UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ESTUDO MINERALÓGICO E GEOQUÍMICO DOS
MINÉRIOS FOSFATADOS DE IRECÊ-BA.**

Viviane Carillo Ferrari

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melti

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

SÃO PAULO
1994

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

ESTUDO MINERALÓGICO E GEOQUÍMICO DOS MINÉRIOS FOSFATADOS DE IRECÊ-BA.

Viviane Carillo Ferrari

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melti

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

COMISSÃO JULGADORA

	nome
Presidente:	Dr. A.J.Melfi
Examinadores:	Dr. J.J.de Oliveira
	Dr ^a M.C.M.de Toledo

ass.

SÃO PAULO
1994

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900004901

**ESTUDO MINERALÓGICO E GEOQUÍMICO DOS
MINÉRIOS FOSFATADOS DE IRECÊ-BA.**

Viviane Carillo Ferrari

Orientador: Prof. Dr. Adolpho José Melti

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

**SÃO PAULO
1994**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr, J.J. de Oliveira da Universidade Federal da Bahia, por abrir o caminho para minha carreira científica, dando o suporte técnico para os estudos dos materiais de alteração, e pelo auxílio nos trabalhos de campo, tanto de infraestrutura, como acompanhamento dos trabalhos desenvolvidos no local.

À CBPM (Companhia Baiana de Pesquisa Mineral) na pessoa do geólogo M.Monteiro, por prestar importantes informações sobre geologia da região e resultados analíticos de sondagens.

Ao Dr. A.Boujo (ORSTOM) pela assistência na pesquisa dos fosfatos sedimentares de Irecê, prestando informações com respeito a mineralogia e quimismo dos testemunhos das sondagens e minérios superficiais.

Ao Dr. R.Flicoteaux (Universidade Aix-Marseille III) pelas informações preliminares a cerca da geoquímica do minério primário e análises ao Infravermelho.

À Profa. Dra. L.S.Marques pela agilização das análises por ativação neutrônica para os ETR e acompanhamento dos resultados.

À Profa. Dra. M.C.Toledo (IG/USP) pelo auxílio nas caracterizações micromorfológicas dos minérios fosfatados.

Aos técnicos e amigos Cacilda, Helder, Paulo, Rosana (IAG/USP). E aos técnicos Cleide, Suely e Ivan (IG/USP).

Ao Prof. Dr. A.J.Melfi pelo incentivo e orientação prestados durante todas as etapas deste trabalho.

Finalmente, à minha família pelo apoio nas diferentes fases da pesquisa.

RESUMO

As mineralizações fosfatadas estudadas, localizadas próximas a cidade de Irecê, no centro oeste do Estado da Bahia, ocorrem associadas a níveis estromatolíticos encaixados nas rochas carbonáticas do Grupo Una, do Proterozóico Superior (± 600 Ma.). As camadas apresentam-se localmente deformadas, posicionadas subverticalmente. Foram caracterizados quatro tipos de minérios, um primário, estromatolítico e três outros secundários ("casa de abelha", "cascalho" e "rolados") formados pela alteração intemperica das rochas mineralizadas ou do minério primário.

Os tipos "casa de abelha" e "cascalho" representam as fácies de alteração do minério primário encontrados associados, normalmente, em um mesmo perfil de alteração sob condições climáticas atuais. O intemperismo leva a um enriquecimento em P_2O_5 por lixiviação dos carbonatos e preservação das apatitas. Nestes tipos ocorre também um enriquecimento em ETR com o intemperismo. Apesar de sua alta estabilidade nas condições atuais, que são relativamente brandas, a apatita, único mineral portador de fósforo destas fácies, apresenta algumas feições de dissolução. Análises detalhadas ao RX e IV, revelaram que a apatita do perfil é do tipo fluorapatita empobrecida em CO_2 , com pequenas variações estruturais, ao longo do perfil.

O minério fácies "rolados", do tipo nodular e do tipo brecha, é constituído de fragmentos estromatolíticos (com ou sem córtex aluminoso) cimentados por uma matriz alumino fosfatada (millisita). Os vazios são preenchidos por fosfato aluminoso da família da crandallita, apatita secundária, caolinita e gibbsita. As apatitas secundárias do tipo fluorapatita sofrem uma pronunciada dissolução. A fácies "rolados" é formada pela evolução superficial do minério primário em condições tropicais mais úmidas, laterizantes e que certamente ocorreram em épocas anteriores.

ABSTRACT

The phosphate' ore of Irecê, in the center-west of Bahia State, occurs associated with stromatolitics levels. The area of study insert in the sequence of carbonate rocks of Una Group, upper Proterozoic (± 600 Ma.).

The study permitted to characterize four kinds of ore, one primary, stromatolitic, and other three secondary, "Casa de Abelha", "Cascalho" and "rolados", formed by the weathering alteration of mineralized rocks.

The "casa de abelha" and "cascalho" ores represent the alteration facies of primary ore under actual climatic conditions. The weathering induces to enrichment in P_2O_5 content by leaching of carbonates and preservation of apatites. In these kinds a enrichment in ETR due to weathering, also occurs. Apatite, the only phosphated mineral of those facies, show, although its high stability in the actual conditions, relatively mild, may present some features of dissolution. Analysis from RX and IV, reveal that the apatite's profile is the fluorapatite impoverishes in CO_2 content, with small structural variations.

The ore facies "Rolados", nodular kind and breccia kind, constituted of stromatolitics fragments (with or without aluminous coating) cemented by a aluminum phosphate groundmass (millisite) with voids filled by mineral of crandallite family, apatite, caolinite and gibbsite. High dissolution can occur in the secondary apatites kind fluorapatite. The "rolados" facies was formed by evolution superficial of primary ore in a wet, tropical climate, in lateritic weathering zone and they surely did occur in age ago.

