1972). Em Pirocaua, as características ambientais (litologia, morfologia do perfil, notadamente) e inferências mineralógicas e químicas (presença do mineral ao lado de fosfato, da caulinita, liberação de Al em solução aquosa), parecem evidenciar a pré-existência de bauxita. A gibbsita se forma diretamente a partir de caulinita, mediante hidrólise ácida (p.ex., Millot, 1964). Também a gibbsita pode recombina-se com sílica dissolvida em solução aquosa, e reconstituir a caulinita (p.ex., Millot, 1964). Uma alteração de fosfato originando a gibbsita parece, em Pirocaua, pouco predominante, mas faltam ele

mentos para um julgamento mais decisivo. Porém, ao contrário, a gênese de fosfato, no perfil de alteração, parece ter sofrido influência definitiva de gibbsita como matéria-prima sobre a qual as soluções de P, Ca (Sr), Na interagiram quimicamente.

As combinações binárias e ternárias residuais de Fe, O e H, presentes em Pirocaua, são o oxi-hidróxido goethita e o óxido anidro hematita. Segundo a físico-química do meio ambiente, deveria a goethita estar mais associada à presença de água ambiental; porém devido às extraordinárias estabilidades desses minerais, há desenvolvimento de ambos em todo do perfil de alteração exceto no horizonte caulínico, caracterizado por água ambiental subterrânea, e em certa altura do horizonte fosfático, mais rico em P_2O_5 , que há certa predominância em goethita sobre a hematita. Embora a estabilidade da hematita seja algo mais pronunciada (vide item 5.6.2) a interconversão entre ambas é bem conhecida (Garrels e Christ, 1965; Krauskopf, 1967).



Considerando que os minerais de óxidos e hidróxidos de Fe são particularmente sensíveis às variações de Eh no ambiente, que são notavelmente influenciados pela ocorrência de flutuações sazonais mais ou menos apreciáveis no nível hidrostático dos lençóis aquíferos acaso existentes, deve-se esperar que em Pirocaua tais condições ambientais foram seguidas à risca.

Comparados aos óxidos e hidróxidos de Fe, as espécies correspondentes aos minerais de Ti no ambiente laterítico são quantitativamente, menos apreciáveis (Loughnan, 1969; Valetton, 1972). Não foi diferente a situação em Pirocaua, pois os teores de anatásio e rutilo, embora algo pronunciados são, relativamente, baixos em comparação aos teores de hematita e goethita no perfil de alteração. A presença de rutilo, segundo grãos com alguma cristalinidade, parece estar mais associada à rocha - mãe, enquanto que o anatásio provavelmente se encontra relacionado à neoformação (Loughnan, 1969; Valetton, 1972).

Baseando-se em sugestões, observações e inferên

cias coletadas na literatura (Millot, 1964; Loughnan, 1969; Valeton, 1972) procurou-se, brevemente, distinguir algumas etapas de processos de alteração geoquímica mais complexos, envolvendo o intemperismo de minerais primários formadores de rochas, relacionando, apenas, as mais prováveis situações ocorridas em Pirocaua:

feldspatos $\longrightarrow$ caulinita, gibbsita

hornblenda $\longrightarrow$ caulinita, sílica, gibbsita

goethita, hematita

anatásio

muscovita (sericita) $\longrightarrow$ montmorillonita? $\longrightarrow$ caulinita, sílica

clorita $\longrightarrow$ caulinita, sílica

goethita, hematita

anatásio

Sugere-se, aqui, também a degradação da clorita como transformação natural ocorrente em Pirocaua, com base nas considerações já emitidas sobre a liberação de Fe, pois são as cloritas minerais filitosos típicos, ricos em Fe. Energeticamente, a transformação da clorita (mineral de 3 camadas) em caulinita (mineral de 2 camadas) é extremamente favorável (aumento de entropia).

Também com base nos trabalhos de Millot (1964), Loughnan (1969) e Valeton (1972), aqui tomados como exemplos, que reúnem considerações sobre a neoformação de minerais no perfil de alteração, sugere-se como alternativas prováveis em Pirocaua:

sílica + gibbsita $\longrightarrow$ caulinita

sílica hidratada + hidróxido de Al amorfo $\longrightarrow$ caulinita

soluções coloidais de hidróxido de Ti $\longrightarrow$ anatásio

A falta de dados sobre a mineralogia relativa ao perfil completo (da rocha - mãe à crosta ferruginosa) não permite realizar exame mais minucioso sobre os prováveis mecanismos de alterações dos minerais de silicato, no curso do intemperismo em Pirocaua.

A evolução geoquímica dos silicatos em Pirocaua

foi regulada, sobretudo, pelas condições físico-químicas do meio (pH, Eh) e, evidentemente, por fatores geológicos-ambientais (natureza e permeabilidade da rocha, existência de águas subterrâneas, drenagem pronunciada, etc ...). Tais evidências foram discutidas nos diferentes itens, em que se enfatizou que os argilominerais e as micas, ricas em Fe, sofreram decomposição segundo um intemperismo laterítico típico.

O intemperismo laterítico ocorrido em Pirocaua parece envolver dois grandes tipos de reações; a primeira seria adsorção de íons de fósforo pela argila; a segunda, mais lenta e mais contínua, seria um ataque químico do reticulado argiloso com consequente precipitação de fosfatos de Ca e Al e fosfato de Al. Entretanto, a adsorção de íons de fósforo é um mecanismo discutido; a substituição isomorfa de tetraedro SiO_4 pelo tetraedro PO_4 , anunciada por Low e Black (1950) parece rejeitada após as experiências de Bauwin e Tyner (1954) - in Kittrick e Jackson, 1956; admite-se que a adsorção se faz ao nível das hidróxilas (Kittrick e Jackson, 1956) ou ao nível dos átomos de Al (Wey, 1956). Também o ataque ao reticulado argiloso é, ainda, mal compreendido; talvez se trate de difusões de íons de fósforo no interior do reticulado (Hasegan et alii, 1951) do que mediante liberação de íons Al^{3+} em solução.

5.7 Geoquímica dos Elementos Maiores, Menores e Traços

5.7.1 Correlações Geoquímicas

A geoquímica dos elementos maiores, menores e traços merecem algumas considerações importantes nos itens 5.4.1, 5.4.2 e 5.4.3, onde se associou a mineralogia com os resultados de análise química, sendo possível distinguir que os elementos maiores estavam vinculados aos minerais predominantes no perfil, bem como os elementos menores e traços estariam relacionados à formação de bauxitas e lateritas ferruginosas e, provavelmente, aos resistos presentes no perfil de alteração.

Neste item, descreve-se o trabalho relativo ao es

tudo sobre correlações geoquímicas com base na estatística computacional. Selecionou-se, após exames preliminares, qual o modelo de distribuição que mais se compatibilizava com as evidências inquestionáveis; optou-se, assim, por uma distribuição normal, na determinação dos coeficientes de correlação linear. Por outro lado, verificou-se que os poços não apresentam comportamento idêntico entre si, prejudicando, deste modo, uma análise em conjunto, onde aparecem resultados aparentemente incompatíveis.

Para uma análise mais efetiva será necessário comparar os gráficos da matriz da correlação (figura nos anexos A/ 5 - 18), da variação da composição química e da composição mineralógica. As principais correlações, facilmente observáveis, dizem respeito sobretudo.

- a) à existência de fosfato de Al, Ca e Sr;
- b) aos elementos maiores e menores associados à lixiviação intensa e à formação de lateritas;
- c) aos elementos menores e traços diretamente associados a laterização;
- d) à ocorrência de resistatos, tais como turmalina (dravita), granada, epidoto, hornblenda, sericita residual, estaurolita, etc ...;
- e) ao fato de que não foram detectados minerais de certos elementos, tais como Cr, V e Mn;
- f) à ocorrência de espécies minerais também importantes à compreensão geral do quadro, tais como hematita, goethita, caulinita, gibbsita, quartzo, wardita ...

Deste modo, é possível resumir:

1) fortes correlações positivas (embora com algumas poucas exceções) são observadas entre Al, P, Ca e Sr, aliás, como se deveria esperar, face à existência de fosfato de Al, Ca e Sr, que se distribuem ao longo dos perfis nos quatro poços; a ocorrência de wardita (um fosfato de Al, Na e Ca), no poço 5, bem como a presença de dravita (variedade de turmalina), no poço 3, quebram a excelente continuidade das ótimas e boas correlações observadas nos demais poços:

2) Ga, Cr e V se apresentam bem correlacionados ao Ti. A julgar pelas condições de enriquecimento dos quatro elementos no perfil de alteração, eles parecem vinculados à formação de bauxitas:

3) certas correlações elevadas aparecem entre Ga-Mo, V-Mo e Cr-Mo, revelando, aparentemente, uma mesma origem mineralógica;

4) os enriquecimentos algo diferenciados nos quatro poços fizeram diminuir as boas correlações entre Ga e V, Cr e V e Ga e Cr, observadas em alguns conjuntos;

5) fortes correlações aparecem entre Ni-Cu, Mg-Ni e Mg-Cu, revelando certa continuidade mineralógica indicativa de prováveis substituições isomorfas envolvendo Mg, Ni e Cu;

6) boas correlações aparecem entre Mn e Ti, por um lado, e Mn-Cu-Ni, por outro lado, sugerindo talvez duplo comportamento de Mn; um relacionamento com algum enriquecimento junto aos minerais de Ti e outro, segundo substituições isomorfas em minerais de Ni e Cu;

7) algumas descontinuidades aparecem nas correlações entre B e Mg (notadamente associados à dravita), provavelmente influenciados pelo enriquecimento algo desordenado do B, pois a julgar por algumas fortes correlações entre Na e Mg, este último se encontra praticamente apenas associado à dravita; as descontinuidades entre Mg e Na são causadas pelo enriquecimento de Na na wardita;

8) as fortes correlações negativas entre Fe e Al bem evidenciam comportamentos diferentes desses elementos, confirmando o fato de que nos fosfatos de Pirocaua, o Fe apresenta-se isolado de Al, e, não existindo, ainda, outros minerais que apresentam Al e Fe juntos;

9) as fortes correlações negativas entre Fe e P também evidenciam comportamento diferente desses elementos, confirmando o fato de que nos perfis estudados não se observou a ocorrência de fosfato de Fe;

10) as correlações negativas entre Fe e Si também confirmam a lixiviação intensa no ambiente, provocando remoção de Si e retenção do Fe, fenômeno típico da laterização;

11) as correlações negativas nos pares Fe-Na, Fe-Ca, Fe-K confirmam o fato de que, enquanto o Fe é concentrado nas lateritas, os demais elementos ou são lixiviados, ou são concentrados em minerais, que não apresentam teores apreciáveis de Fe;

12) as correlações negativas entre P e Si confirmam o fato de que, enquanto o Si é removido (lixiviação de silicatos), o P é concentrado nos perfis (formação de fosfato de Ca, Al, Sr);

13) correlações negativas entre Al-Ti e P-Ti confirmam o fato de que a mistura de minerais de Ti se distribui no perfil independentemente da distribuição de minerais de Al e/ou P, e ratificam a inexistência de minerais comuns aos dois pares;

14) fortes correlações negativas entre P-Ni e P-Cu confirmam a hipótese de que o Ni e o Cu não se encontram fixados nos minerais de fosfatos;

15) embora trabalhando-se com número limitadíssimo de amostras, que evidenciam fortes correlações entre La-Ce-Sm-Eu-Dy, evidentemente esperadas, pode-se inferir que de fato isto ocorra, principalmente levando-se em conta a ocorrência de traços de monazita nas frações mais pesadas, observadas na microscopia óptica também observou-se que o conjunto de terras-raras aqui considerados parecem apresentar três tipos de associações: um, relacionado com Fe, Ti, Ga, Mn, Cr, V ...; outro, com Al, Si, Mg, B, Cu, Ni; e, finalmente, um terceiro vinculado ao P, Ca, Sr. Provavelmente, tais associações existem por afinidades geoquímicas diversas; (1) em geral, as terras-raras quase sempre ocorrem (mesmo em mínimas quantidades) nos depósitos de fosfato (baixos produtos de solubilidade); (2) a ocorrência de monazita como resistato no perfil predispõe à aceitação de uma distribuição algo accidental, que não apresenta afinidades especiais com fases de enriquecimento (Ti, Ga, Cr, V ...) ou com resistatos (B, Mg ...).

Whittaker e Muntus, 1970] e a partir do estudo aqui realizado, é possível inferir sobre substituições iônicas, envolvendo

a) minerais formadores de rochas metamórficas, essenciais e acessórios, detectados em Pirocaua;

b) minerais resultantes de alteração geoquímica;

c) prováveis associações entre fases mineralógicas e certos elementos traços, relacionados com o enriquecimento dos mesmos.

O primeiro caso diz respeito diretamente aos minerais essenciais e acessórios, mediante inferência sobre as mais prováveis substituições iônicas já existentes na rocha - mãe com base nas considerações e dados recolhidos por Shaw (1964) a Whittaker e Muntus (1970). Deste modo, é possível resumir:

Ni^{2+} ($r=0,69\text{\AA}$; coordenação 4)

Cu^{2+} ($r=0,70\text{\AA}$; coordenação 4)

Mn^{2+} ($r=0,70\text{\AA}$; coordenação 4)

podem substituir parcialmente Mg^{2+} ($r=0,66\text{\AA}$; coordenação 4) nas estruturas cristalinas de micas (sericita), anfibólios (hornblenda), clorita, bem como resistatos contendo Mg

Ga^{3+} ($r=0,70\text{\AA}$; coordenação 6)

pode substituir parcialmente Al^{3+} ($r=0,61\text{\AA}$; coordenação 6) nas estruturas cristalinas de silicatos ricos em Al

Cr^{3+} ($r=0,70\text{\AA}$; coordenação 6)

V^{3+} ($r=0,72\text{\AA}$; coordenação 6)

Ti^{4+} ($r=0,69\text{\AA}$; coordenação 6)

Mo^{4+} ($r=0,73\text{\AA}$; coordenação 6)

Ga^{3+} ($r=0,70\text{\AA}$; coordenação 6)

Mn^{3+} ($r=0,73\text{\AA}$; coordenação 6)

podem substituir parcialmente Mg^{2+} ($r=0,80\text{\AA}$; coordenação 6) Fe^{2+} ($r=0,69\text{\AA}$; coordenação 6), Fe^{3+} ($r=$

0,73A; coordenação 6); etc... nas micas (sericita), nos anfibólios (hornblenda), na clorita

Embora com raios iônicos elevados (Whittaker e Muntus, 1970), sob coordenação 6, Cu^{2+} ($r=0,81\text{A}$) e Ni ($r=0,77\text{A}$) também podem substituir, principalmente Fe^{2+} e Mg^{2+} , nas micas, nos anfibólios, na clorita (Shaw, 1964); leve-se em conta, porém, que Shaw (1964) admite raios iônicos próximos de 0,70A para tais substituições.

O segundo caso refere-se às prováveis substituições em soluções aquosa, no perfil de alteração, envolvendo, notadamente, a crandallita-goyazita e a wardita;

Ca^{2+} ($r=1,43\text{A}$; coordenação 12)

Sr^{2+} ($r=1,48\text{A}$; coordenação 12) podem realizar substituições entre si na crandallita (Fron del, 1958; Blount, 1974)

Na^+ ($r=1,10$; coordenação 6)

Ca^{2+} ($r=1,08$; coordenação 6)

Sr^{2+} ($r=1,21$; coordenação 6) prováveis substituições no deslocamento do equilíbrio wardita $\rightleftharpoons$ crandallita

Ainda a respeito do segundo caso, envolvendo prováveis substituições em solução aquosa, não é possível afirmar, em definitivo, que

1) na crandallita-goyazita de Pirocaua, Ca^{2+} e Sr^{2+} realizem substituições isomorfas puras, isto é, no interior do reticulado cristalino da crandallita;

2) haja trocas entre Na^+ e Sr^{2+} , pois não se analisou a wardita pura. Considerando que co-precipitação e formação de sais duplos são fenômenos comuns na química experimental (química analítica inorgânica) e em espécies minerais (vide, por ex., Winchell e Winchell, 1951, entre outros), parece mais provável que a espécie mineral existente em Pirocaua seja mesmo a já mencionada solução sólida crandallita-goyazita, a julgar, também, por certas características dos difratogramas examinados, onde estão registra

das linha de intensidade de crandallita e de goyazita(JCPDS,1974). Acrescente-se, ainda, que na crandallita rica em Sr, ocorrente nos já mencionados depósitos de Senegal, Flicoteaux (1980) registrou observações de que o Sr se apresenta mais móvel do que o Ca, sendo parcialmente lixiviado da crandallita. O assunto, porém, não se apresenta esgotado, concluído.