ÍNDICE

Página

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE ABREVIACÕES i

LISTA DE ILUSTRAÇÕES ii

LISTA DE TABELAS v

CAPÍTULO 1.

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO 2.

ÁREA DE ESTUDO 4

1.1 Posição geográfica 4

1.2 Contexto geológico 5

1.2.1 Litoestratigrafia e sedimentação do Grupo Una 7

Formação Bebedouro 8

Formação Salitre 9

Estromatólitos da Formação Salitre 12

1.3 Fosfatos de Irecê 14

CAPÍTULO 3.

METODOLOGIA 19

3.1 Amostragem 19

3.2 Preparação das amostras 19

3.2 Técnicas Analíticas 20

CAPÍTULO 4.

EVOLUÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DO MINÉRIO FOSFATADO 22

4.1 Caracterização das fácies 22

4.1.1 "Perfil tipo" 22

Rocha Fresca 23

"Casa de Abelha" 26

"Cascalho" 27

Solo.....	30
4.1.2 "Rolados".....	31
4.2 Evolução geoquímica dos fosfatos.....	37
4.2.1 Elementos maiores e traços.....	37
4.2.2 Elementos terras-raras.....	42
4.3 Apatitas.....	49
4.3.1 Difractometria de raios-X.....	52
4.3.2 Espectroscopia de absorção de infravermelho.....	57

CAPÍTULO 5.

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	61
5.1 "Perfil tipo".....	61
5.2 fácies "rolados".....	62

BIBLIOGRAFIA.....	65

PRANCHAS

LISTA DE ABREVIações

Minerais:

C = calcita
Cr = crandallita
F = fluorapatita
K = caolinita
Mi = millisita
Q = quartzo

Gerais:

AAN: análise por ativação neutrônica
AN: ativação neutrônica
ETR: elementos terras-raras
ETRL: elementos terras-raras leves
ETRP: elementos terras-raras pesados
IVTF: infravermelho transformada de Fourier
ME: microsonda eletrônica
MEV: microscópio eletrônico de varredura
MO: microscópio óptico
LP: luz polarizada

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	Página
Figura 1. Mapa de localização e situação da área de estudo.	4
Figura 2. Mapa geológico regional da porção central do Estado da Bahia, mostrando a distribuição do Grupo Bambuí no cráton São Francisco. (INDA & BARBOSA, 1978) ..	6
Figura 3. Correlações entre as colunas litoestratigráficas do Grupo Una na Serra do Ramalho e na Chapada de Irecê (MISI, 1978)..	7
Figura 4. Mapa geológico simplificado da folha de Irecê (SC.24-Y-C-I).	11
Figura 5. Mapa de localização de alvos do Projeto Irecê Lapão Fase III, Reprogramação.	16
Figura 6. Perfil de alteração esquemático.	23
Figura 7. Difratoograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (PIV-1.1) representativa da fácies rocha fresca.	24
Figura 8. Difratoograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (PIV-1.2) representativa da fácies "casa de abelha".	27
Figura 9. Difratoograma de raios-X de fragmentos da amostra pulverizada não orientada (PIV-1.4) representativa da fácies "cascalho" com estrutura preservada.	29

Figura 10. Difratoograma de raios-X de fragmentos da amostra pulverizada não orientada (PIV-1.7) representativa da fácies "cascalho" sem estrutura preservada.....	30
Figura 11. Difratoograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (PIV-1.10) representativa da matriz do solo.....	31
Figura 12. "Scanner" da amostra representativa da fácies "rolados" tipo nodular.....	32
Figura 13. "Scanner" da amostra representativa da fácies "rolados" tipo brecha.....	32
Figura 14. Difratoograma de raios-X de amostra total pulverizada não orientada (IV-4a) representativa da fácies "rolados" com nódulos pequenos.....	33
Figura 15. Difratoograma de raios-X de amostra total pulverizada não orientada (IV-4b) representativa da fácies "rolados" com nódulos grandes.....	34
Figura 16. Difratoograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (MN) representativa da matriz da fácies "rolados" com nódulos.....	35
Figura 17. Esquema de lâmina, observada ao microscópio óptico, representativa da fácies "rolados" do tipo nodular.....	36
Figura 18. Gráfico de distribuição dos elementos maiores no perfil de alteração.....	37
Figura 19. Gráfico ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ para as amostras dos minérios do perfil (PIV-1.1: rocha fresca, PIV-1.2: "casa de abelha", PIV-1.4: "cascalho" com estrutura preservada, PIV-1.7: "cascalho" sem estrutura	

preservada, PIV-1.10: solo) e da fácies "rolados" (IV-4A: nódulos pequenos, IV4B: nódulos grandes). 39

Figura 20. Gráfico de distribuição dos principais elementos do perfil de alteração. 40

Figura 21. Gráfico de distribuição dos elementos maiores de amostras da fácies "rolados" comparadas a uma amostra da fácies "casa de abelha" 42

Figura 22. Curvas dos teores de ETR, normalizados para o folhelho, das amostras do "perfil tipo" de alteração desenvolvido sobre estromatólito. 46

Figura 23. Curvas dos teores de ETR, normalizados para a rocha fresca, das amostras do "perfil tipo" de alteração desenvolvido sobre estromatólito. 46

Figura 24. Curvas dos teores de ETR, normalizados para o folhelho, das amostras da fácies "rolados". 48

Figura 25. Curvas dos teores de ETR, normalizados para a rocha fresca, das amostras da fácies "rolados". 48

Figura 26. Variação do parâmetro [a] das apatitas ao longo do perfil de alteração. Francolita e fluorapatita (McCLELLAN, 1980); hidroxiapatita (SLANSKY, 1980). 53