O terceiro caso está relacionado com a neoformação de certos minerais típicos de ambientes lateríticos em zona tropical (notadamente, a goethita, a hematita, a gibbsita, o anatásio), que se apresentam, aparentemente, associados ao enriquecimento de certos elementos traços. Tais considerações são baseadas no conhecido fenômeno de concentração de traços (Ga^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , por exemplo), mediante arraste sob precipitação, com carregadores naturais, tais como hidróxidos amorfos de Fe, Al, Ti. Neses casos é comum admitir-se que se tratam de adsorções, co-precipitações e fenômenos semelhantes, dependendo das concentrações e das características do meio (Sandell, 1959; Perel'mann, 1967; Dennen e Norton, 1977; Reeves e Brooks, 1978; entre outros). Todavia, ao admitir-se a hipótese de ocorrerem prováveis substituições parciais, em mínimas quantidades, é possível correlacionar:

Fe^{3+}	($r=0,73A$; coordenação 6)	
Ti^{4+}	($r=0,75A$; coordenação 6)	
Cr^{3+}	($r=0,70A$; coordenação 6)	
V^{3+}	($r=0,72A$; coordenação 6)	
Ga^{3+}	($r=0,70A$; coordenação 6)	podem realizar substituições entre si, notadamente com hidróxidos de Fe, Al, Ti, originando <u>enriqueci</u> mento.

As correlações que permitiram associar Ga, Ti, Cr, V não evidenciam, necessariamente, substituições isomorfas entre essas espécies, em solução aquosa. Conforme já se mencionou linhas atrás, tais associações, provavelmente, dizem respeito ao conhecido fenômeno de concentração de traços mediante precipitação com carregadores mencionados. Leve-se em conta que, ao contrário da cristalização magmática, que envolve consideráveis trocas de energia, a cristalização em solução aquosa é, energèticamente, mais

pobre. Enquanto nos minerais formadores de rochas ígneas é comum admitir-se substituições isomorficas no reticulado cristalino, é de se supor, também, por mera analogia, tais substituições, em fase aquosa, com base nas mesmas considerações teóricas sobre parâmetros de cargas, raios, energia do retículo cristalino, regras de Goldschmidt, Ringwood ... Como a fase aquosa domina nos processos de intemperismo, lixiviação, transporte e precipitação no ciclo sedimentar, o comportamento de íons de metais de transição, durante a sedimentação, depende das estabilidades relativas a íons hidratados e complexos em solução e íons coordenados nas estruturas cristalinas (Burns, 1970). A decomposição de minerais e a lixiviação de íons ocorre através de reações de substituição, que dependem de fatores internos, relacionados com o íon, e de fatores externos, cinéticos e mecanísticos. Argumentos baseados na teoria do campo cristalino e na teoria do estado de transição de reação mostram que os íons de metais de transição mais resistentes às reações de substituição são os de configuração d^3 , d^8 e d^6 , de baixo spin, tais como Cr^{3+} , Ni^{2+} e Co^{3+} ; esses fatores, provavelmente podem justificar o enriquecimento de Cr, Ni e Co em depósitos lateríticos (Burns, 1970). Parece desnecessário salientar que a não detecção de Co em Pirocaua está diretamente relacionada com a abundância desse elemento na rocha-mãe.

A geoquímica dos elementos traços pode contribuir, em muito casos, à identificação da natureza da rocha - mãe ou do tipo de ocorrência, onde se encontram os elementos analisados. Embora não seja algo imediato, a combinação de diversos fatores podem elucidar, pelos menos em parte, o enfoque principal do problema geoquímico. Deste modo, conclusões podem ser apresentadas, embora algumas das quais já o tenham sido;

1) as associações e enriquecimentos envolvendo Ga, Ti, Cr, V (e, provavelmente, Be, também identificado e, aparentemente, bastante enriquecido no perfil) revelam estreita associação com o Fe, o Al, e o Ti comumente enriquecidos nas bauxitas;

2) as associações e concentrações de Ni, Cr, V, Mo são indicativas do processo laterítico, a falta do Co, geralmente associado ao Ni, revela não só as baixas abundâncias desses elementos na rocha - mãe (talvez, até mesmo, ausência de Co no embasa

mento), como também evidencia a ausência de rochas ígneas no meta morfismo ali ocorrido;

3) as notáveis associações entre Mg, Ni, Cu e algumas boas correlações envolvendo Mn, Mg, Ni, Cu, com descontinuidades porém, parecem confirmar estreita relação com minerais primários formadores de rochas ígneas ou metamórficas;

4) no entanto, as características de B (enriquecimento no perfil e presença de dravita) parecem ratificar os resultados já apresentados em capítulos anteriores sobre a origem metamórfico-sedimentar da rocha - mãe;

5) a associação B-Cr-Ba-Be-Cu-Pb-Sn-Zr e a não detecção (pelo menos em teores acima de, aproximadamente, 3 ppm) de Bi, As, Ag também parecem ratificar a natureza de uma rocha - mãe metassedimentar no embasamento de Pirocaua.

Assim, a combinação de resultados de mineralogia, notadamente de minerais primários, bem como de análise química e correlação de elementos traços permite sugerir que a rocha do embasamento de Pirocaua seja originária de metamorfismo regional, de baixo a médio grau, de sedimentos argilosos, e que está coerente com a situação até aqui descrita, confirmando observações geológicas evidenciadas por diversos pesquisadores (Rabello, 1945; Argentière, 1971; Costa et alii, 1977).

5.7.2 Subsídios à Geoquímica do P e do Sr

A geoquímica inorgânica do P tem sido, principalmente, um estudo dos minerais de fosfato de Ca. A geoquímica dos sedimentos de fosfato tem-se desenvolvido, notadamente, sobre as ocorrências naturais de apatita, que é o mais abundante dos fosfatos minerais. A apatita é, em verdade, um grupo de substâncias aproximadamente semelhantes cujas reações não estão completamente esclarecidas. A mais familiar das apatitas é a fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, comum em rochas ígneas e, também, importante constituente dos sedimentos de fosfato. Outras apatitas importantes são a hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, a clorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$...; na

turalmente, há gradações entre as espécies puras, originando variedades naturais, mediante substituições entre F, OH e Cl; também são possíveis substituições entre PO_4 por CO_3 e SO_4 . Um mineral frequente nos fosfatos sedimentares é a carbonato-apatita. Por sua vez, e Ca pode ser substituído pelo Sr, Y, Mn ...

O acúmulo de apatita sedimentar segundo leitos espessos e, às vezes, algo extensos, é fato geológico bem conhecido. A precipitação de apatita envolve mecanismos relativos aos efeitos de equilíbrio químico (produto de solubilidade, pH, temperatura) relacionando carbonato de cálcio e fosfato de cálcio. O que constitui enigma, talvez, seja a origem do fosfato existente em solução. Segundo Krauskopf (1967), a única resposta possível seria a atividade orgânica, pois somente nas proteínas e partes duras do organismos o P se acumula, nos processos naturais. Neste caso, o P se apresentaria acumulado nas partes mais profundas dos oceanos, onde ocorre decomposição da matéria de organismos mortos ali depositados; conseqüentemente, em áreas marinhas onde aparecem turbilhonamentos - água das profundidades subindo à superfície - a água rica em fosfato deveria causar abundância inusitada de atividade orgânica, fato esse particularmente observado nas costas ocidentais dos continentes nas latitudes subtropicais (Krauskopf, 1967).

A situação é complexa, quando se pretende examinar origem, estrutura, extensão, mecanismo de transporte, acúmulo e formação de depósitos de fosfatos naturais, dispõe-se, apenas, de dados parciais, pois como, acontece em muitas discussões geológicas, todos os processos conhecidos desempenham um papel, e somente as circunstâncias locais determinam qual (quais) o(s) preponderante(s).

No item 2.2 resumiu-se as propostas apresentadas sobre a provável origem do P em Pirocaua. O fato de não se mencionar ocorrências de apatita no perfil (Rabello, 1945; Sakamoto e Vargas, 1956a, b; Argentiêre, 1971; Costa et alii, 1975, 1977; da Costa et alii, 1980a, b, c) conduziu à necessária verificação sistemática da possível ocorrência desse mineral em Pirocaua. No trabalho aqui descrito, também, não se detectou a presenç de apatitas.

Todavia, o estudo aqui desenvolvido tem procurado confirmar a provável natureza sedimentar para a origem das rochas metamórficas no embasamento de Pirocaua. São, portanto, ainda, os sedimentos a origem de P. Porém de que maneira o P migrou, e se depositou, em perfil de alteração, segundo minerais caracteristicos de precipitação em fase aquosa, acima de um horizonte caulínico, típico? Teriam ocorrido eventos geológicos (transgressões marinhas, soerguimento de regiões antes submersas...), vetores de tais transformações? Até que ponto podem ser aceitas hipóteses de origem hidrotermal para tais regiões?

Por sua vez, está parecendo que o Sr acompanhou o P no seu percurso geoquímico, muito provavelmente ao lado do Ca.

É fato bem conhecido que argilominerais adsorvem fosfato, mesmo em condições de baixos valores de pH e sob concentrações abaixo das necessárias à precipitação da apatita (vide, por exemplo, Blatt, Middleton e Murray, 1972). Isto leva à natural suposição de que nem sempre será necessário a formação de apatita na condução do processo de alteração das rochas fosfáticas, a exemplo de que teria se processado em Pirocaua, provavelmente.

A análise química de amostras pontuais, recolhidas como prováveis rochas de embasamento em Pirocaua (0,15%), de amostras coletadas em diferentes profundidades no perfil de alteração (1%), de água coletadas em poço à base de chapada (abaixo de 0,1ppm) revelam teores de P_2O_5 irrelevantes.

Deste modo, parece evidente que, independentemente de eventos geológicos que possam ter ocorrido na região de Pirocuca, em tempos pretéritos, houve transporte e migração de P, Ca e Sr, ora nos argilominerais, ora em solução aquosa, lenta e gradualmente, até condições favoráveis de precipitação, no ambiente laterítico. Teria o fósforo contribuído decisivamente ao intemperismo laterítico ou teria a laterização favorecido a precipitação do fósforo como fosfato insolúvel? O ciclo geoquímico do Fe se mostra independente do ciclo do P, em Pirocaua, ao contrário do que ocorre em Trauíra ou Jandiá, por exemplo, onde se depositam fosfato duplos de Ca e Fe.

6 CONCLUSÕES

1) Na planície ondulada em torno da chapada afloram quartzito e rochas filíticas, pertencentes ao complexo geológico do grupo Gurupi; por isso, considerou-se a área como pertencendo ao pré-Cambriano, agrupando, ainda, xistos ricos em micas. Deste modo, a rocha matriz das ocorrências de Pirocaua é considerada por diversos pesquisadores como sendo um complexo filito / micaxisto pertencente ao grupo Gurupi. Evidências oriundas da análise mineralógica ratificam tais assertivas.

2) Na chapada de Pirocaua observa-se a ocorrência de quatro horizontes de alteração, típicos: um horizonte de transição bastante alterado e complexo, um horizonte caulínico típico, um horizonte fosfático contendo níveis de fosfato com teores muito baixos de Fe, e uma crosta ferruginosa contendo também fosfato. As características litológicas da rocha - mãe desaparecem, notadamente, a partir do horizonte caulínico; aí, sua xistosidade natural altera-se completamente.

3) Amostragem sistemática em quatro poços verticais, a partir do topo da elevação, com profundidades de até quase 10 m, permitiu a obtenção de um conjunto típico, representativo para cada horizonte, no perfil de alteração. Amostras pontuais de rochas aflorantes (complexo filito/xisto alterado) e de horizonte de transição, bastante alterado, foram recolhidas às proximidades de elevação. O conjunto de amostras, submetido aos procedimentos de análises químicas e mineralógicas, revelou, entre outros resultados, ocorrência de elevados teores de P, Al, Fe; detectou teores algo pronunciados de Sr (identificando-se como constituinte principal de mineral); detectou enriquecimento de elementos traços bem como elucidou a mineralogia até então incompletamente estudada. As amostras de águas naturais foram coletadas em poços abertos, cujo nível hidrostático sofre considerável deslocamento (muito comum na região) entre os dois períodos típicos do ano; um período chuvoso, intenso, extenso, seguido por um período seco, algo rápido, onde a maioria dos poços e fontes chegam a secar, mas guardam alguma umi

dade nas frações litológicas mais profundas, onde se concentra a caulinita. Tais amostras se prestaram ao breve estudo hidrogeoquímico empreendido. O trabalho de amostragem mostrou-se, assim, compatível com os resultados alcançados posteriormente.

4) Após ensaios preliminares, verificou-se que tanto o método de decomposição das amostras sólidas - fusão alcalina com tetraborato de lítio, seguida de ataque com ácido nítrico diluído - como o conjunto de métodos analíticos de dosagem dos elementos químicos (espectrofotometria de absorção no visível e absorção atômica) mostraram-se perfeitamente adequados à determinação química dos elementos maiores, a partir da solução original. Utilizou-se a técnica de espectrografia de arco na identificação de elementos traços, bem como a determinação quantitativa de uns e semi-quantitativa de outros. No total, foi possível, assim, identificar Be, Sr, Ba, B, Ga, Ge, Sn, Pb, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zr.

5) Técnicas comuns em petrografia foram utilizadas na identificação dos minerais presentes no perfil; a difratometria de raios-X e a microscopia óptica. Mediante utilização dos procedimentos pelo método do pó, foi possível identificar crandalita, goyazita, augelita, wavellita, variscita, wardita, senegalita, caulinita, dravita, quartzo, gibbsita, hematita, goethita, rutilo, anatásio. A montagem em lâminas de minerais em grãos, separados por bromofórmio, permitiu a posterior identificação de turmalina (dravita), granada, hornblenda, epidoto, sericita, estauroлита, anatásio, rutilo, zircão, monazita, clorita?. Tais resultados não só se mostraram perfeitamente compatíveis com os dados recolhidos pela análise químicas por observações litológicas, como também permitiram estabelecer importantes correlações com a rocha - mãe em Pirocaua. Assim: a) ocorrência de níveis segundo composição química e mineralógica compatíveis; b) a inexistência de minerais de fosfato de Fe; c) a presença de sericita, variedade de muscovita, que é característica de rochas metamórficas; d) a presença de dravita (variedade de turmalina) revela a existência de rocha metamórfica de origem sedimentar; e) epidoto, estauroлита, turmalina indicam, quase sempre, metamorfismo regional.

6) Após exames preliminares sobre a coerência do melhor tipo de distribuição dos elementos químicos na correla

ção linear, chegou-se à conclusão de que uma distribuição normal se mostra mais adequada. O estudo estatístico foi aplicado ao cálculo do coeficiente de correlação para observar prováveis associações entre constituintes químicos em águas naturais e amostras sólidas sistematicamente coletadas no perfil de alteração. Os resultados mostraram-se compatíveis com a realidade observada, e permitiram inferir conclusões, difíceis de serem examinadas por outros recursos. Para o caso das águas naturais foi possível ratificar observações sobre as espécies que melhor contribuíram às características físico-químicas do meio (pH, Eh, condutividade), bem como associações com espécies insolúveis presentes no perfil de alteração, comportamento geoquímico, etc ... Para as amostras sólidas e estudo de correlações mostrou-se particularmente útil na caracterização elemento-químico-mineral.

7) O formalismo geoquímico permitiu inferir conclusões emanadas diretamente de bases teóricas, e comprovadas nos processos geológicos ocorrentes em Pirocaua. Assim, o estudo do equilíbrio químico induziu às justificativas de ocorrências de certos minerais, com base nos parâmetros físico-químicos; a) redução da atividade do ácido silício no desenvolvimento do perfil; b) estabilidades dos minerais de fosfato presentes no depósito; c) estabilidades de oxi-hidróxido e óxido anidro de Fe e condições ambientais evidenciando a não participação do Fe como constituinte principal dos fosfato formados; d) predominância de augelita e crandallita-goyazita no perfil reguladas, predominantemente, por condições de lixiviação e pH. Medidas experimentais (pH, Eh) permitem não só o desenvolvimento de estudo segundo o aumento do caráter ácido no perfil e nas espécies de fosfato formadas, como também trouxeram subsídios à compreensão do ciclo geoquímico do Fe em Pirocaua; a) a acidez do meio, influenciando sensivelmente nas estabilidades 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) influência 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 migração de Fe^{2+} (em baixos valores de Eh) para ambientes mais oxidantes (valores de Eh mais elevados) desloca o equilíbrio do sistema $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$

no sentido de formação do Fe^{3+} , justificando o ciclo do Fe; d) cálculos oriundos de dados experimentais confirmam a não detecção de Fe^{2+} no perfil, e justificam sua provável concentração efetiva nos minerais de Fe. O acervo de dados coletados permitiu inferir sobre as características do intemperismo laterítico de silicatos essenciais em Pirocaua: a) a decomposição química de feldspatos, hornblenda, sericita (e, provavelmente, clorita no perfil de alteração) é inferida a partir de dados previamente coletados; b) a evolução geoquímica dos silicatos segue as linhas gerais conhecidas (influência da mobilidade dos elementos, influência de estrutura cristalina na decomposição de certos minerais essenciais, etc ...), sendo o Fe liberado e enriquecido segundo as características gerais do intemperismo laterítico; c) a partir das considerações apresentadas, tornou-se visível que, embora a fixação de elementos em minerais, bem como alguma provável formação de quelato (não esperada, aliás, face à carência 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 fosfato); d) a importância de afinidade argilominerais-fosfato parece justificar as difusões de fosfato no perfil, mediante mecanismo onde as águas circulantes na subsuperfície desempenham papel predominante para o modelo proposto.