Figura 27. Variação do parâmetro [a] das apatitas de alguns depósitos sedimentares fosfatados proterozóicos em comparação com as apatitas do perfil estudado, (LEHR et al., 1968, FARMER, 1974, FREUND & KNOBEL, 1977, BAUMER et al., 1990). 53

Figura 28. Variação do índice de CO₂ das apatitas com a alteração. 60

LISTA DE TABELAS

Tabela	Página
Tabela 1. Composição química das principais mineralizações da Formação Salitre.....	18
Tabela 2. Composição Química (em %) para amostras totais do perfil de alteração e fácies "rolados".(1-absorção atômica, 2-fotometria de chama, 3-colorimetria 4-gravimetria). As análises de rochas fosfatadas (n: número de amostras) de sondagem foram obtidas por espectrometria de emissão à arco compiladas do trabalho de BOUJO et al. (1991).....	38
Tabela 3. : Teores (em ppm) dos elementos terras raras analisados por Ativação Neutrônica das amostras do perfil de alteração sobre estromatólito e das amostras da fácies "rolados".....	43
Tabela 4. Índices de correlação dos teores de ETR calculados para amostras do perfil e fácies "rolados"...	43
Tabela 5. Composição química média em %, obtidos por ME, dos principais elementos das apatitas e intraclastos da fácies rocha fresca, amostra 90-11s. Análise realizada na Universidade Aix-Marseille III por R.Flicoteaux.....	50
Tabela 6. CO ₂ médio, dimensões do cristalito.....	55

Tabela 7. Bandas de absorção de infravermelho, cm^{-1} (1- apatitas do perfil de alteração 2- apatitas do minério primário de Irecê (6: superfície e 84-11s: subsuperfície), BOUJO et al. (1991) e 3- apatitas de depósitos sedimentares e metamórficas (Pacific Island, México), LEHR et al., 1967). A % CO_2 e [a] das apatitas foram obtidos por espectrometria IVTF e DRX, respectivamente..... 58

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O teor médio de fósforo na crosta terrestre é estimado em 0,23% P_2O_5 (RONOV & YAROSHEVSKY, 1969). Nos jazimentos atualmente explotados os teores chegam, frequentemente, a atingir entre 100 e 150 vezes este teor médio. Diferentes tipos de minérios são explotados, sendo os sedimentares, de longe, os mais importantes, tanto em reservas como em teores. Merecem citação, ainda, os depósitos associados a complexos ígneos alcalino-carbonatíticos e as concentrações de guanos, provenientes da dejeção de aves e morcegos em ilhas e/ou cavernas.

Atualmente a produção mundial de fosfatos é da ordem de 160 milhões de toneladas, sendo 80% desta produção de origem sedimentar. As maiores reservas são encontradas no Marrocos (40%), seguido pela África do Sul (13,6%), EUA (7,1%) e ex URSS (6,8%). Os EUA são o maior produtor, (IFA-Internacional Fertilizer Association e ISMA-International Phosphate Industry Association, apud PANCZER, 1990). Indícios, mineralizações e jazidas espalham-se pela Europa, Ásia, África, Austrália, América do Norte e América do Sul. As descrições destas mineralizações foram reunidas na síntese "Phosphate deposits of the World" (COOK & SHERGOLD, 1986).

No Brasil, os depósitos de fosfato em exploração são aqueles provenientes, em primeiro lugar, dos complexos alcalino-carbonatíticos, explotados tanto diretamente da rocha carbonática (Jacupiranga) como do manto de alteração (depósitos residuais de Araxá, Tapira, Catalão e Juquiá). As rochas sedimentares ocupam uma posição secundária, encontrando-se em exploração somente os depósitos pré-cambrianos (Cedro do Abaeté,

Fortaleza de Minas, Rocinha e Lagamar) e cretácicos costeiros (Olinda no Estado de Pernambuco).

Os estudos dos depósitos de Pb-Zn, Projeto Irecê-Lapão desenvolvido pela CPRM (BOMFIM et al., 1985), levou à descoberta de importantes depósitos fosfatados, localizados em Irecê (BA), relacionados à níveis estromatolíticos intercalados nas rochas dolomíticas do Grupo Una, cronocorrelato ao Grupo Bambuí.

Estes depósitos, com ampla distribuição na região, apresentam altos teores de P_2O_5 , chegando a 30%. Na tentativa de avaliar estes depósitos fosfatados, a CBPM (MONTEIRO, 1988, 1989 e 1990) efetuou o mapeamento das unidades estratigráficas, agrupando-as em diferentes ambientes deposicionais, com base nas estruturas sedimentares e na associação litológica. Trabalhos posteriores foram feitos no sentido de estudar a fosfatogênese e correlacionar estes depósitos com fosfatos proterozóicos da África (BOUJO et al, 1991).

A partir destes trabalhos observou-se que os materiais de superfície, provenientes da alteração intempérica do minério primário, constituem importantes reservas de fosfato, justificando-se estudos mais detalhados sobre sua caracterização e gênese. Assim, a CBPM para fins de utilização, subdividiu os minérios da região em minério primário (estromatólitos e rochas dolomíticas) e em minério secundário, supérgeno. Vários tipos de minérios supérgenos foram definidos: minério lixiviado tipo "casa de abelha", minério eluvial tipo "cascalho" e um minério "rolados".

De uma maneira geral, os minérios secundários, formados pela alteração intempérica de minérios primários são mais pobres em P_2O_5 , muitas vezes ricos em fosfatos aluminosos (FLICOTEAUX, 1982 e BOUJO et al., 1991) e em elementos como U, Cd e Th. Estas características dificultam o aproveitamento econômico destes minérios.