8) Enfatizou-se não só as conclusões emanadas diretamente da interpretação da variação 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, é interessante destacar alguns aspectos fundamentais, sem todavia, desprezar os demais já abordados: a) entre os elementos maiores são evidentes os enriquecimentos de Sr (que passa de elemento traço a constituinte principal de mineral de fosfato), P (provavelmente com as mesmas características do Sr),

Fe (que embora em apreciáveis quantidades no perfil, não se apresenta tão enriquecido como Sr e P) e Ti; b) ao contrário, Si (embora constituindo um elemento predominante em caulinita), Ca (embora sendo constituinte maior de alguns minerais de fosfato), Na (apesar de apresentar-se fixado na wardita, Mg e K, apresentam-se lixiviados; c) tais considerações se apresentam compatíveis com os resultados sobre a mobilidade atual dos elementos (calculada com base nos dados de análise química de águas circulantes na sub - superfície), em consonância com o esquema de Andrew-Jones (1968):

mobilidade muito elevada	Cl
mobilidade elevadas	Sr, S, Na, Mg, Ca
mobilidade baixas	Al, K
mobilidade muito baixas	Si, Fe

d) Mn, embora enriquecida (notadamente, no poço 3), também se apresenta algo lixiviado (principalmente no poço 5), parecendo revelar duplo comportamento químico-mineralógico; por seu turno, a dupla Ni-Cu, embora algo enriquecida do perfil, apresenta teores relativamente baixos, revelando características de baixas concentrações na rocha - mãe; e) notáveis enriquecimentos de Ga, Mo, V, Cr e suas associações com Ti revelam conhecidas relações com depósitos de bauxita; por outro lado, associações entre tais elementos com a presença de Be, também enriquecido, ratificam tais considerações; f) embora sem dados quantitativos mais abundantes, previu-se que Be, Sn, Pb e Zr também se apresentaram enriquecidos no perfil; por sua vez, está parecendo que o Ba não sofreu enriquecimento, situação que está de acordo com o fato de que o Ba não se apresenta como constituinte maior de minerais de fosfato, como seria de se esperar (substituições iônicas, entretanto, são possíveis; g) enriquecimentos e associações de Ni, Cr, V, Mo, Ti evidenciam relação com lateritas ferruginosas; h) o enriquecimento algo apreciável de B, sua concentração anômala (ocorrência de cristais bem formados de dravita, esparsos no perfil), bem como sua associação com Sr-Ba-Be-Cu-Pb-Sn-Zr, a julgar também pelas características de abundância e enriquecimento, parecem ~~revelar~~ ^{revelar} forte influência do substrato ~~metasedimentar~~ ^{metasedimentar} de Pirocaua o que confirmaria dados obtidos por diferentes recursos de interpretação;

9) Cálculos de ganhos e perdas indicam que, se a rocha-mãe tem a composição de um filito médio, é necessário um enriquecimento extremo de P e Sr para a formação do horizonte fosfático. Em vista disso conclui-se que a rocha-mãe tem um teor de P e Sr superior a média dos filitos ou o fosfato provem de outras fontes. Sugere-se pois, a realização de uma sondagem profunda que atinja a rocha metasedimentar situada abaixo do depósito, para determinação de seu conteúdo nos dois elementos citados.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHRENS, L.H. - 1954a - The lognormal distribution of the ele
ments. *Geochim. Cosmoch. Acta*. 5:49-73
- AHRENS, L.H. - 1954b - The lognormal distribution of the ele
ments. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 6:121-131
- AHRENS, L.H. - 1957 - Lognormal - type distribution *Geochim.*
Cosmochim. Acta. 11:205-212
- AHRENS, L.H.; TAYLOR, S.R. - 1961 - Spectrochemical analysis. Lon
don, England. Addison-Wesley. 454 p.
- ALTSCHULER, Z.S. - 1973 - The weathering of phosphate deposits.
Geochemical and environmental aspects. In: Griffith, D.; Beeton,
A.; Spencer, J.M.; Mitchell, D.T. "Environmental Phosphorus Handbook",
New York. Willey. p. 33-96
- ALTSCHULER, Z.S.; BOUDREAU, C.E. - 1949 - A mineralogical and
chemical study of the leached zone of the Bone Valley Formation.
A progress report. Trace Elements. Washington. U.S. Geol. Surv.
67 p. (Prof. Paper 102)
- ALTSCHULER, Z.S.; CLARKE, R.S.; YOUNG, E.G. - 1958 - Geochemistry
of uranium in apatite and phosphorite. Washington. U.S. Geol.
Surv. p. 45-90 (Prof. Paper 314-b)
- ALTSCHULER, Z.S.; JAFFE, E.B.; CUTTITA, F. - 1956 - The Aluminium
Phosphate Zone of the Bone Valley Formation, Flórida, and Its
Uranium Deposits. Washington. U.S. Geol. Surv. p. 495-504. (Prof.
Paper 300)
- ANDREW - JONES, D.A. - 1968 - The application of geochemical
techniques to mineral exploration. Mineral Industries. Bull.
2(6):1-31
- ANGINO, E.E.; BILLINGS, G.K. - 1972 - Atomic Absorption Spectroscopy
in Geology. Amsterdam, Elsevier Publishing 191 p.
- ARGENTIÈRE, R. - 1971 - Notas sobre a Ilha de Trauira. Min. Met.
54 (321):110-112

- AZAROF, L.V.; BUEK, J.M. - 1958 - Powder Methods in X-Ray Crystallography
New York, McGraw-Hill. 342 p.
- BAAS BECKING, L.G.M.; KAPLAN, J.R.; MOORE, D. - 1960 - Limits
of the natural environment in terms of pH and oxidation - reduction
potentials. Jour. Geol. 68:243-284
- BANERJEE, P.K. - 1975 - A reconnaissance Survey of the Distribu
tion of Some Elements in Indian Bauxite. Mineral. Deposita. 10:
177-188
- BAYLISS, P. - 1972 - An interpretation of the deeply weathered
profile - Clay Minerals. 9:438-440
- BERGE, J.W. - 1972 - Physical and chemical factors in the formation
of marine apatite. Econ. Geol. 67:824-827
- BLATT, H.; MIDDLETON, G.; MURRAY, R. - 1972 - Origin of Sedimentary
rocks. New Jersey. Printice-Hall. 634 p
- BLOUNT, A.M. - 1974 - The Crystal Structure of Crandallite. Am.
Mineralogist. 59:41-47
- BONIFAS, M. - 1959 - Contribution à l'étude géochimique de
l'altération latéritique. Mém. Serv. Carte. Alsace Lorraine. 17:
1-59
- BRANDT, F. - 1932 - Ein neuer typ von Eisen - Tonerdephosphat.
Vorkommen (Maranhão - Nordbrasilien). Chemie der Erde. 7: 383-425
- BROWN, E.; SKOUGSTAD, M.W.; FISHMAN, M.J. - 1974 - Techniques
of water - resources investigation of the United States Geologic
al Survey. Methods for collection and analysis of water samples
for dissolved minerals and gases. Washinton, United States Govern
ment Printing office. 160 p
- BROWN, I.C. - 1967 - Groundwater in Canada. Geol. Surv. Canada
Econ. Geol. Report n° 24
- BURNS, R.G. - 1970 - Mineralogical applications of crystals
fields theory. Cambridge, Cambridge University Press. 224 p
- CAMPBELL, A.S.; ADAMS, J.A.; HOWARTH, D.T. - 1972 - Some problems
encountered in the identification of plumbogummite minerals in
soils. Clay minerals. 9:415-423
- CAPDECOME, L. - 1952 - Sur les phosphates alumineux de la région
de Thiès (Sénégal). C.R. Acad. Sci. 235-D:187-189

- CAPDECOME, L. - 1953 - Étude minéralogique des gîtes phosphatés de la région de Thiès (Sénégal). In: XIX. Congr. Internat. Geol. Alger. V. 1 p. 103-418
- CAPDECOME, L.; KULBICKI, G. - 1954 - Argiles des gîtes phosphatés de la région de Thiès (Sénégal). Paris. Bull. Soc. FR. Minér. Crist. 87:500-518
- CAPDECOME, L.; ORLIAC, M. - 1968 - Sur les caractères chimiques e thermiques des phosphatés alumineux de la région de Thiès (Sénégal). Coll. internat. phosphatés minér. solides. Toulouse. 2: 45-55
- CHAPMAN, H.D.; PRATT, P.F. - 1973 - Métodos de análisis para sue los, plantas y aguas. México. Ed. Trillas. 195 p.
- CHAYES, F. - 1954 - The lognormal distribution of the elements: A discussion. Geochim. Cosmochim. Acta. 6: 119-120
- CHOUDHURY, A.N.; CHAKRAVOTRY, S.C.; BOSE, B.B. - 1965 - Geoche mistry of Gallium in bauxite from India. Econ. Geol. 60: 1052-1058
- COSTA, J.L.; BOAS, J.M.V.; PASTANA, J.M.V.; WANDERLEY, V.J.R.; ARAUJO, A.A.F.; FRIZZO, S.J. - 1975 - Projeto Gurupi, Relatório preliminar. Belém, DNPM/CPRM. V. 1, 251 p
- COSTA, J.L.; BOAS, J.M.V.; WANDERLEY, V.J.R.; ARAUJO, A.A.F.; FRIZZO, S.J. - 1977 - Projeto Gurupi, Relatório final de etapa. Be lém, DNPM/CPRM V. 1, 258 p
- CUSTÓDIO, E.; LLAMAS, M.R. - 1976 - Hidrologia Subterrânea. Barce lona, Ediciones Omeja 2359 p
- DA COSTA, M.L. - 1980a - Geologia, Mineralogia, Geoquímica e Gê nese dos Fosfatos de Jandiá, Cansa Perna e Itacupim no Pará, e Trauíra e Pirocaua no Maranhão. Tese de Mestrado apresentada em 1978 ao Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas da Universidade Federal do Pará, Belém 132 p
- DA COSTA, M.L.; COSTA, W.A.M.; SCHWAB, R.G. - 1980b - Mineralogia das Ocorrências de Fosfatos Lateríticos da Amazônia Oriental - (nordeste do Pará e noroeste do Maranhão). In_ Anais do XXXI Congr. Bras. Geol. Santa Catarina. V. 4 p. 1982-1996
- DA COSTA, M.L.; SÁ, J.H.S. - 1980c - Os Fosfatos Lateríticos da Amazônia Oriental: Geologia, Mineralogia, Geoquímica e Correlação com as Bauxitas da Amazônia. In: Anais do XXXI Congr. Bras. Geol.

- Santa Catarina, V. 3 p. 1459-1472
- DAVIS, J.C. - 1973 - Statistic and analysis in Geology New York. J. Wiley. 550 p
- DENNEN, W.H.; NORTON, H.A. - 1977 - Geology and Geochemistry of Bauxite Deposits in the Lower Amazon. Basin. Econ. Geol. 72: 82-89
- FAIRBRIDGE, R.W. - 1972 - The Encyclopédia of Geochemistry and Environmental Science. Vom Nostrand Reinhold
- FLICOTEAUX, R. - 1980 - Genèse dos Fosforatos Alumínicos do Sênegal Ocidental. Etapes et Guides de l'Altération. Thèse Doct-ès-Sic. Fac. des Sci. et Tech. de St. Jérôme. Marseille. 229 p.
- FLICOTEAUX, R.; NAHON, D.; PAQUET, H. - 1977 - Genèse des Fosforatos Alumínicos à partir des Sédiments Argilo-Fosforatés ou Tertiaire de La-Lam (Sênegal): Suite Mineralogia-Permanences et Changements de Structures. Sci. Geol. Bull. 30: 153-174
- FRÖES ABREU, S. - 1937 - Notas sobre os fosforatos de Trauhira (Bauxitas e Lateritas Phosphorosa): Serv. Fom. Prod. Min. Bol. 13. IV: 132-172
- FRONDELL, C. - 1958 - Geochemical enrichment of strontium in minerals of the alunite structure type Geol. Soc. Amer. Bull. 69: 1567-1568
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. - 1965 - Mineral, solution and equilibria. New York, Harper and Row. 450 p
- GOLDSCHMIDT, V.M. - 1937 - The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. J. Chem. Soc. 139:655-675
- GORDON, M.; TRACEY, J.I.; ELLIS, M.W. - 1958 - Geology of the Arkansas bauxite region. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 299
- HASEMAN, J.F.; BROWN, E.H.; WHITT, D.C. - 1951 - Some reactions of phosphate with oxides and hydrous oxides of iron and aluminium Soil. Sci. 70:257-271
- HELGESON, H.C. - 1969 - Thermodynamics of hidrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Am. J. Sci. 267:729-804
- HEM, J.D. - 1970 - Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geo. Surv. Water-Supply Paper 1473

- HILLEBRAND, W.F.; LUNDELL, G.E.F.; BRIGHT, H.A.; HOFFMAN, J.I. -
1953 - Applied Inorganic Analysis. New York, John Wiley. 639 p
- HUTCHISON, C.S. - 1974 - Laboratory Handbook of petrographic Tec
hniques, New York, Wiley - Interscience 527 p
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - 1974 - Powder Diffra
ction Data for Minerals. Swarthmore, Pennsylvania. J.C.P.D.S. 833 p
- JEANROY, E. - 1972 - Analyse totale des silicates naturels, par
spectrophotométric d'absorption atomique, Chim. Anal. 54 (3). p.
159-166
- JOHAN, Z. - 1976 - S $\acute{e}$ n $\acute{e}$ galite, $Al_2(PO_4)(OH)_3H_2O$, a new mineral (in
French), Lithos. V. 9 p. 165-171
- KITTRICK, J.A.; JACKSON, M.L. - 1956 - Eletron-microscope observa
tion of the reaction of phosphate with menerals, leading to a Uni
fied theory of phosphate fixation in soils. J. Soil. Sci. 7:81-88
- KRAUSKOFF, K.B. - 1967 - Introducrion to geochemistry New York, Mc
Graw-Hill 721 p
- LEVINSON, A.A. - 1974 - Introduction to Exploration Geochemistry
Calgary, applied Publishing, 614 p
- LOUGHNAN, F.C. - 1969 - Chemical Weathering of the silicate minerals.
New York. Elsevier. 154 p
- LOW, P.F.; BLACK, C.A. - 1950 - Reactions of phosphate with kaoli
nite. Soil. Sci. 70:273-290
- LUCAS, J.; MENOR, E.; PREVÔT, L. - 1979 - Le gisement de phosphate
de chaux de Taïba (S $\acute{e}$ n $\acute{e}$ gal). Un exemple d'enrichissement par alt $\acute{e}$ ra
tion. Sci. Geol. Bull. 32:39-57
- MAIGNIEN, R. - 1966 - Revion of research on laterites. Unesco natu
ral ressources research IV. p. 1-148
- MATHIEU, P. - 1972 - Apports chimiques par les pr $\acute{e}$ cipitation atmos
ph $\acute{e}$ riques en savane et sous for $\acute{e}$ t. Influence du milieu forestier in
tertropical sur la migration des ions et sur les transporte solides.
Cah. Orston, Paris. 190 p
- MAXWELL, J.A. - 1968 - Rock and mineral analysis. New York. John
Wiley. 584 p (Chemical Analysis, 27)
- MAZZUCHELLI, R.H., JAMES, C.H. - 1966a - Arsenic as guide to gold
mineralization in laterite - coverd areas of western Australis
Trans. IMM (Sect. B, Appl. Earth Sci) 75:286-294

- MAZZUCCHELLI, R.H.; JAMES, C.H. - 1966b - Arsenic as guide to gald mineralization laterite - covered areas of Western Australia Trans. IMM (Sect. B, Appl. Earth Sci.) discussion 76:127-129
- MENOR, E.A. - 1975 - La sédimentation phosphatée. Petrographie, minéralogie et géochimie, des gisements de Taiba (Sénégal) et d'Olinda (Brésil). Thèse présentée à l'Université Louis Pasteur 153 p
- MILLER, R.L.; GOLDBERG, E.D. - 1955 - The normal distribution in Geochemistry. Geochim. et Cosmoch. Acta. 8:53-62
- MILLOT, G. - 1964 - Géologie des Argiles; Altérations Sedimentologie Geochemic. Paris, Masson. 499 p
- MIRANDA, J. - 1940 - Bauxita Fosforosa da Serra do Pirocaua, Maranhão. Rio de Janeiro DNPM/DGM. 14 p
- MOURA, P. - 1936 - Rio Gurupi: Bol. do Serv. Geol. Mineral. Rio de Janeiro, 78:1-44
- NAHON, D. - 1976 - Cuirasses Ferrugineuses et Encroûtements Calcaires du Sénégal Occidental et en Mauritanie. Systèmes Evolutifs: Géochimie, Structures, Relais et Coexistence. Sci Géol., Mém. 44:232 p
- NALOVIC, L.; PINTA, M. - 1970 - Recherches sur les Eléments traces dans les sols tropicaux: étude de quelques sols de Madagascar. Geoderma, 3: 117-131
- NALOVIC, L.; PINTA, M. - 1971 - Recherches sur les éléments traces dans les sols tropicaux: étude de quelques sols du Cameroun. Geoderma, 7:249-267
- NORTON, S.A. - 1973 - Laterite and bauxite formation. Econ. Geol. 68:353-361
- NRIAGU, J.O. - 1972 - Stability of vivianite and iron - pair formation in the system. $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Geochim. Cosmoch. Acta. 36:459-470
- NRIAGU, J.O. - 1976 - Phosphate - clay minerals relations in soils and sediments. Can. J. Earth Sci. 13:717-736
- OLIVEIRA, N.P. - 1977 - Fosfatos da Região de Santa Luzia (norte do estado do Pará). Tese de Mestrado em geoquímica - Núcleo de Ciências Geofísicas e Geológicas - Universidade Federal do

Pará - Belém 74 p

- OLIVEIRA, N.P.; SCHWAB, R.G. - 1980 - Itacupim: Um Exemplo da Influência do Fósforo sobre o Desenvolvimento de Perfis Lateríticos - In: Anais do XXXI Congr. Bras. Geol. Santa Catarina. V. 1. p. 184-196
- PARFENOFF, A.; POMEROL, C.; TOURENQ, J. - 1970 - Les minéraux en grains. Méthodes d'étude et détermination. Paris, Masson 578 p
- PATTERSON, S.H.; ROBERTSON, C.E. - 1961 - Weathered basalt in the eastern part of Kauai, Hawaii. U.S. Geol. Surv., 195-198 (Prof. Paper 424-C)
- PEREL'MAN, A.I. - 1967 - Geochemistry of epigenesis New York, Plenum Press, 226 p
- PETTIJOHN, F.J. - 1957 - Sedimentary rocks - New York, Harper. 628 p
- PINTA, M.; OLLAT, C. - 1961 - Recherches physico-chimiques des éléments-traces dans les sols tropicaux - I. Étude de quelques sols du Dahomey-Geochim-Cosmochim. Acta. 25: 14-23
- POLYNOV, B.B. - 1937 - The cycle of weathering (A. Muir, trans.). Thos. Murby, London. 150 p
- PREVÔT, L.; LUCAS, J.; NATHAN, Y.; SHILONI, Y. - 1977 - Répartition des éléments traces dans les phosphorites marines. In: 2^{ème} symp. sur l'origine de la distribution des éléments. Int. Assoc. Geochim. Cosmochim. Paris, Pergamon Press, p. 293-304
- RABELLO, C.Q. - 1945 - Bauxita Fosforosa de Pirocaua. Turiacú - Maranhão: Min. Met. 9(51):123-126
- RANKAMA, K.; SAHAMA, Th G. - 1950 - Geochemistry. Chicago, University of Chicago. 911 p
- REEVES, R.D.; BROOKS, R.R. - 1978 - Trace elements analysis of geological materials. New York, John Wiley. 412 p
- RINGWOOD, A.E. - 1955 - The principles governing trace element distribution during magmatic crystallization. Part I. The influence of electronegativity. Geochim. Cosmochim. Acta. 7: 189-202
- RIOS, J.M. - 1970 - Yacimientos y criaderos de fosfato y sus génesis. Madrid. (não concluído).
- SAKAMOTO, T.; VARGAS, L.F.C. - 1956a - Relatório preliminar so

- bre os depósitos de bauxita fosfatada da Ilha de Trauíra e Morro de Pirocaua. Mun. Cândido Mendes. Estado do Maranhão (Súmula organizada por C. Pandolfo). Tomo II. Belém SPVEA. p. 79-98
- SAKAMOTO, T.; VARGAS, L.F.C. - 1956b - Relatório final sobre os depósitos de bauxitas fosfatada da Ilha de Trauíra, Serras de Pirocaua e Tromai, Mun. Cândido Mendes. Estado do Maranhão (Súmula organizada por C. Pandolfo). Tomo II. Belém. SPVEA, p. 98-114
- SANDELL, E.B. - 1959 - Colometric determination of trace of metals. New York. Interscience Publishing. 872 p
- SCHOELER, H. - 1962 - Les aux souterraines. Hydrologie. Dynamique et chimie recherche, exploration et évaluations des ressources. Paris, Masson. 642 p
- SHAPIRO, L. - 1967 - Rapid analysis of rocks and minerals by a single solution method. U.S. Géol. Surv. p. B187 - B191 (Prof. Paper 575-B)
- SHAW, D.M. - 1954 - Trace elements in pelitic rocks. Part I: Variation during metamorphism. Part II: Geochemical studies. Geol. Soc. Amer. Bull. 65:1151-1182
- SHAW, D.M. - 1964 - Interpretation géochimique des éléments en traces dans les roches cristallines. Paris, Masson. 237 p
- SLANSKY, M.; LALLEMAND, A.; MILLOT, G. - 1964 - La sédimentation et l'altération latéritique des formations phosphates des gisements de Taïba (république de Sénégal). Bull. Serv. Carte Geol. Als. Lorr. 17(4): 311-324
- STANDARD METHODS - 1979 - For examination of water and wastewater. Washington, Am. Public Health Ass. 1193 p
- SUSZCZYNSKY, E.F. - 1975 - Os recursos minerais e potenciais do Brasil e sua metalogenia. Rio de Janeiro, Interciência 356 p
- TARDY, Y. - 1969 - Géochimie des Altérations. Étude des Arenes et des Eaux de Quelques Massifs Crystallins d'Europe et d'Afrique. Mém. Serv. Carte Geol. Als. Lorr. 31, 199 p
- TESSIER, F.; FLICOTEAUX, R.; LAPPARTIENT, J. - 1979 - Étude géologique de la carrière de Lam-Lam et de ses abords méridionaux (République du Sénégal). Trav. Lab. Sci. Terre. Marseille. 9(A): 122 p
- TURTON, A.G.; MARSH, N.L.; MCKENZIE, R.M.; MULCAHY, M.J. - 1962 -

the chemistry and mineralogy of lateritic soils in the south-west of western Australia. Commonwealth Sci. Ind. Research Organ. Soil Public. n° 20

VALETON, I. - 1966 - Sur la gênese des gisements de bauxite du sud-est de la France, Bull. Soc. France. 7:685-701

VALETON, I. - 1972 - Bauxites. New York, Elsevier 226 p

VIEILLARD, P. - 1978 - Geochemie des phosphates.  tude thermodynamique, Application à la gênese et à alteration des apatites. These Doct. Ing. Toulouse et Sci Geol. Mem. 51 181 p

VIEILLARD, P.; TARDY, Y.; NAHON, D. - 1979 - Stability fields of days and aluminium phosphates: parageneses in lateritic weathering of argillaceous phosphatic sediments. Amer. Mineral. 54:526-634

VISSE, L.D. - 1952 - Pseudowavellite et millisite dans les mine rais phosphates dits lat ritoides blancs de la région de Thies (Sénégal). C.R. Acad. Sci. Paris, 234:1377-1378

VOGEL, A.I. - 1969 - Química Analítica Cuantitativa. Buenos Aires, Editorial Kapelusz. V. 1, 812 p

WACKERMANN, J.M. - 1972 - Corrélations géochimiques entre eaux phréatiques et niveaux aquifères dans les manteaux d'altération du Sénégal oriental. Cah. ORSTOM. S r. Geol. IV:77-89

WEDEPHOL, K.H. - 1969 - Handbook of geochemistry, Berlin, Springer Verlag, 442 p

WEY, R. - 1956 - étude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles: montmorillonite et kaolinite. Ann. Agron. 1: 1-62

WHITE, D.E.; HEM, J.D.; WARDING, G.A. - 1963 - Chemical composition of subsurface waters. U.S. Geol. Surv. p. F₁-F₆₇ (Prof. Paper. 440-F)

WHITTAKER, E.J.W.; MUNTUS, R. - 1970 - Ionic radic for use in geochemistry - Geochim. Cosmochim. Acta. 34:945.956

WINCHEL, A.N.; WINCHEL, H. - 1951 - Elements of optical mineralogy; an introduction to microscopic petrography, New York John Wiley. par te II 551 p

WOLFENDEN, E.B. - 1965 - Geochemical behaviour of trace elements during bauxite formation in Sarawak, Mal sia. Geochim. Cosmochim Acta. 29:1051-1062

TABELA A/1 : Padrão difratométrico dos principais minerais ocorrentes em Pirocaua (MA).

Augelita		Grandallita-Goyazita		Senegalita		Variscita		Wavellita		Wardita		Dravita	
d A°	I/I ₀	d A°	I/I ₀	d A°	I/I ₀	d A°	I/I ₀	d A°	I/I ₀	d A°	I/I ₀	d A°	I/I ₀
4,67	60	5,68	44	5,97	40	5,37	80	8,39	100	5,01	40	5,01	40
4,27	10	4,84	14	5,40	70	4,82	40	4,82	50	4,77	100	4,62	40
4,00	80	3,49	43	4,71	50	4,39	40	4,03	40	3,11	50	4,25	90
3,60	10	2,98	38	4,09	90	4,29	100	3,44	80	3,09	80	4,00	90
3,50	90	2,94	100	3,83	100	3,90	20	3,20	80	3,40	50	3,51	90
3,34	100	2,84	5	3,60	80	3,14	10	3,05	40	2,99	70	3,03	10
3,15	16	2,71	9	3,53	30	3,03	60	2,95	60	2,83	40	2,48	90
3,04	16	2,43	6	3,21	80	2,48	20	2,78	60	2,50	70	2,58	100
2,54	10	2,20	20	2,99	90	-	-	2,56	60	2,11	30	2,20	10
2,49	45	2,17	33	2,60	50	-	-	1,95	60	-	-	2,17	10
2,38	8	1,89	37	2,42	60	-	-	1,82	40	-	-	-	-
2,34	4	1,75	28	2,35	80	-	-	1,75	50	-	-	-	-
2,20	6	-	-	2,24	20	-	-	1,70	40	-	-	-	-
2,07	6	-	-	2,97	70	-	-	1,60	50	-	-	-	-
1,99	16	-	-	1,93	70	-	-	-	-	-	-	-	-
1,94	18	-	-	1,57	40	-	-	-	-	-	-	-	-
1,92	6	-	-	1,50	70	-	-	-	-	-	-	-	-
1,90	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,87	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,68	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,59	16	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

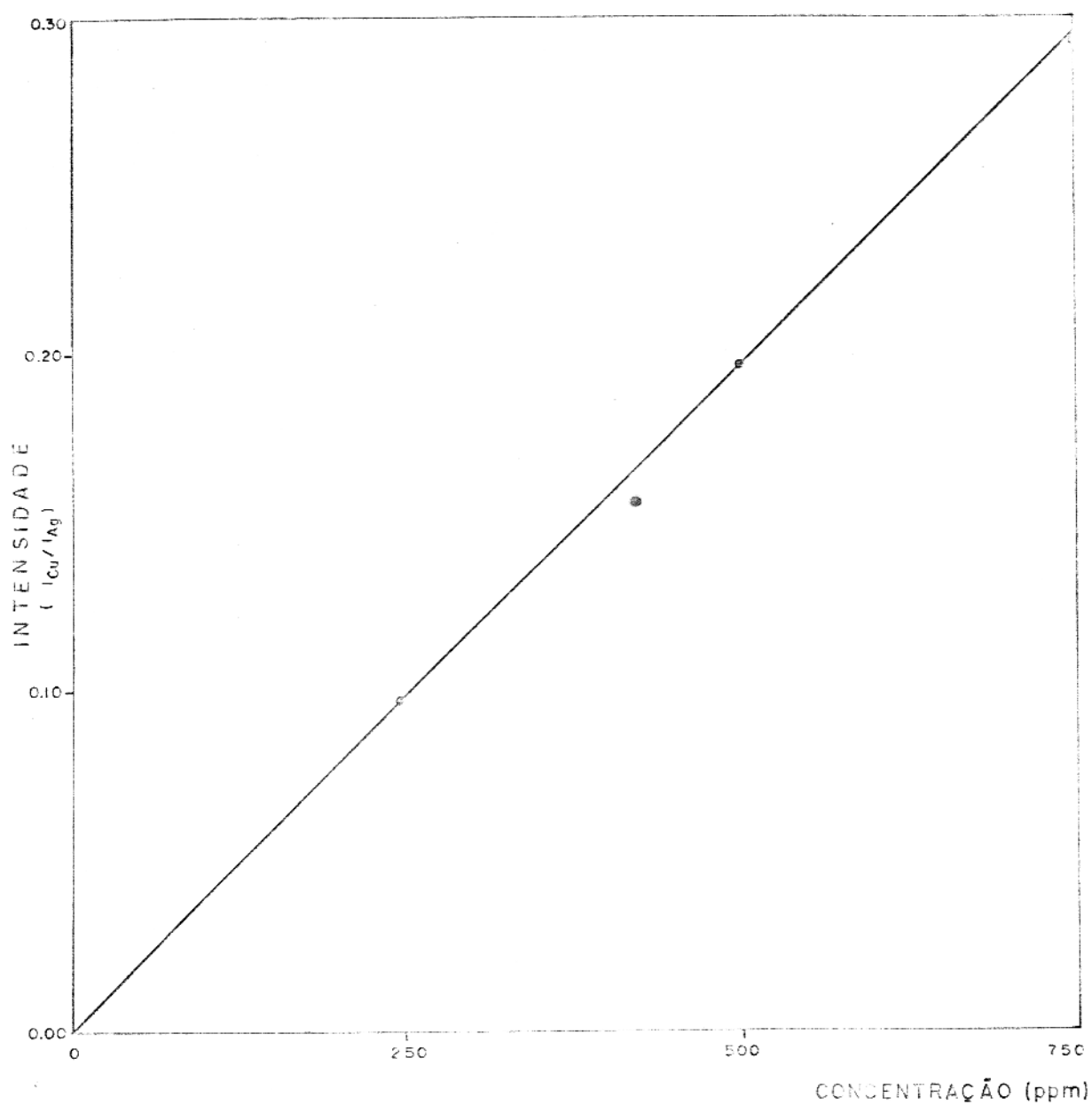


Fig. A/1-Análise espectroquímica de emissão. Curvo analítico para o COBRE.

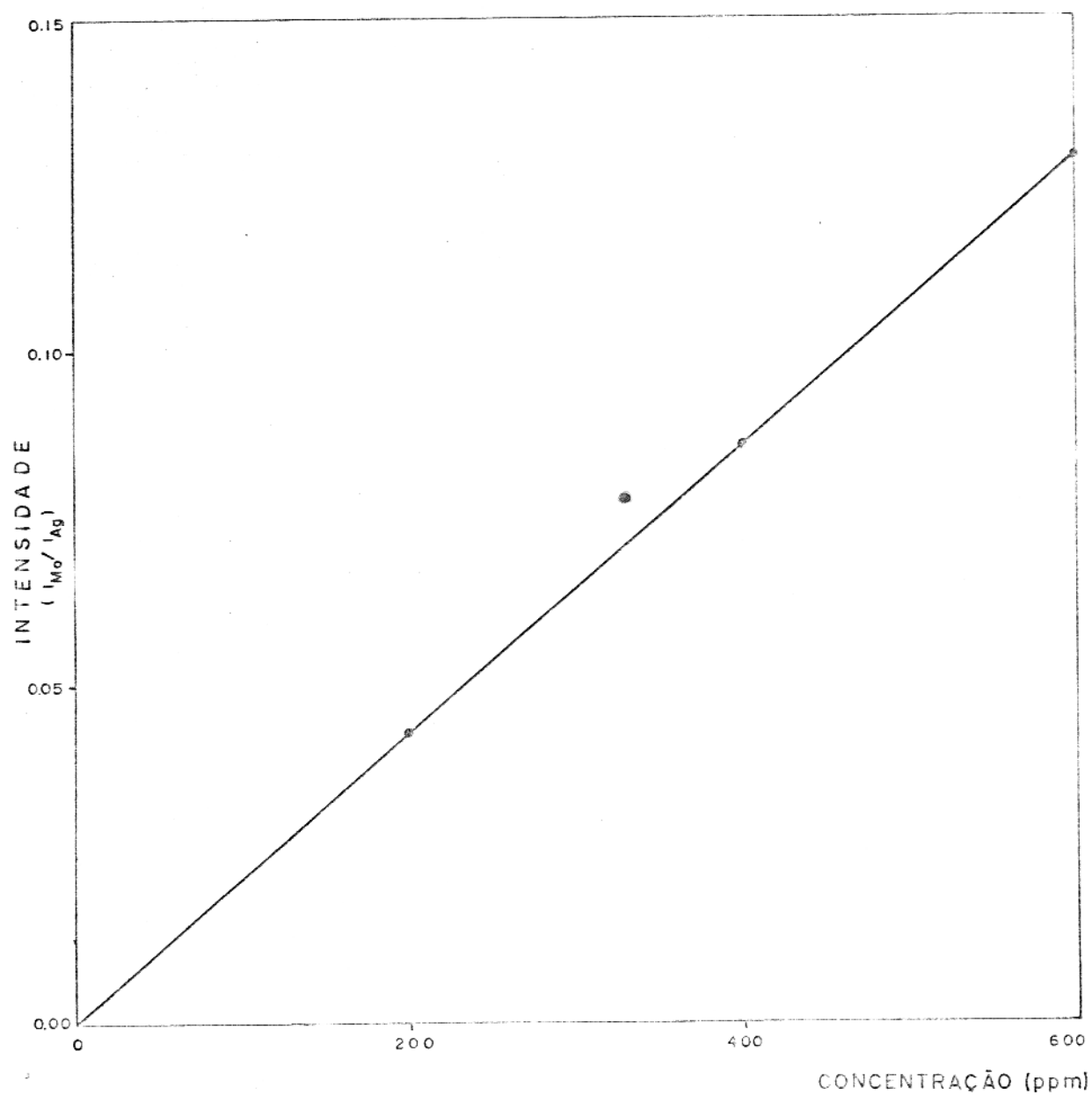


Fig. A/2- Análise espectroquímica de emissão. Curva analítica para o MOLIBDÊNIO.