Em Irecê, parte importante da reserva do minério fosfatado e de mais fácil exploração está associada a tipos secundários (lavra a céu aberto), que até o momento não foram devidamente caracterizados.

Assim é objetivo deste estudo caracterizar os minérios secundários de Irecê, quanto as transformações químicas e mineralógicas sofridas pelas fases fosfatadas das diferentes fácies de alteração, através de estudos mineralógicos cristalográficos e cristaloquímicos.

CAPÍTULO 2

ÁREA DE ESTUDO

1.1 Posição Geográfica

O acesso a área é feito pelas rodovias BR-324 Salvador - Feira de Santana, BR-116 até o entroncamento com a BA-052 que liga a rodovia federal à Irecê, num percurso total de 489 km. A área de estudo é limitada pelas coordenadas geográficas: 11°18' e 11°24' LS; 41°52' e 41°46' WGr, (fig. 1).

Figura 1. Mapa de localização e situação da área de estudo.

A área estudada situa-se na região fisiográfica denominada Chapada Diamantina abrangendo a região centro-norte da Bahia. O modelado das rochas calcárias da área de estudo compõe a Unidade morfológica Chapada de Irecê, um planalto peneplanizado, marcado por feições cársticas, com cotas altimétricas da ordem de 750 m. Os rios da região pertencem a Bacia Hidrográfica do Médio Rio São Francisco, que abrange os rios Verde, Jacaré, Salitre, Una e Utinga.

O clima da região é semi-árido, classificado por Köppen como do tipo BSh. Caracteriza-se por uma temperatura média anual de 25°C e uma pluviosidade média anual de 600 mm, mal distribuída, concentrada entre os meses de novembro e abril. A riqueza dos solos da região resultou na substituição da vegetação nativa (caatinga arbórea) por plantações de milho, feijão e mamona, fazendo da região o celeiro agrícola do nordeste.

1.2 Contexto Geológico

Geologicamente a área encontra-se situada na unidade estrutural denominada Bacia de Irecê (MISI, 1979), localizada na porção central do cráton São Francisco, onde se depositou a sequência carbonática do Grupo Una, cronocorrelato aos sedimentos do Grupo Bambuí. Faz parte de uma região não afetada pela orogênese brasileira (600 Ma. $\pm$ 100), constituída de coberturas sedimentares do Proterozóico Superior.

Os depósitos do Grupo Una (Supergrupo São Francisco) assentam-se discordantemente sobre o embasamento granito-gnáissico e sobre as coberturas sedimentares do Proterozóico Médio nas quais se inclui o Grupo Chapada Diamantina (fig. 2).

As sequências Bambuí (Grupo Una e Grupo Bambuí s.s.) foram depositadas em mar epicontinental dada a extensão da cobertura e a constância lateral das fácies carbonatadas, sobre uma porção do cráton mais ou menos estável (DARDENNE, 1978). Na borda sudoeste e sudeste deste cráton encontram-se os cinturões de dobramento de idade brasileira.

Figura 2. Mapa geológico regional da porção central do Estado da Bahia, mostrando a distribuição do Grupo Una no cráton São Francisco. (Inda & Barbosa, 1978)

1.2.1 Litoestratigrafia e sedimentação do Grupo Una

Em 1906, DERBY usou o termo Una para designar as sequências calcárias na bacia do rio Una, as quais prosseguem para oeste (região de Central, Barra do Mendes e Xique Xique) e para sul (Canarana, Souto Soares e Iraquara). Nas regiões de Iramaia, Itaetê, Wagner e Utinga, também ocorrem rochas desta sequência.

No Estado da Bahia o Grupo Una se assemelha e se correlaciona, a nível de estratos, com o Grupo Bambuí. Anteriormente, o termo Bambuí era usado indiscriminadamente para os dois grupos. MISI & POMPONET (1978) e MISI (1979) propuseram uma coluna estratigráfica para o Grupo Una na região de Irecê, sendo identificadas quatro unidades litoestratigráficas, mapeáveis e correlacionadas a unidades encontradas na Serra do Ramalho e no Bambuí de Minas (fig. 3).

Figura 3. Correlações entre as colunas litoestratigráficas do Grupo Una na Serra do Ramalho e na Chapada de Irecê (MISI, 1978).

A partir de 1974, após a reunião conjunta CPRM-PROSPEC-DNPM, as formações Bebedouro e Salitre passaram a fazer parte do Grupo Una. De ocorrência alongada e bordejando a bacia, a Formação Bebedouro, unidade mais basal deste grupo, relaciona-se a sedimentação glaciogênica, enquanto a Formação Salitre, mais superior é tida como marinha rasa.

Formação Bebedouro

Em 1870 ALLEN (apud MONTES, 1977) já se referia aos conglomerados aflorantes na estrada de Andaraí-Itaeté. Posteriormente, outros autores estudaram esta unidade, como (DERBY, 1906; WILLIAMS, 1930; BRITO NEVES, 1967 e MONTES, 1977). Foi o trabalho de OLIVEIRA & LEONARDOS (1940) que utilizou pela primeira vez o termo Formação Bebedouro para esses conglomerados.

Em geral esta unidade ocorre em faixas alongadas, de largura variando de centenas de metros até alguns quilômetros. Na sua maioria, os afloramentos apresentam-se intensamente intemperizados, oferecendo escassas informações quanto a geometria e estruturas sedimentares. Mesmo assim, admite-se para a Formação Bebedouro uma espessura variável, indo desde 1m até 16m, (MONTES, 1977).

MACÊDO & BONHOME (1984) efetuaram determinações geocronológicas para amostras da Formação Bebedouro na folha de Lençóis, encontrando uma idade de 900 Ma., interpretada como próxima a idade de sua deposição. Esta formação repousa, discordantemente, sobre o complexo arqueano e os quartizitos do Grupo Chapada Diamantina, (MISI & POMPONET, 1978, MISI, 1979 e MONTES, 1977).