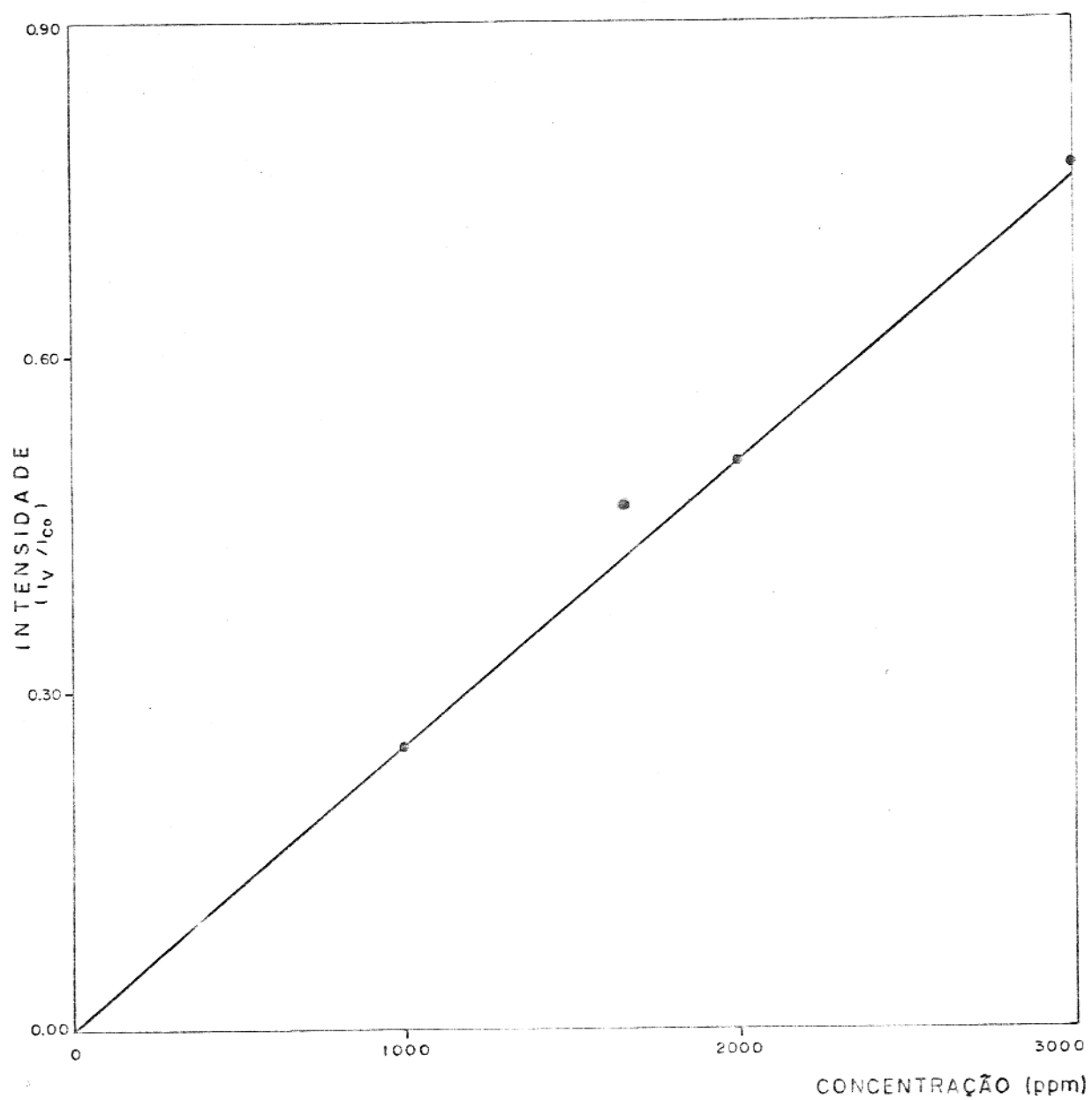


Fig. A/3— Análise espectroquímica de emissão. Curva analítica para o VANÁDIO.

TABELA A/2 : Índices hidrogeoquímicos calculados para as águas coletadas. Lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Chapada de Pirocaua (MA). Poços 1, 3 e 5.

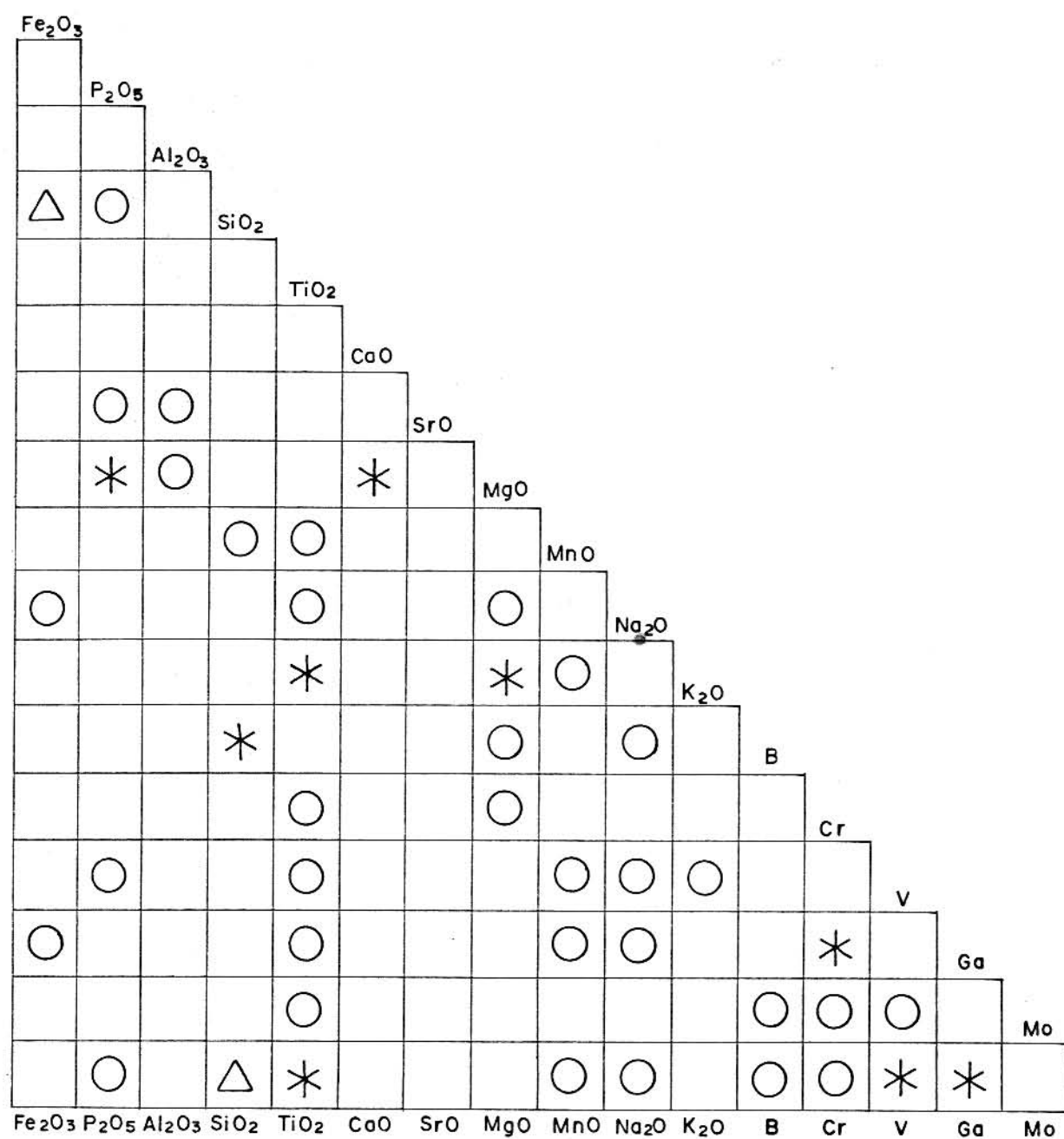
	<u>Poço 1</u>	<u>Poço 3</u>	<u>Poço 5</u>
rK/rNa	0,171	0,218	0,127
rCl/rHCO ₃	4,8	2,9	3,23
rSO ₄ /rCl	0,047	0,045	0,048
$\frac{rCl - rNa - rK}{rCl}$	0,268	0,153	0,30

TABELA A/3 : Valores numéricos de mobilidades relativas de constituintes químicos em ambiente laterítico. Rocha - mãe considerada: rocha metamórfica de baixo grau de acordo com Wedepohl (1969). Lençóis aquíferos circulantes em perfil de alteração. Chapada do Pirocaua (MA).

	a(%)	b(ppm)	mobilidade relativa
SiO ₂	62	0,82	0,005
Al	8,8	0,39	0,02
Fe	6	0,13	0,008
Ca	1,4	<1	<0,3
Sr	0,0524	<1	<7
Mg	1,4	<1	< 0,3
Na	1,4	2,08	0,54
K	3,4	0,62	0,07
SO ₄	0,03	0,31	3,8
Cl	0,018	4,93	100
PO ₄	0,36	0,44	0,45

TABELA A/ 4 : Expressões de produtos de solubilidade (a 25°C), em meio ácido. Dados de Vieillard, Tardy e Nahon

Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$2\log[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 + 2\log[\text{H}_4\text{SiO}_4]$	=	7,63
Gibbsita	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\log[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$	=	8,24
Crandallita	$\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\log[\text{Ca}^{2+}] / [\text{H}^+]^2 + 3 \log[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 + 2 \log[\text{H}_3\text{PO}_4]$	=	21,95
Wavellita	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot \frac{5}{2} \text{H}_2\text{O}$	$3\log[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 + 2\log[\text{H}_3\text{PO}_4]$	=	12,95
Augelita	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$	$3\log[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 + \log[\text{H}_3\text{PO}_4]$	=	10,47
Variscita	$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\log[\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3 + \log[\text{H}_3\text{PO}_4]$	=	2,67



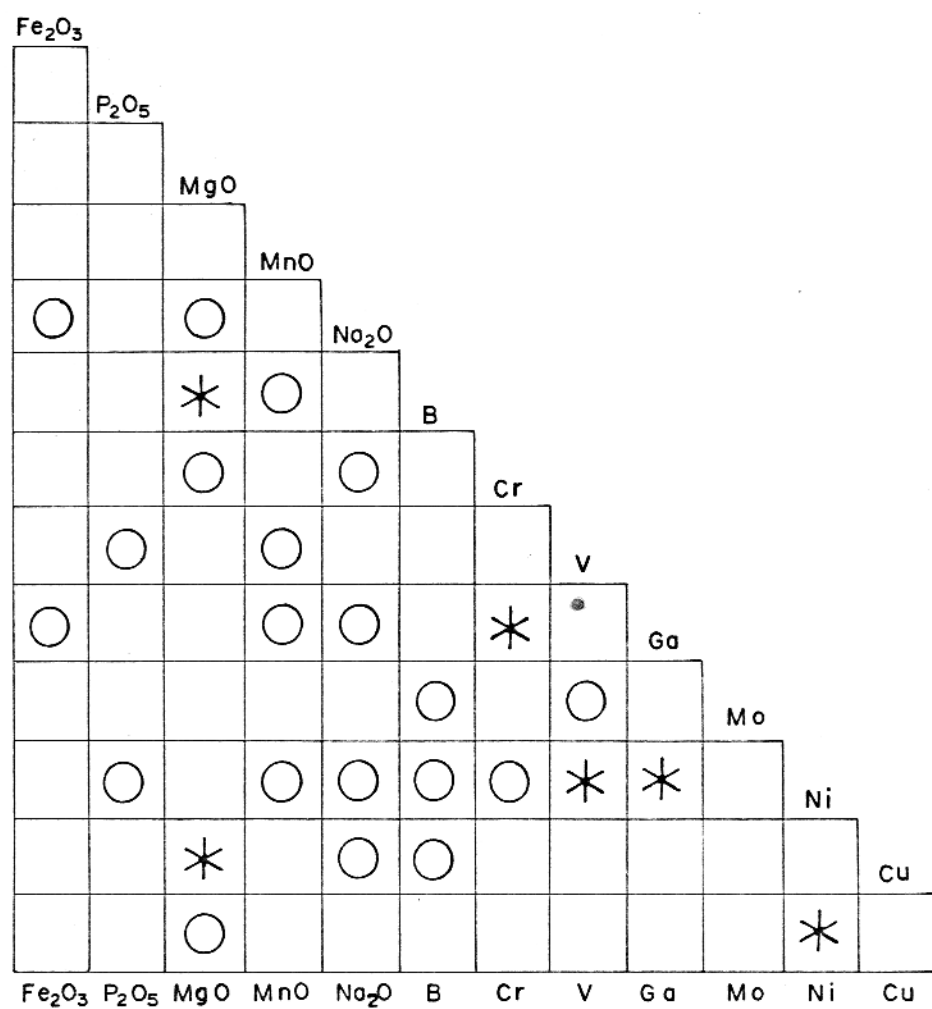
LEGENDA

Δ < -70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

Fig. A/5 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUAUA (MA) POÇO 1.

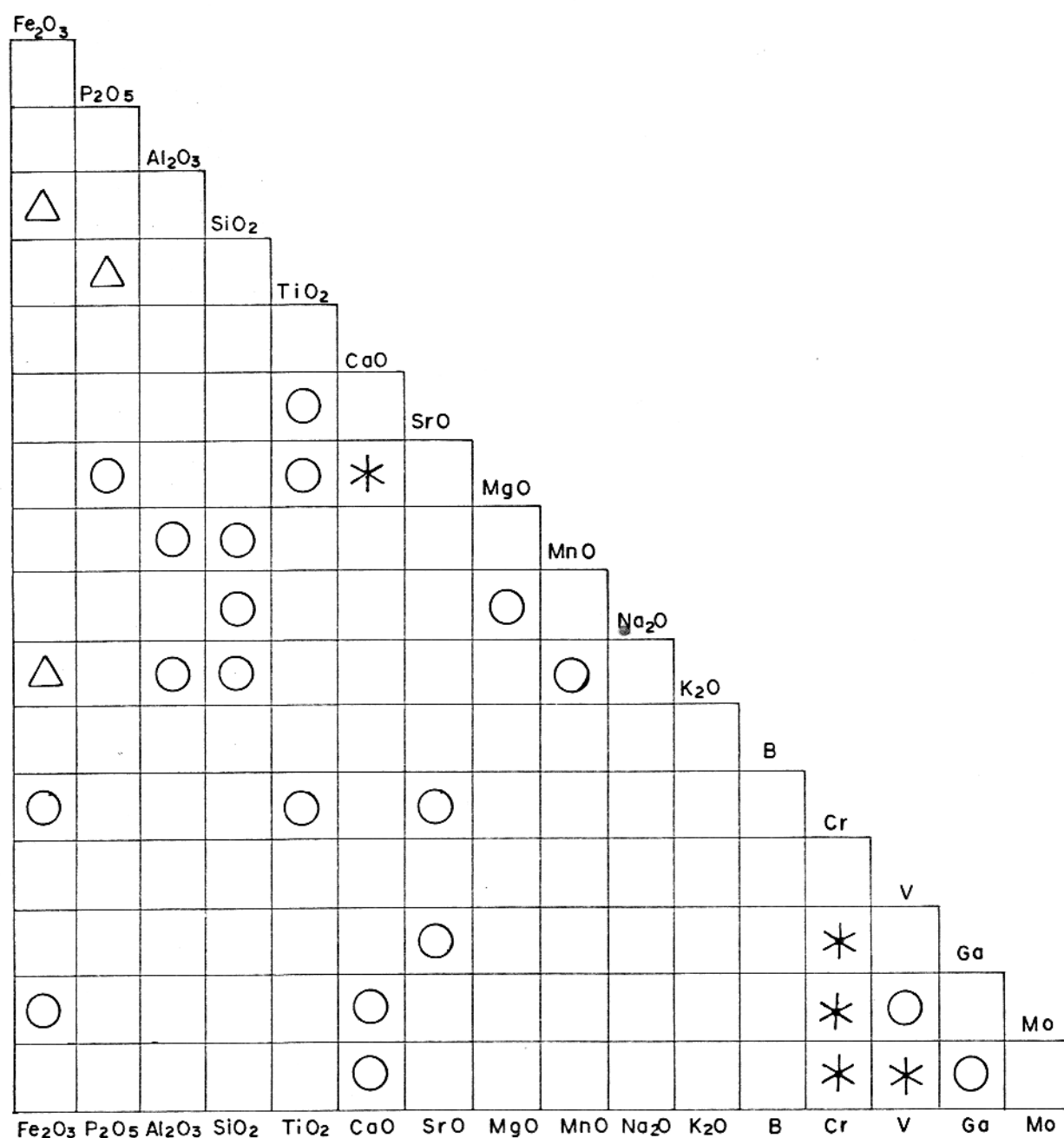


LEGENDA

$$40 \leq \bigcirc \leq 70$$

$$* > 70$$

Fig. A/6 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 1.



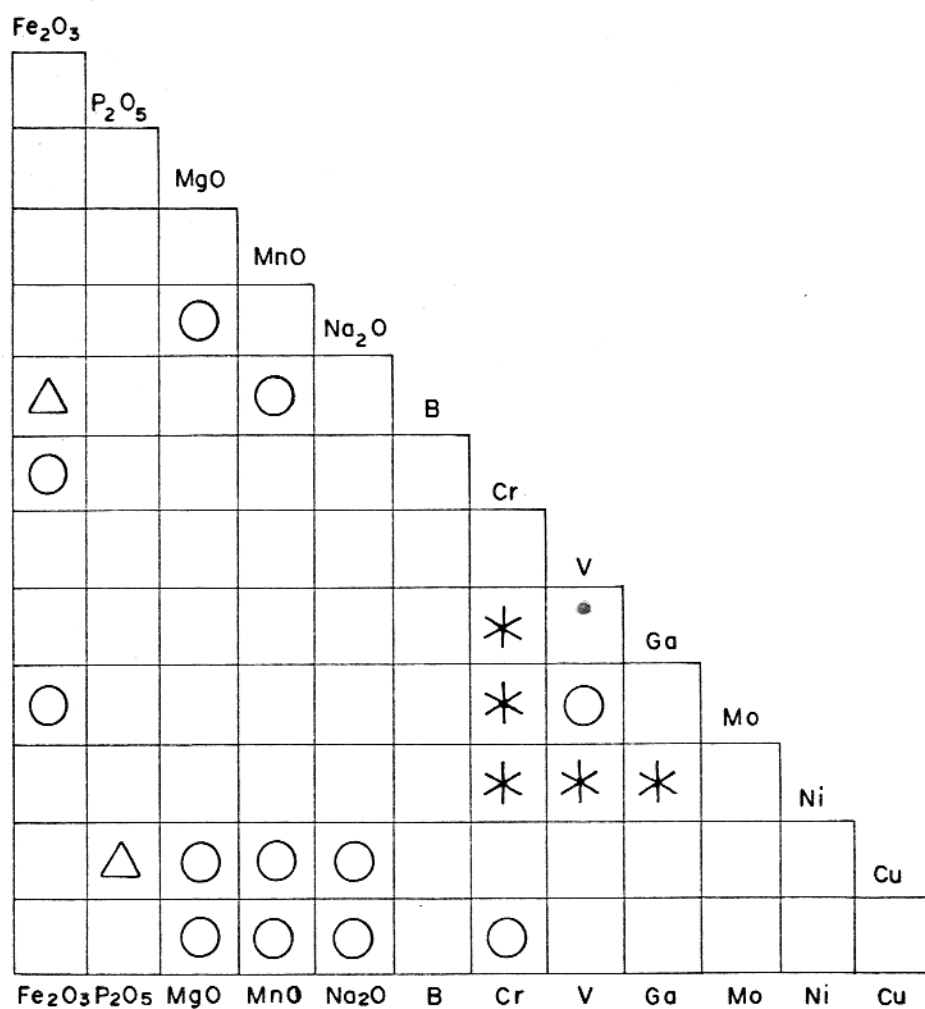
LEGENDA

△ < - 70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

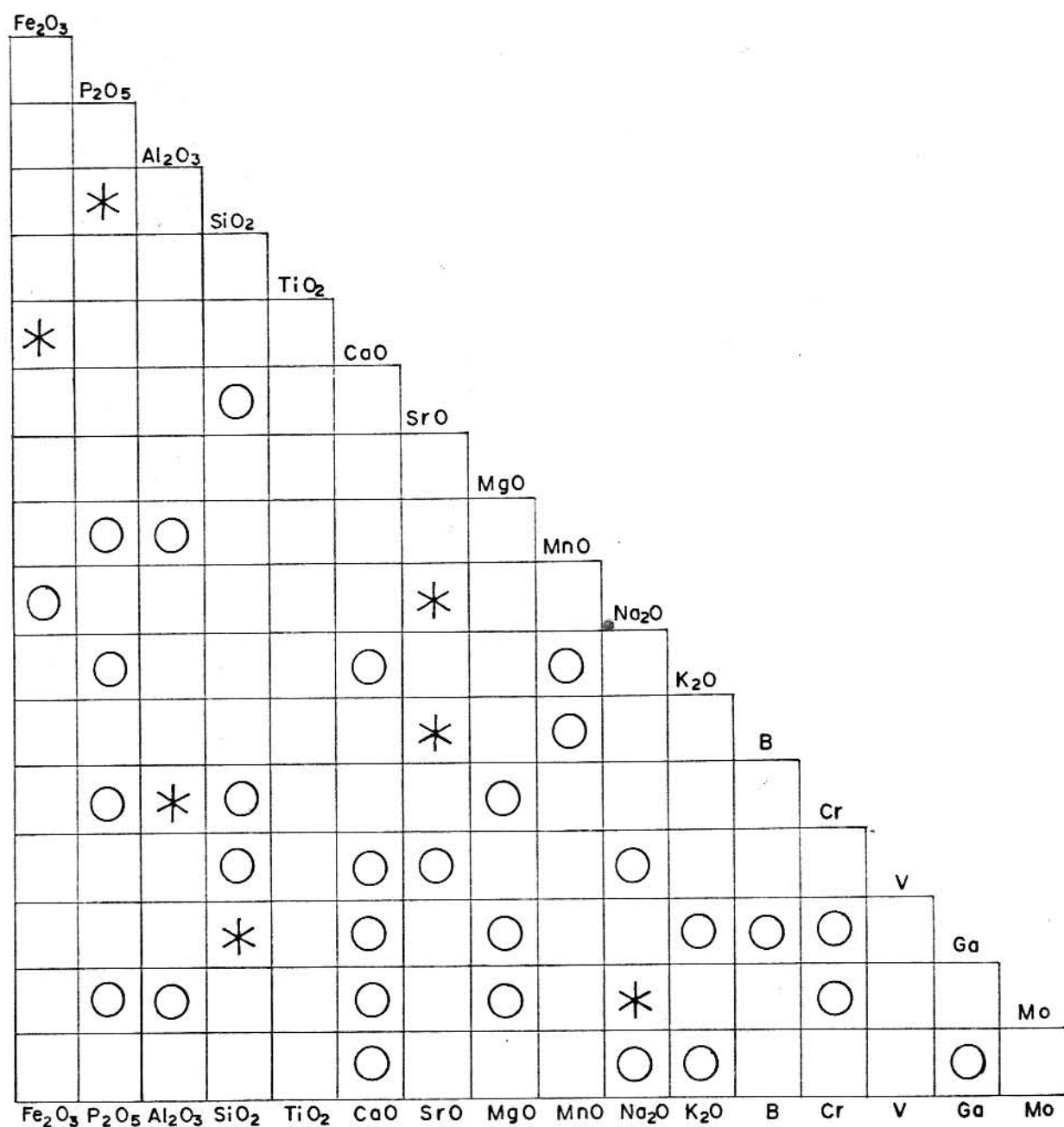
Fig. A/7 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 3.



LEGENDA

$\Delta < -70$
 $40 \leq \bigcirc \leq 70$
 $* > 70$

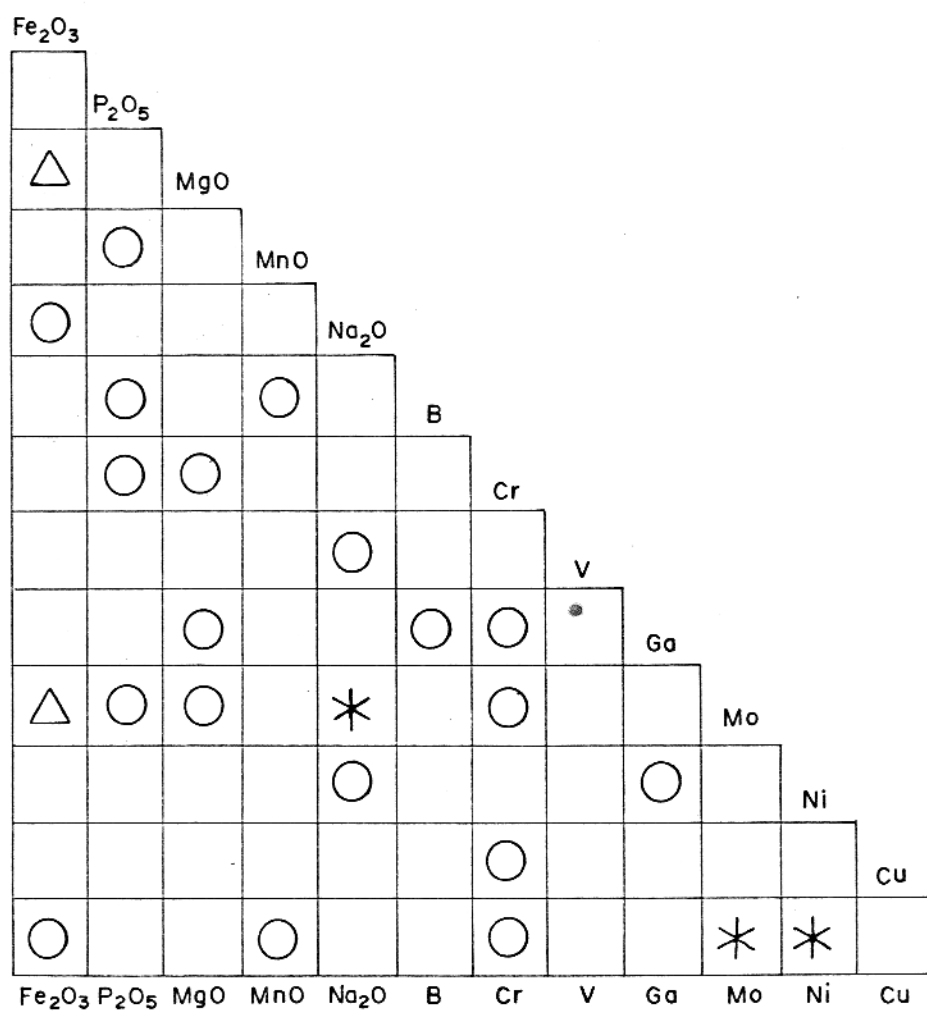
Fig. A/8- MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 3.



LEGENDA

 $40 \leq \bigcirc \leq 70$
 $* > 70$

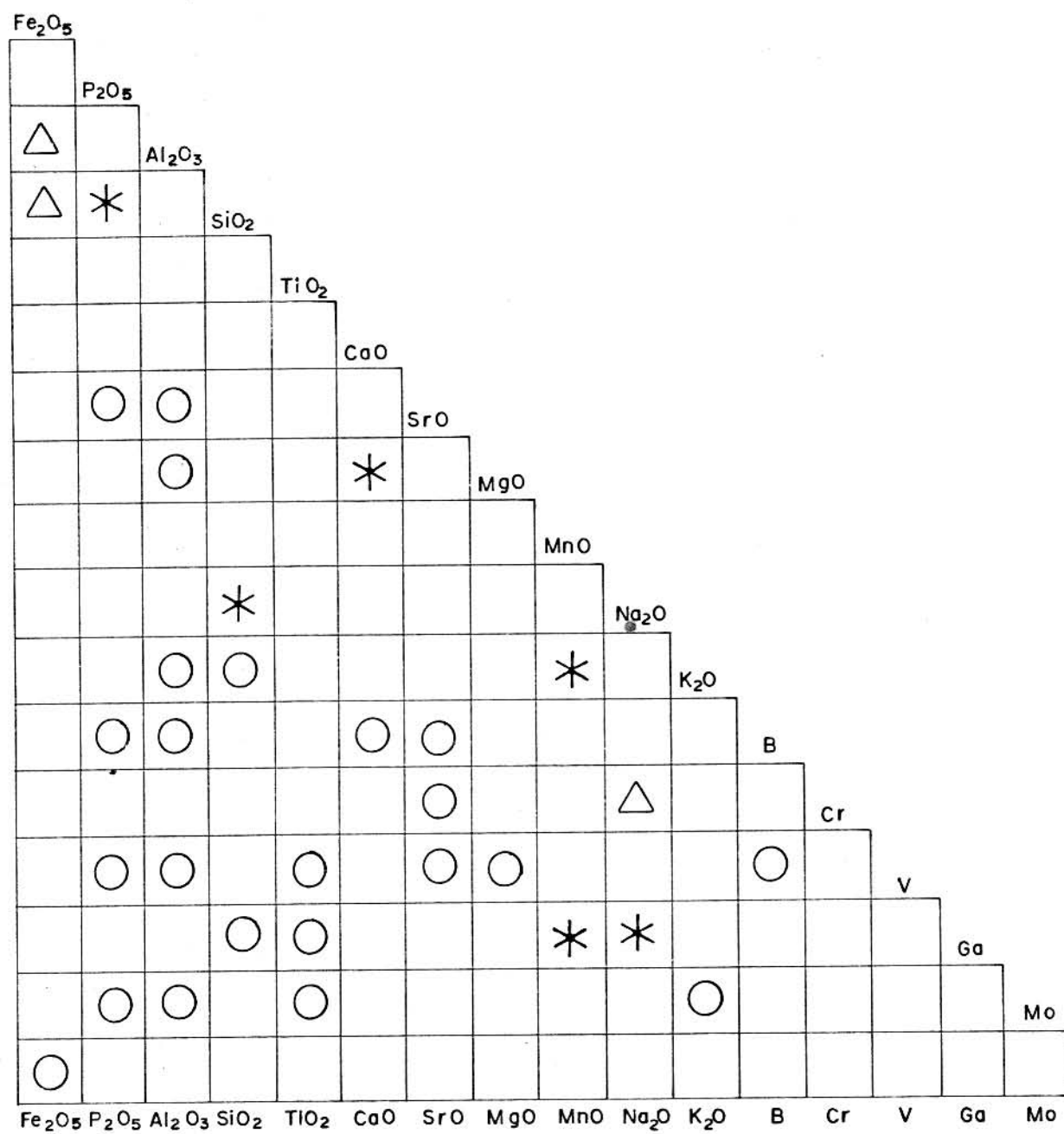
Fig. A/9 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 5



LEGENDA

△ < - 70
 40 ≤ ○ ≤ 70
 * > 70

Fig. A/10-MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 5.