A Formação Bebedouro é caracterizada, em geral, pela presença de paraconglomerados (diamictitos) com seixos estriados e facetados de rochas magmáticas, metamórficas e sedimentares, dentro de uma matriz argilosa esverdeada. Também ocorrem

associados argilitos, siltitos laminados, grauvas e arcózios. Esta sequência é geneticamente relacionada a um episódio glacial, com características glaciomarinhas.

A interpretação genética dos diamictitos e pelitos, é ainda motivo de polêmica. Os folhelhos conglomeráticos foram interpretados como originados por ação de geleiras e os clastos transportados até o sítio de deposição por icebergs. Na área de Lençóis aplicou-se um modelo de sedimentação de terras elevadas com geleiras, de onde se originariam fluxos gravitacionais (debris flow) ocasionalmente retrabalhados por ondas e correntes. Os pelitos com seixos pingados representariam a porção mais distal destes fluxos, submetidos esporadicamente à descarga de icebergs.

Acima da Formação Bebedouro se desenvolve uma sedimentação argilo-carbonatada, bem mais argilosa e detrítica no Grupo Bambuí, bem mais carbonatada e menos profunda no Grupo Una (fig. 3).

Formação Salitre

OLIVEIRA & LEONARDOS (1940) foram os primeiros a utilizar o termo Formação Salitre para designar os calcários aflorantes na bacia do rio homônimo. Anteriormente, BRANNER (1911) usou o termo "Calcário Salitre" para designar a sequência carbonática aflorante na serra do Mulato.

A Formação Salitre abrange uma área bem maior que a da Formação Bebedouro, sendo seus terrenos caracterizados por solos espessos e relevo monótono do qual se pronunciam morros sustentados por camadas dolomitizadas e/ou silicificadas. Os contatos com a Formação Bebedouro podem ser concordantes, normais e até interdigitados (folhas Utinga e Mucugê).

MACÊDO & BONHOME (1984), a partir de amostras coletadas ao norte-nordeste de Morro do Chapéu estabeleceram uma idade entre 767 e 900 Ma. para a deposição da Formação Salitre.

Durante os estudos executados pela CPRM (BOMFIM, 1990), foi levantada a estratigrafia da formação nas folhas de Lençóis, Mucugê e Irecê, onde caracterizaram-se as principais unidades de litofácies relacionando-as a ambientes deposicionais.

Na Formação Salitre foram mapeadas basicamente duas unidades de litofácies, separadas com base nos ambientes deposicionais. O primeiro grupo é representado pelos calcilutitos, pelitos e margas de laminação planoparalela, e laminitos algais. O outro, pelos calcarenitos, dolarenitos oolíticos quartzosos, silexites ooidais com estromatólitos e calcários intraclásticos, dominados ocasionalmente por laminações cruzadas.

O primeiro conjunto faciológico é interpretado como um ambiente de planície de maré, onde predominam os processos de suspensão sobre os de tração, com períodos de exposição. O segundo é tido como um ambiente de intermaré a submaré, onde ocorre um maior retrabalhamento dos sedimentos. As unidades silicificadas e/ou dolomitizadas são interpretadas como originadas por processos supérgenos ocorridos num ambiente de intermaré, na zona de mistura entre águas marinhas e continentais. Os termos oolíticos intercalados aos dololutitos indicam processos de tração em águas agitadas alternados a processos de suspensão.

BOMFIM et al., 1985, executaram um mapeamento sistemático na bacia de Irecê, onde foram determinadas as fácies sedimentares e os ambientes deposicionais associados. Estes estudos levaram a interpretação de três ciclos deposicionais, um inicial e um final transgressivo e um intermediário regressivo, (fig. 4).

Figura 4. Mapa geológico simplificado da folha de Irecê (SC.24-Y-C-I).

Estromatólitos da Formação Salitre

A definição mais genérica de estromatólitos é defendida por WALTER (1976) e AWRAMIK (1979) como sendo estruturas biossedimentares produzidas pelo trapeamento ou pela captação e/ou pela precipitação de sedimentos e como resultado de crescimento e de atividades metabólicas dos microorganismos, principalmente das cianofitas.

A moderna classificação e nomenclatura de estromatólitos baseia-se nos trabalhos de KOROLJUK (1960), SEMIKHATOV (1962), KRYLOV (1963) e RAABEN (1969) que utiliza as laminações e a forma externa de estromatólitos individuais. Pode-se inicialmente dividir os estromatólitos em dois grupos: estromatólitos horizontais e estromatólitos colunares. Os estromatólitos colunares foram subdivididos em quatro supergrupos (SRIVASTAVA, 1986):

-Supergrupo KUSSELIDES: Estromatólitos colunares cilíndricos com ramificações passivas (exemplo: Jurusania, Kussiella, Minjaria, etc.);

-Supergrupo TUNGUSSIDES: Estromatólitos colunares com ramificações ativas, o diâmetro das colunas aumenta para o topo, apresentando uma forma de xícara, com eixos das colunas divergentes (exemplos: Tungussia e Baicalia, Ingeria, Boxonia, Linnella, etc.);

-Supergrupo GYMNOSOLENIDES: Estromatólitos colunares cilíndricos com ramificações ativas e diâmetro das colunas constante (exemplo: Gymnosolen);

-Supergrupo CONOPHYTONOIDES: Estromatólitos colunares cilíndricos não ramificados (exemplos: Conophyton, Collonella, Jacutophyton, etc.);

Na Bahia as primeiras ocorrências de estromatólitos foram descritas por CASSEDANNE (1964), nos carbonatos da Formação Salitre, e mais tarde, por SRIVASTAVA (1982) que se referiu a estromatólitos colunares do tipo Jurussania Krylov a 7km a SE da

cidade de Irecê, sugerindo a partir da associação "Collenia-Jurusania" a idade Rifeano Superior para estes carbonatos. Em 1986, como consultor da CBPM, SRIVASTAVA, estudou mais detalhadamente os estromatólitos da Formação Salitre, baseado em parâmetros como: bioherma ou biostroma, morfologia externa, modo de ramificação e estrutura interna.