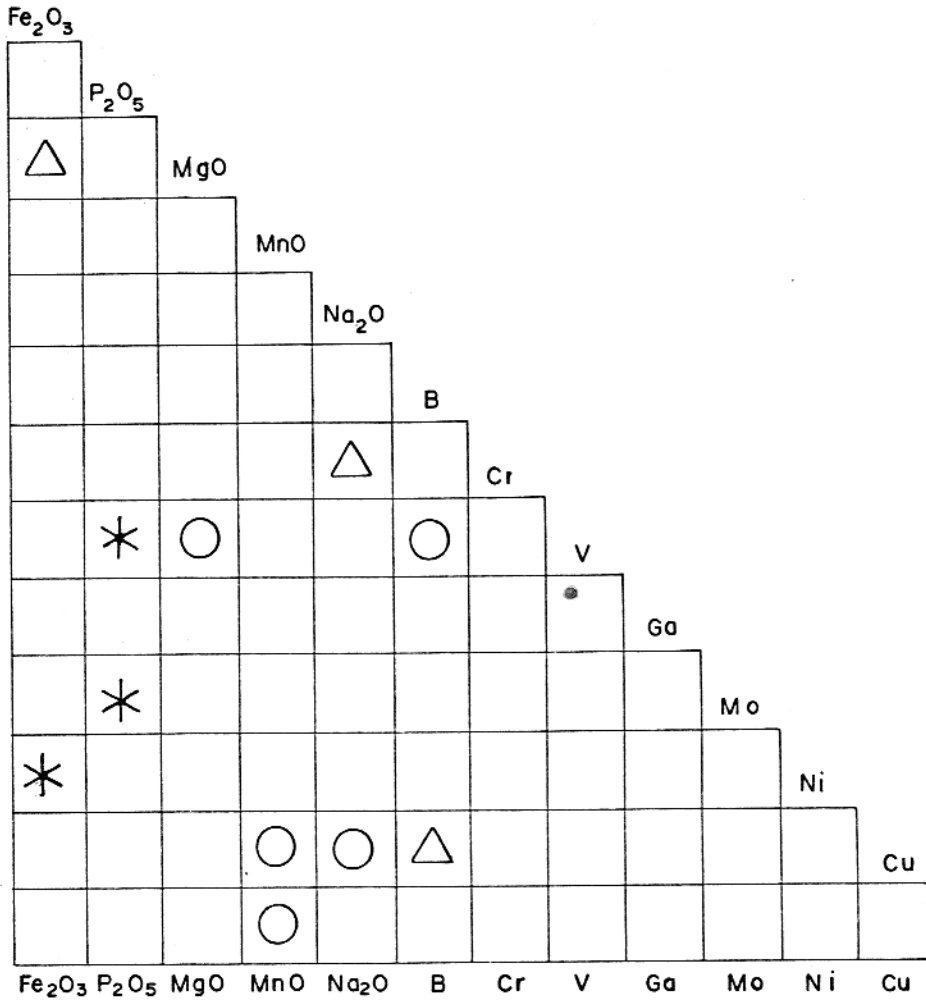
LEGENDA

Δ < -70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

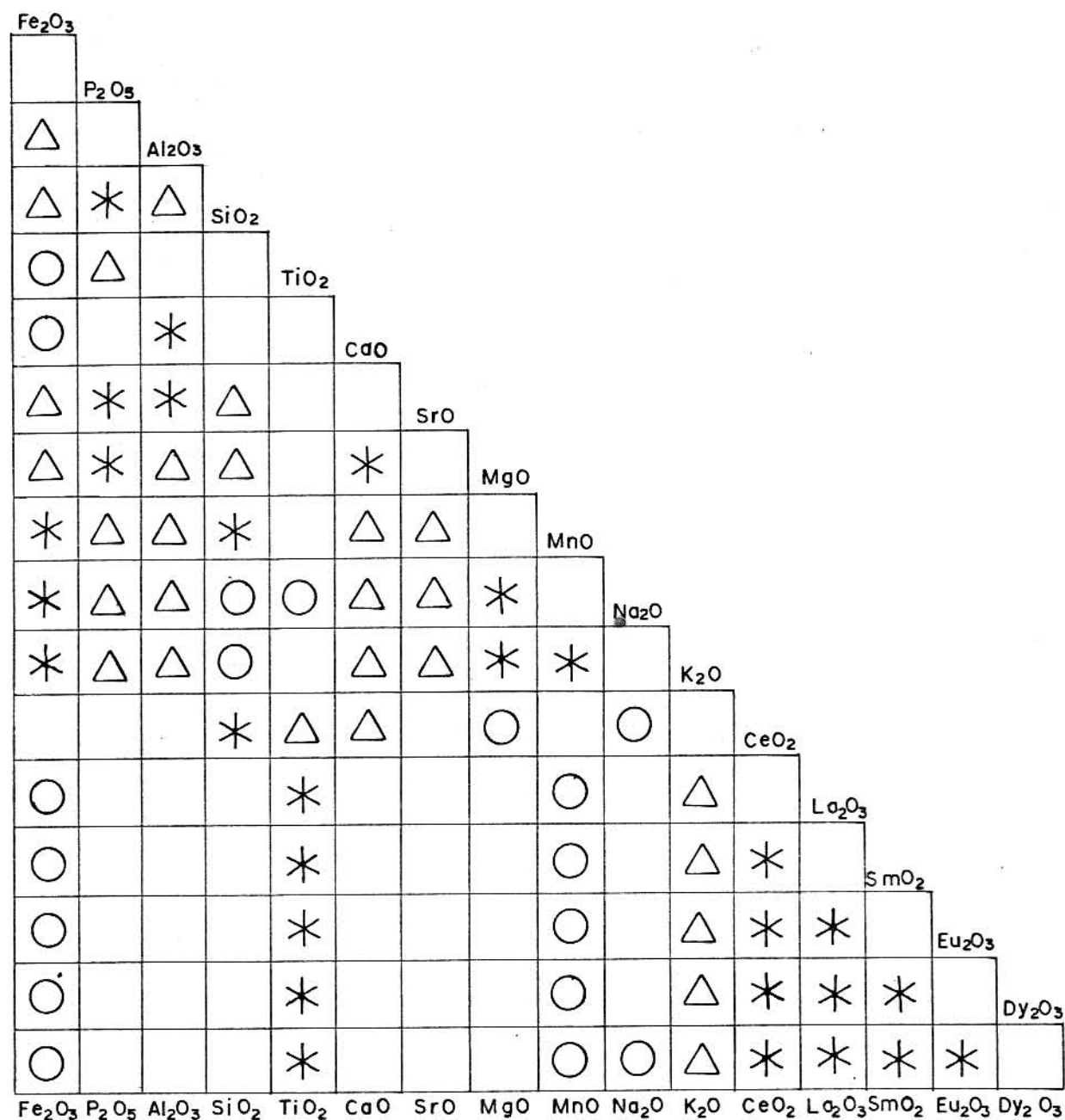
Fig. A/ II - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 7.



LEGENDA

$\Delta < -70$
 $40 \leq \bigcirc \leq 70$
 $* > 70$

Fig. A/12-MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TRAÇOS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA), POÇO 7



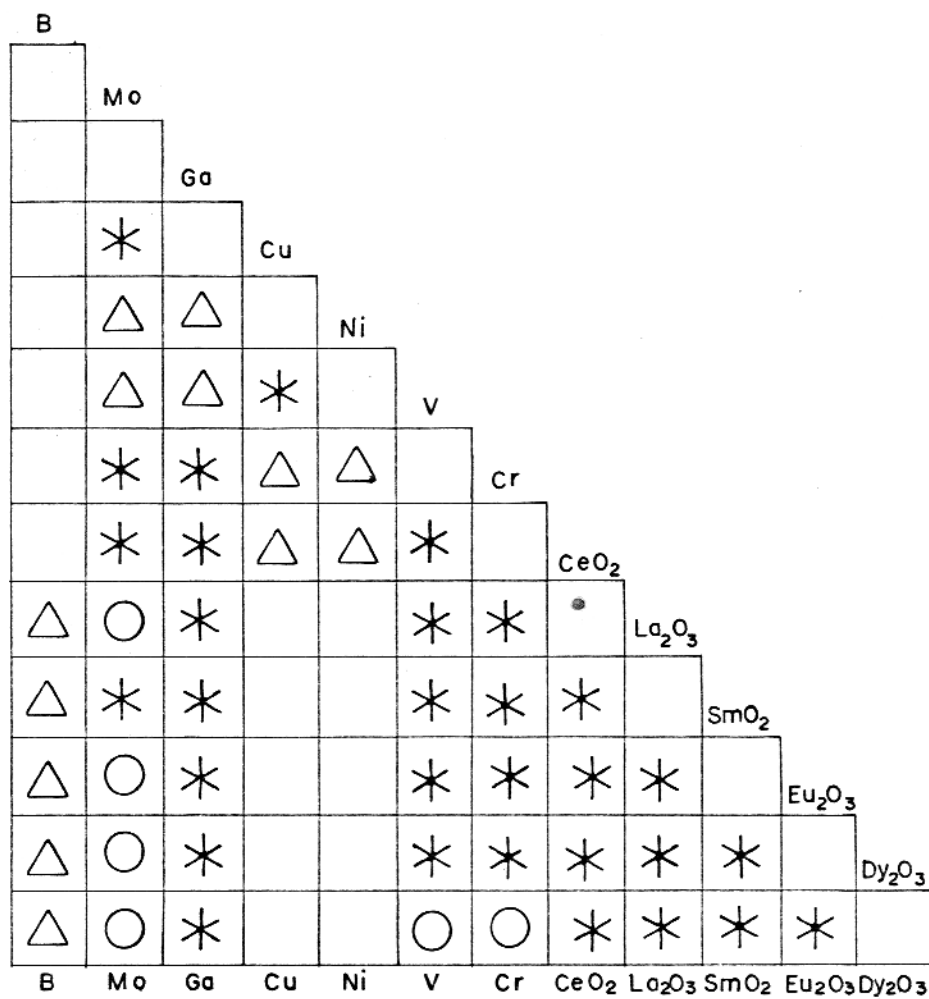
LEGENDA

△ < -70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

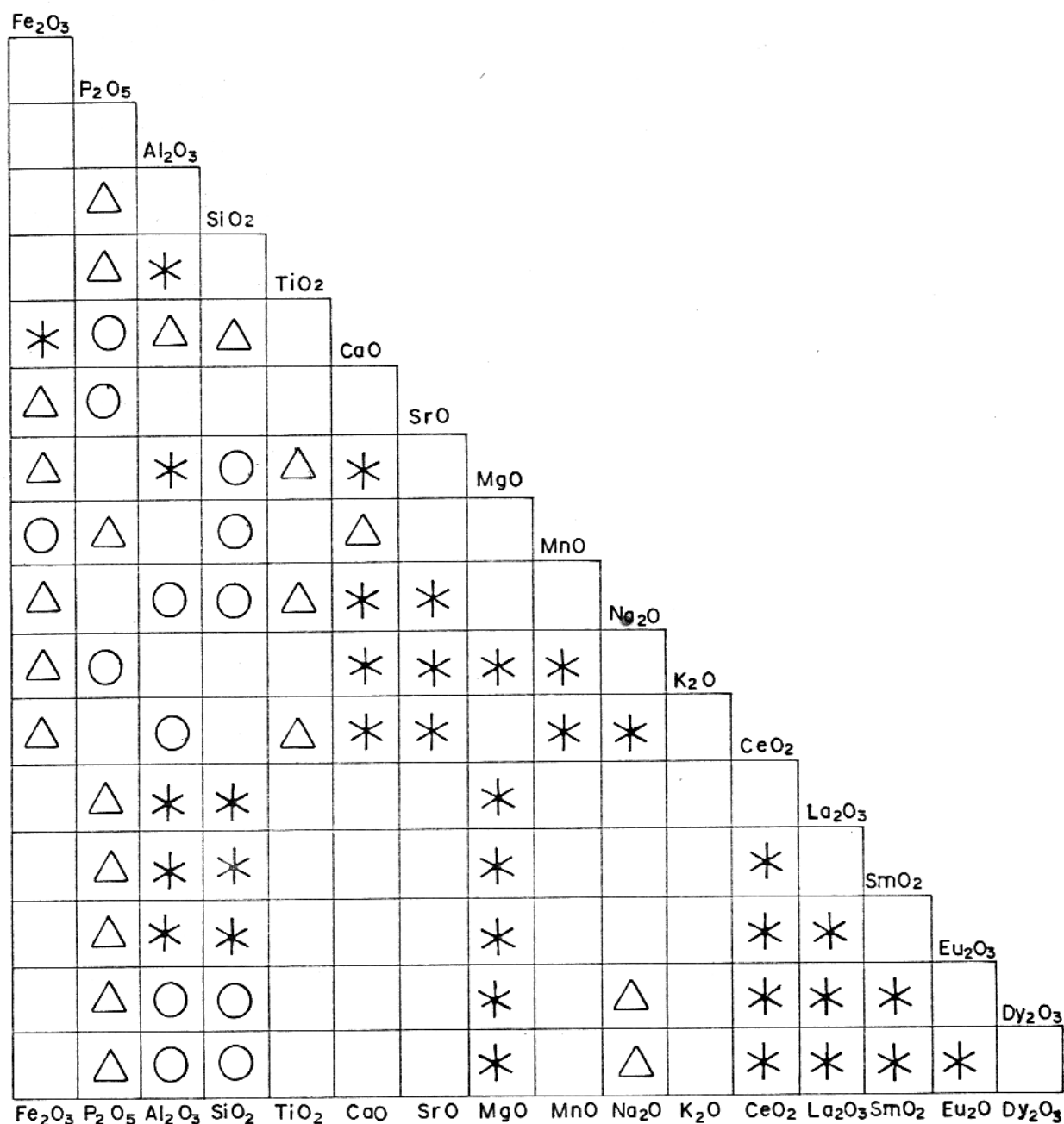
Fig. A/13-MATRIZ DE CORRELAÇÃO.ELEMENTOS MAIORES, MENORES E
TERRAS RARAS.PERFIL DE ALTERAÇÃO.PIROCAUA(MA) POÇO 1



LEGENDA

$\Delta < -70$
 $40 \leq \bigcirc \leq 70$
 $* > 70$

Fig. A/ 14-MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS TRAÇOS E TERRAS RARAS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 1.



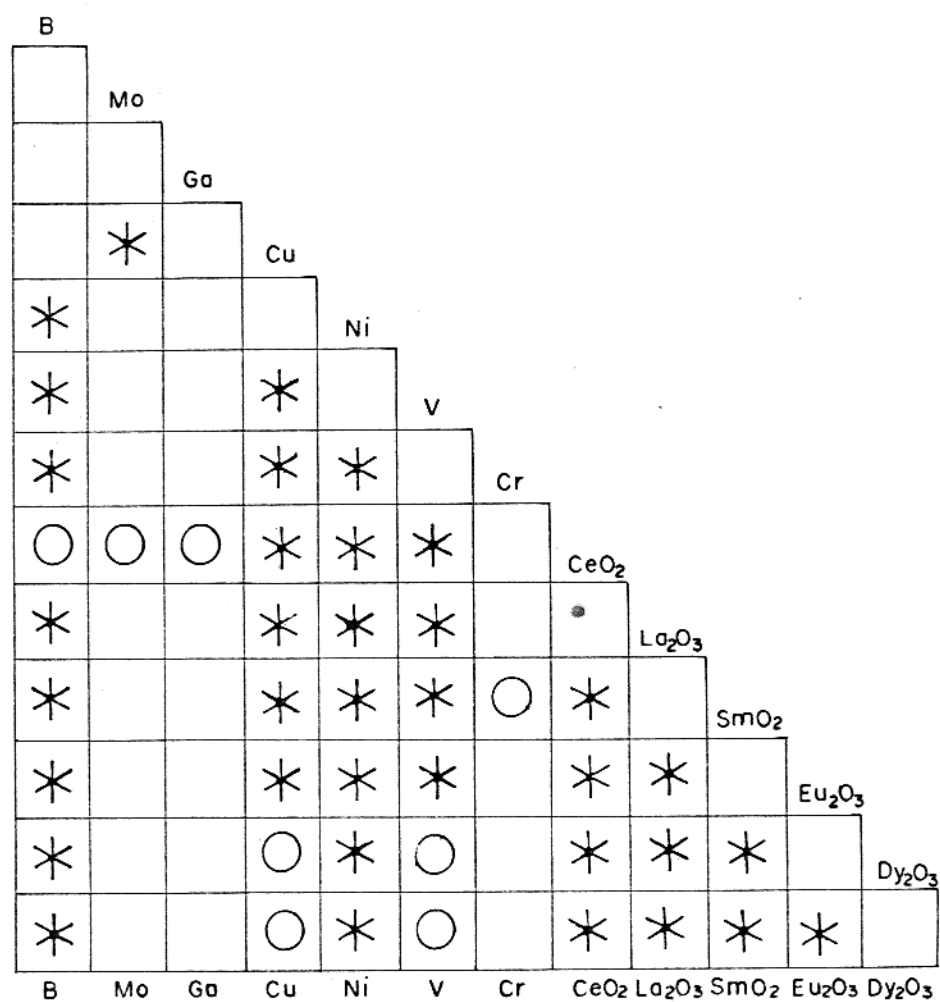
LEGENDA

Δ < -70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

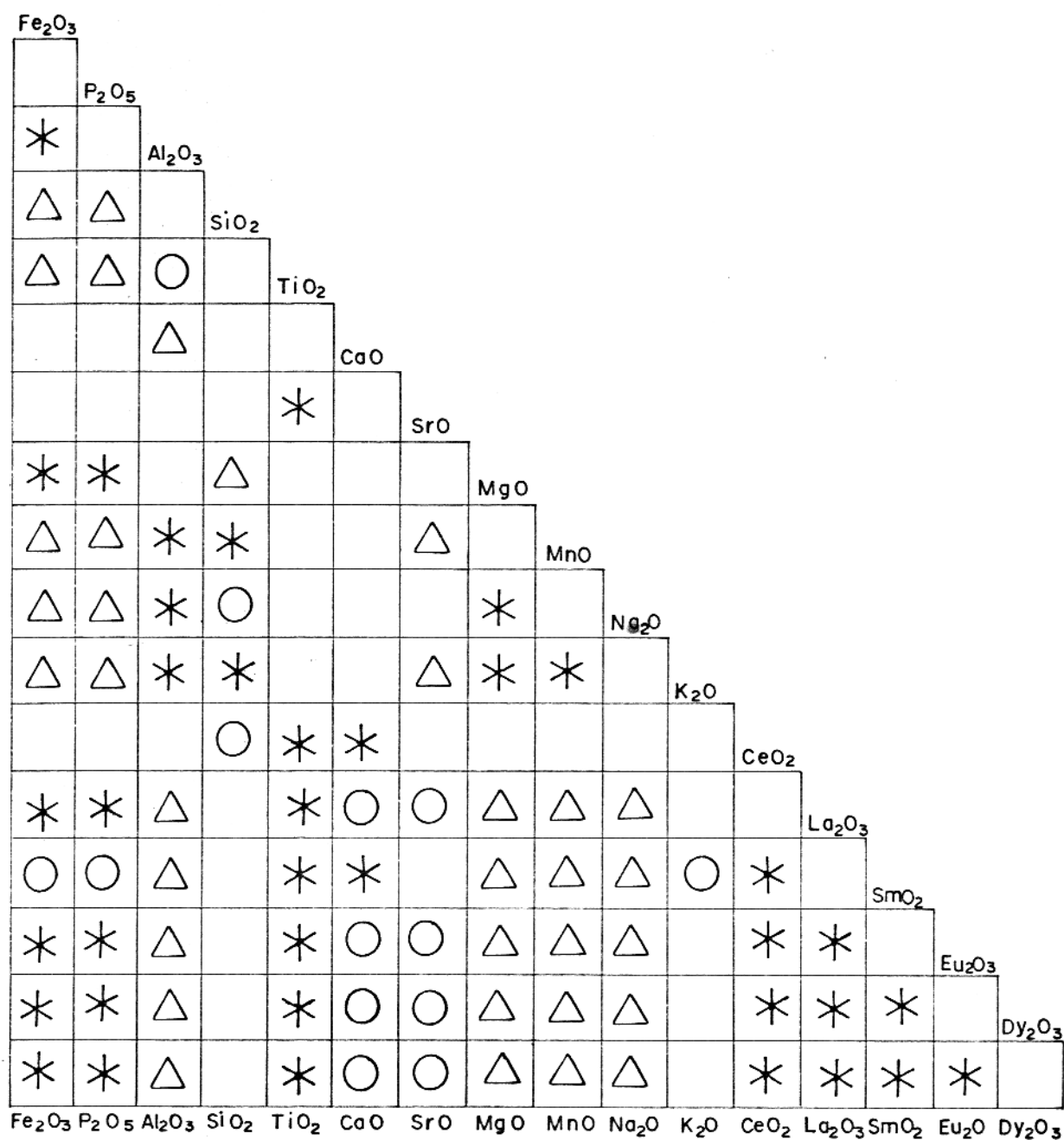
Fig. A/15 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TERRAS RARAS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA) POÇO 5.