Os estromatólitos colunares de crescimento vertical dos Supergrupos Kussielides (tipo Jurusania Krylov) e Gymnosolenides (tipo Gymnosolen) são amplamente distribuídos na Formação Salitre (Pr. I, fotos 1, 2 e 3). Estes organismos caracterizam-se por apresentarem colunas lisas a estranguladas, com frequentes e complexas ramificações, posicionadas vertical a subverticalmente em relação ao plano S_0 , com seções subcilíndricas, de diâmetro médio em torno de 2-3 cm e comprimento de 15 a 20 cm. As lâminas estromatolíticas apresentam em geral uma convexidade voltada para o topo o que facilita a identificação do topo e base das camadas. Segundo a classificação de LOGAN et al. (1964), estromatólitos do tipo Jurusania Krylov representariam formas compostas do tipo SH-LLH-SH-LLH..., ou seja, um arranjo de formas do tipo COLUNA-TAPETE-COLUNA-TAPETE.

Na região, as camadas de estromatólitos colunares não excedem 1,5 m apresentando-se encaixadas nos dolarenitos de cor cinza claro a creme de granulação fina a média com estruturas sedimentares formadas por tempestades ("hummockies", "gutter-casts", "flat-pebble strata", laminação de baixo ângulo, marcas de onda e outras) presentes nas rochas calcárias da Formação Salitre do Grupo Una (unidade Nova América). A presença destas estruturas indicam um ambiente de alta energia do tipo submaré superior a intermaré inferior. Na região, a mineralização é tida como biogênica, pois coexistem numa mesma colônia formas estéreis do tipo Collonnella e formas mineralizadas em P_2O_5 do tipo Gymnosolen, Jurusania e Boxonia.

1.3 Fosfatos de Irecê

A região central da Bahia, onde se localiza a cidade de Irecê, foi intensamente pesquisada nos anos 70 para Cu, Pb e Zn e para minerais industriais não metálicos como Ba, F e P (MISI & POMPONET, 1978). Estes trabalhos indicaram nas regiões de Irecê-Lapão importante mineralização de fósforo, que foi posteriormente detalhado no Projeto Bacia de Irecê (BOMFIM, 1985) e mais recentemente no Projeto Irecê-Lapão (MONTEIRO, 1988, 1989 e 1990)

O Projeto Bacia de Irecê, desenvolvido pela SME-BA em convênio com a CPRM, efetuou trabalhos geológicos na área com o mapeamento da Folha Irecê (1:100.000) perfazendo uma área de 3.000 km², situando as ocorrências de Pb-Zn e fósforo. A rocha fosfática foi reconhecida e descrita pela primeira vez. Através da análise faciológica/ambiental foram obtidas conceituações sedimentológicas/deposicionais para a área, associando-se o fosfato aos estromatólitos colunares.

BOMFIM (1986), individualizou seis tipos de mineralizações na área associadas ao minério primário:

-fosforita relacionada a estromatólitos algais compostos, do tipo SH-LLH-SH-LLH..., da forma *Jurussania Krylov*;

-fosforita relacionada a estromatólitos algais em colunas isoladas a esparsas, tipo SH, em matriz carbonática não fosfática;

-material brechado intemperizado (tipo Faz. São Luiz) fortemente intemperizado, constituído por uma massa fina creme amarelada enriquecida em fosfato, onde estão imersos fragmentos de calcilutito preto estéril e de estromatólito, de tamanho e formas diversas;

-fosforita relacionada a estromatólitos algais laminados ("laminitos algais"), do tipo LLH;

-e dois tipos, de menor importância econômica, representados pelos dolomitos fosfáticos e "fosfarenitos".

Dos seis tipos de mineralização identificados, a mais importante foi relacionada a estromatólitos algais compostos da forma Jurusania Krylov, subdividida em:

- minério compacto: que representa a rocha fresca, com espaços intercolunares não lixiviados e teor médio de P_2O_5 em torno de 30%

- minério lixiviado, tipo "casa de abelha": os constituintes intercolunares são lixiviados, enriquecido em P_2O_5 , chega a atingir 40% de P_2O_5 (teor médio da apatita pura), não atinge grandes profundidades.

- minério eluvial, tipo "cascalho": totalmente desagregado, com 70-80 cm de espessura.

O Projeto Irecê-Lapão executado pela CBPM possibilitou o mapeamento geológico-faciológico na escala 1:2.000, visando a avaliação de reservas/caracterização química do minério, condicionamento faciológico destas e delimitação das zonas de minérios supérgenos. Assim, foram detalhadas as ocorrências de mineralizações sulfetadas de Cu-Pb-Zn e mineralizações fosfatadas associadas aos calcários dolomíticos e estromatolíticos da Unidade Nova América, Formação Salitre.

Neste projeto as mineralizações fosfatadas foram agrupadas em mineralizações supergênicas denominadas de "minério tipo 01" e em mineralizações primárias, nas quais fazem parte os níveis métricos estromatolíticos e os calcarenitos dolomíticos / dolarenitos encaixantes, denominadas de "minério do tipo 02". A área delimitada para a execução de trabalhos geológicos foi subdividida em três alvos: Faz. São Luiz, Faz. Juazeiro e Faz. Três Irmãs (fig. 5).