LEGENDA

$40 \leq \bigcirc \leq 70$
 $* > 70$

Fig. A/16- MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS TRAÇOS E TERRAS RARAS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA), POÇO 5.



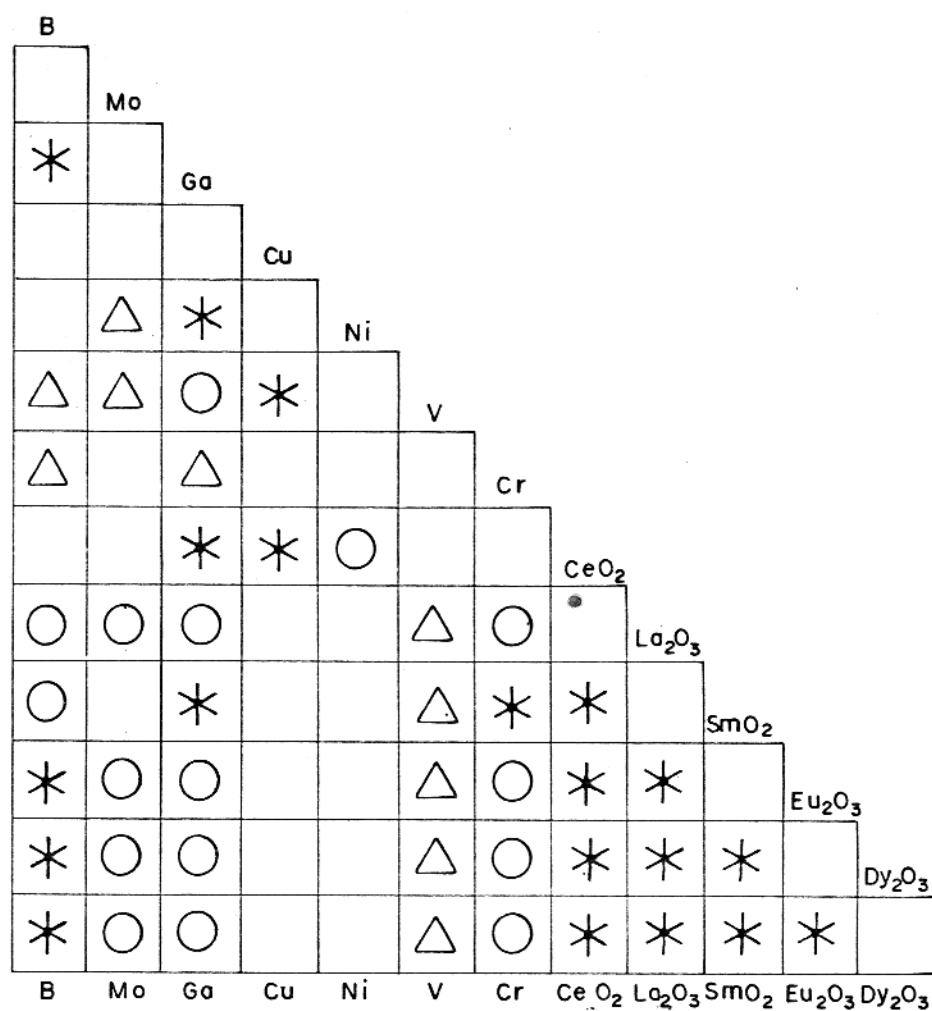
LEGENDA

Δ < -70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

Fig. A/17 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS MAIORES, MENORES E TERRAS RARAS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA) POÇO 7.



LEGENDA

△ < - 70

40 ≤ ○ ≤ 70

* > 70

Fig. A/18 - MATRIZ DE CORRELAÇÃO. ELEMENTOS TRAÇOS E TERRAS RARAS. PERFIL DE ALTERAÇÃO. PIROCAUA (MA). POÇO 7.



FOTO A/1 : Vegetação do Cimo da Serra - Na parte central do platô predomina uma vegetação rasteira (notadamente gramíneas), escassamente espalhados na carapaça laterítica, enquanto nas suas encostas há predominância de árvores de grande porte cataacteriísticas da hiléia amazônica.

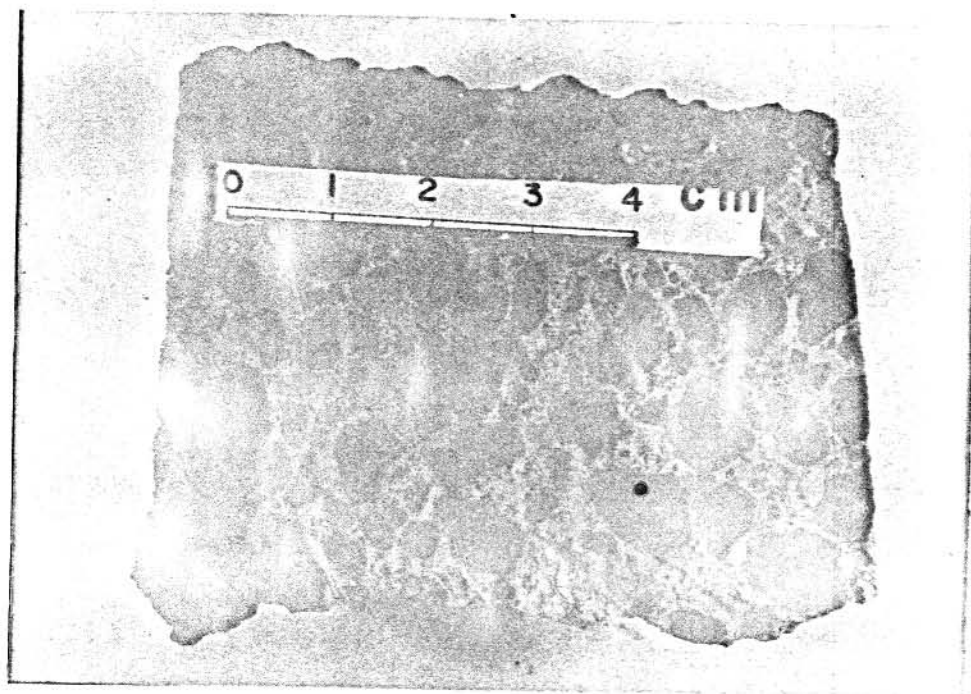


FOTO A/2 : Fosfato tipo "Pele de Onça" - Constituído por nódulos de oxi - hidróxidos de ferro envolvidos por uma massa branca amarelada, terrosa, de fosfato de alumínio (augelita) e fosfato de alumínio e cálcio (crandallita - goyazita).

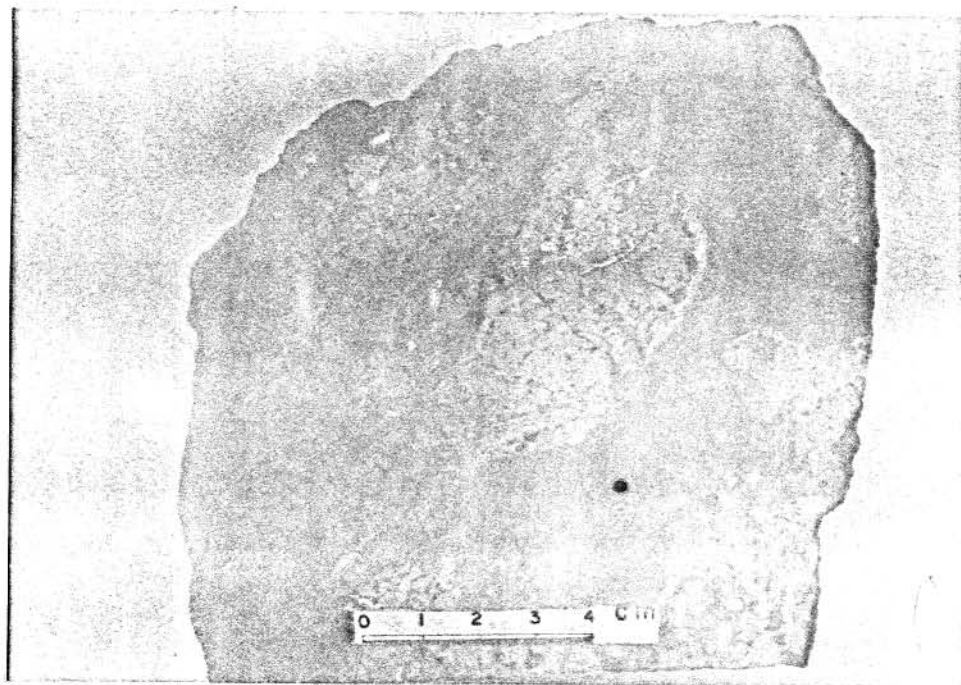


FOTO A/3 : Oólitos e Pisólitos de fosfato de alu
mínio (Augelita) e alumínio - cálcio
(crandallita-goyazita) - O material claro
é constituído de oólitos e pisólitos
de augelita e crandallita-goyazita,
enquanto a parte escura são os oxi-hidr
óxidos de ferro.

```

10 REM *** GRAVACAO DOS DADOS BRUTOS ***
20 REM *** MAXIMO DE 6*10=60 AMOSTRAS ***
30 DIM ASI(6,10)
40 DISP "NO. DO PRIMEIRO ARQ. DE DADOS";
50 INPUT F
60 DISP "VAR., AMOSTRAS";
70 INPUT M, N
80 FOR K=1 TO M
90 FOR J=1 TO N
100 GOSUB 210
110 DISP "AMOSTRA"J", VAR. "K;
120 INPUT ACI, L]
130 DISP "VALOR="ACI, L]"SIM#0; NAO=0";
140 INPUT F0
150 IF F0=0 THEN 110
160 NEXT J
170 STORE DATA K+F-1, A
180 NEXT K
190 DISP "FIM DA GRAVACAO"
200 END
210 I=INT((J-1)/10)+1
220 L=J-(I-1)*10
230 RETURN

```

PROGRAMA A/1 : Programa para gravação dos dados brutos utilizado no cálculo da matriz de correlação. Davis, 1973

```

10 REM *** PADRONIZACAO DE UMA DISTRIBUICAO NORMAL OU LOG-NORMAL
20 REM *** MAXIMO DE 6*10=60 AMOSTRAS ***
30 DIM AS(6,10)
40 DISP "NO. DO PRIMEIRO ARQ. DE DADOS";
50 INPUT F
60 DISP "VAR.,AMOSTRAS";
70 INPUT M,N
80 DISP "NORMAL OU LOG-NORMAL?N/L";
90 INPUT A$
100 FOR K=1 TO M
110 M1=Q=0
120 LOAD DATA K+F-1,A
130 FOR J=1 TO N
140 GOSUB 360
150 IF A$="N" THEN 210
160 IF A$="L" THEN 180
170 GOTO 80
180 IF A(I,L)#0 THEN 200
190 A(I,L)=1
200 A(I,L)=LOG(A(I,L))
210 M1=M1+A(I,L)
220 Q=Q+A(I,L)^2
230 NEXT J
240 S=SQR(Q/(N-1)-(M1^2/N)/(N-1))
250 M1=M1/N
260 FOR J=1 TO N
270 GOSUB 360
280 A(I,L)=(A(I,L)-M1)/S
290 IF A$="N" THEN 310
300 A(I,L)=EXP(A(I,L))
310 NEXT J
320 STORE DATA K+F-1,A
330 NEXT K
340 DISP "P R O N T O"
350 END
360 I=INT((J-1)/10)+1
370 L=J-(I-1)*10
380 RETURN

```

PROGRAMA A/2 : Programa para padronização de uma distribuição normal utilizado no cálculo da matriz de correlação. Davis, 1973

```

10 COM C$(16,16),M
11 REM *** CALCULO DA MATRIZ DE CORRELACAO ENTRE AS VARIAVEIS ***
12 REM *** CADA REGISTRO CONTEM, NO MAXIMO, 786 AMOSTRAS POR VARIABEL
13 REM *** MAXIMO DE 6*10=60 AMOSTRAS ***
20 DIM X$(6,10),Y$(6,10)
30 DISP "NORMAL OU LOG-NORMAL? N/L";
40 INPUT A$
50 DISP "VAR. , AMOSTRAS";
60 INPUT M,N
90 DISP "ARQ. INICIAL";
100 INPUT F
110 Q=INT((N-1)/10)+1
120 FOR K=1 TO M
125 FIND K+F-1
130 LOAD DATA K+F-1,X
140 FOR J=1 TO K
141 IF J#K THEN 146
143 C$(J,K)=1
145 GOTO 420
146 FIND J+F-1
150 LOAD DATA J+F-1,Y
160 S1=S2=S3=S4=S5=0
170 FOR I=1 TO Q
180 D=(N>10*I)
190 P=10+ NOT D*(N-10*I)
200 FOR L=1 TO P
210 X0=X$(I,L)
220 Y0=Y$(I,L)
230 IF A$="N" THEN 330
240 IF A$="L" THEN 270
260 GOTO 30
270 IF X0#0 THEN 290
280 X0=1
290 X0=LOGX0
300 IF Y0#0 THEN 320
310 Y0=1
320 Y0=LOGY0
330 S1=S1+X0*Y0
340 S2=S2+X0
350 S3=S3+Y0
360 S4=S4+X0^2
370 S5=S5+Y0^2
380 NEXT L
390 NEXT I
400 C$(K,J)=(S1-S2/N*S3)/SQR((S4-S2/N*S2)*(S5-S3/N*S3))
410 C$(J,K)=C$(K,J)
420 NEXT J
430 NEXT K
460 FOR I=1 TO M
470 FOR J=1 TO I
480 WRITE (15,490)C$(I,J);
490 FORMAT F5.2
500 NEXT J
510 PRINT
520 NEXT I
530 END

```

PROGRAMA A/3 : Programa para cálculo da matriz de correlação.

Davis, 1973

A/X : Composições químicas dos minerais citados neste trabalho e relacionados com Pirocaua (MA).

TR, terras raras

Augelita	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3$
Crandallita-Goyazita	$(\text{Ca}, \text{Sr}) \text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{O}$
Senegalita	$\text{Al}_2\text{PO}_4(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}$
Variscita	$(\text{Al}, \text{Fe}) \text{PO}_4 2\text{H}_2\text{O}$
Wardita	$(\text{Na}, \text{Ca}) \text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4\text{H}_2\text{O}$
Wavellita	$\text{Al}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_3 5\text{H}_2\text{O}$
Goethita	$\alpha - \text{FeO OH}$
Hematita	$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
Gibbsita	$\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$
Rutilo	TiO_2
Anatásio	TiO_2
Dravita	$\text{Na Mg}_3 \text{Al}_3(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_4$
Caulinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Quartzo	SiO_2
Granada	$(\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_4)_3$
Hornblenda	$\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{22}, \text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})_3\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}$
Epidoto	$\text{Ca}(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{OH})\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Sericita	$\text{K}_2(\text{Al}, \text{Fe}, \text{Mg})_4(\text{OH})_4(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}$
Estauroлита	$\text{Fe Al}_9\text{O}_7(\text{OH})(\text{SiO}_4)_4$
Zircão	Zr SiO_4
Monazita	$(\text{Ce}, \text{TR}, \text{T}_h) \text{PO}_4$
Clorita	$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{OH})_8(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$
Grafita	(C) elementar