Figura 5. Mapa de localização de alvos do Projeto Irecê Lapão Fase III, Reprogramação.

"Minério Tipo 01"

As mineralizações agrupadas no "minério do tipo 01" são secundárias, sendo uma resultante do intemperismo e erosão dos estromatólitos e rochas fosfatadas ("casa de abelha" e "cascalho") e a outra de idade cenozóica, caracterizada por fragmentos estromatolíticos litificados em matriz fosfática ("rolados").

O minério resultante da ação do intemperismo e erosão, atuante sobre os níveis de estromatólitos colunares e rochas fosfatadas formam, em superfície, extensos cordões de cascalhos orientados, em geral, na direção aproximada E-W, de comprimentos variáveis (até 4 km) e largura variando conforme o contexto estrutural do substrato (30-800 m) exibindo uma profundidade

média de 1,4 m. Tratam-se de fragmentos de diâmetros variáveis, cujos maiores teores estão associados aos fragmentos de maior diâmetro.

Já o minério de idade cenozóica ("rolados"), gerado em ambiente continental, foi associado a um provável sistema de leque aluvial. Este material somente foi encontrado concentrado em cascalheiras, restritas a pequenas depressões fechadas, como resultado da desintegração desta rocha. Estrategicamente, esta fácies de leque aluvial, assenta-se discordantemente (angular, estratigráfica e erosional) sobre a Formação Salitre, podendo sua área de ocorrência ter sido controlada pelo tectonismo imposto àquela formação.

"Minério Tipo 02" - "In Situ"

A mineralização "in situ" ou primária de P_2O_5 está relacionada a uma fácies interpretada como submaré superior, na qual desenvolveram-se estromatólitos colunares e calcarenitos dolomíticos/dolarenitos de granulação fina a grosseira, de cor creme avermelhada à cinza escura. Estas rochas formam níveis de espessuras decimétricas a métricas, arranjadas por vezes ciclicamente, constituindo intervalos mineralizados com espessuras variáveis (até 25 m), conforme os estudos feitos em furos de sondagens realizados pela CBPM (MONTEIRO, 1988, 1989 e 1990).

Teores de P_2O_5 mais elevados foram encontrados nos níveis estromatolíticos, diminuindo nos estratos de calcarenitos e dolarenitos. As mineralizações de P_2O_5 nos níveis estromatolíticos ocorrem:

- nas estruturas colunares cilíndricas a sub-cilíndricas dos estromatólitos, é representada por finas "camadas" de colofana criptocristalina, incolor, alternando-se com "camadas" de carbonato de cálcio/magnésio; estes arranjos cilíndricos, alcançam comprimentos de até 12 cm;

- nos espaços entre as estruturas colunares estromatolíticas, ocorrem como clastos, associados a calcários dolomíticos, e oóides globulares de cor escura, de carbonato e fosfato.

Os estratos estromatolíticos com espaços intercolunares compostos por calcários dolomíticos microcristalinos e oóides de carbonato e colofana são resultantes de processos de dolomitização, o qual é observado regionalmente no âmbito de bacia.

Quimicamente, as mineralizações do tipo 01 e 02 apresentam teores variáveis de P_2O_5 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 e MgO (tab. 1). Os níveis estromatolíticos são ricos em P_2O_5 com baixos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 e altos teores de MgO , contrastando com baixos teores de P_2O_5 encontrados nos calcários dolomíticos e dolomitos. Observam-se altos teores de P_2O_5 e baixo teor de MgO na fácies "cascalho" proveniente do intemperismo do minério primário.

minério	litologia	P_2O_5 %	$Fe_2O_3+Al_2O_3$ %	MgO %
tipo 01	"cascalho"	32,3	9	-
tipo 02	estromatólitos	<38,3	<1	<18
	calcários dolomíticos dolomitos	3-18	<1	<18

Tabela 1. Composição química das principais mineralizações da Formação Salitre.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

3.1 Amostragem

Os trabalhos de campo tiveram por objetivo principal realizar uma amostragem sistemática de todas as fácies de alteração das rochas fosfatadas de Irecê. Para tanto foram visitados os afloramentos e trincheiras descritos pela CBPM. As amostras foram coletadas a partir de perfis, sondagens e amostras superficiais.

Em cada perfil amostrado elaborou-se um croqui esquemático mostrando as relações existentes entre as diferentes fácies. No campo, as amostras foram descritas macroscopicamente quanto a estrutura e quando possível, quanto a mineralogia.

3.2 Preparação das Amostras

As amostras foram tratadas e analisadas em função de suas características físicas e morfológicas. O minério primário, coletado em testemunho de sonda e na base dos perfis de alteração, foi laminado para estudos microscópicos. O minério "casa de abelha", "cascalho" com estrutura preservada e "rolados", por serem mais friáveis, sofreram uma prévia impregnação com resina sintética, sendo confeccionadas lâminas delgadas (sem lamínula) para estudos microscópicos (M.O, e MEV).

As amostras do "cascalho" sem estrutura preservada e do solo sofreram separações granulométricas, inicialmente em duas frações: fração fina, denominada matriz e fração grossa, denominada fragmentos. As amostras da matriz foram secas ao ar, desagregadas, homogeneizadas e peneiradas, nas frações areia

+1920

grossa, areia fina, silte grosso, silte fino e argila. As diferentes frações e o minério primário foram britados e pulverizados a $< 200 \mu$ para análise ao DRX e para análises químicas.

Para se obter os concentrados de apatitas, minerais essenciais do minério, os fragmentos de estromatólitos foram inicialmente britados e lavados em uma solução 10% HCl sob vibração ultrasônica. Neste processo foram eliminados carbonatos, argila e quartzo. Finalmente, sob lupa binocular, as fases apatíticas foram examinadas e selecionadas por meio de catação com auxílio de estilete de aço.

Os concentrados de apatita foram pulverizados a $< 200\mu$ e analisados ao DRX e ao IV. Para a análise ao IV as amostras foram preparadas pelo método de pastilha de KBr.

3.3 Técnicas Analíticas

Os elementos Fe, Mg, Ca, Al foram dosados por Absorção Atômica, o Na e K por fotometria de chama e o P e Mn por colorimetria. O teor de sílica e a perda ao fogo foram obtidos por gravimetria. Estas análises foram efetuadas no laboratório de Geoquímica do IG-USP.

Os ETR La, Ce, Sm, Nd, Eu, Tb, Yb e Lu foram estudados quimicamente por Ativação Neutrônica (AN), à uma precisão média de 10 %, no laboratório do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

Para o estudo mineralógico foram utilizados: um Microscópio óptico Leitz ORTHOPLAN-POL, binocular de polarização, acoplado a uma câmara fotográfica ORTHOMAT; um difratômetro Philips PW 1730 com anticátodo Cu K α , a 40 KV e 30 mA e um microscópio de varredura tipo Jeol JSM-T330A equipado de um detector de elétrons retrodifundidos e acoplado a um EDS, todos dos laboratórios do NUPEGEL/USP.

Para o estudo cristaloquímico das apatitas, foi utilizado um espectrômetro Nicolet modelo 20SXB do laboratório da Université d'Aix-Marseille III, obtendo-se espectros transformados de Fourier, registrados no intervalo entre 4000 e 250 cm^{-1} a $10^{-1}/10^{-2}$ de precisão.

Os dados obtidos pela DRX permitiram os cálculos dos parâmetros [a] e [c] bem como dos teores de CO_2 . Os cálculos e gráficos apresentados neste trabalho foram efetuados com o auxílio da planilha EXEL.

CAPÍTULO 4

EVOLUÇÃO MINERALÓGICA E GEOQUÍMICA DO MINÉRIO FOSFATADO

4.1 Caracterização das fácies

Para o estudo das diferentes fácies dos minérios fosfatados foram amostrados perfis de alteração desenvolvidos sobre estromatólito mineralizado em P_2O_5 , e amostras superficiais representando o tipo de minério de ocorrência localizada denominado "rolados". Os perfis amostrados estão localizados nos alvos Fazenda Juazeiro e Fazenda Três Irmãs, assim definidos no Projeto Irecê-Lapão pela CBPM (MONTEIRO, 1988, 1989 e 1990), enquanto que o minério tipo "rolados" foi coletado, principalmente, no alvo Fazenda São Luiz.

3.1.1 "Perfil tipo" de alteração

A partir do estudo de vários perfis de alteração encontrados em pedreiras e trincheiras de exploração, foi possível esquematizar um perfil que representasse de maneira completa todas as fácies de alteração. Com base nas diferenças mineralógicas, estruturais e de comportamento físico dos materiais, o "perfil tipo" de alteração, foi subdividido nas fácies, enumeradas da base para o topo:

a) rocha fresca (minério primário); b) "casa de abelha" (minério lixiviado); c) "cascalho" com estrutura preservada e "cascalho" sem estrutura preservada (minério eluvial) e d) solo (fig. 6). A seguir, serão caracterizadas as diferentes fácies do minério, encontrados neste perfil.

Figura 6. Perfil de alteração esquemático.

Rocha Fresca

O perfil de alteração se desenvolve sobre estromatólito do tipo colunar de crescimento vertical predominando os organismos dos Supergrupos kussielides (tipo Jurusania Krylov) e gymnosolenides (tipo Gymnosolen) (Pr. I, foto 1, 2 e 3). Na região, as camadas não excedem 1,5 m apresentando-se encaixadas em dolarenitos de cor cinza claro a creme de granulação fina a média da Formação Salitre do Grupo Una (unidade Nova América).

Algumas estimativas para a composição mineralógica dos fosfatos da região de Irecê, baseado no estudo de três furos de sonda e amostras de perfis, mostraram a mineralogia básica da fácies rocha fresca como sendo dolomita, calcita, fluorapatita e esmectita.

A análise semiquantitativa, ao DRX, de uma amostra representativa da fácies rocha fresca revelou a presença predominante de dolomita (55%), calcita (12%), fluorapatita (32%) e pouco quartzo (1%). Estes valores foram obtidos pelo método utilizado por LUCAS & PREVOT (1984) que relacionam a altura dos picos de maior intensidade dos difratogramas de raios-X, de diferentes minerais, com sua porcentagem, estabelecendo índices de proporção, (fig. 7).

A análise de lâminas delgadas ao microscópio óptico possibilitou observar a morfologia e as relações das fases minerais tanto da coluna como do espaço intercolunar do estromatólito. Este estudo foi complementado com observações ao MEV.

Figura 7. Difratograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (PIV-1.1) representativa da fácies rocha fresca.

As colunas são compostas de níveis dolomíticos e apatíticos, possuindo espessuras variáveis, entre 0,05 mm e 1,5 mm, (Pr. II, foto 1). Ocorrem microfalhas oblíquas ao acamamento truncando a estrutura. Os níveis dolomíticos são ondulados e se acunham na direção das paredes.

Nos níveis dolomíticos os cristais de dolomita são euhedrais, com aproximadamente 20 μm de tamanho (Pr. III, foto 1). Quando observados ao microscópio óptico os cristais dolomíticos apresentam, à luz natural, cor marrom de aspecto esfumado apresentando clivagem romboédrica, e à luz polarizada a cor de birrefringência é alta.

A fase apatítica, ao MEV, exibe textura granular (colofana) anhedral muito fina ($< 1 \mu\text{m}$) (Pr. III, foto 3) apresentando algumas fraturas. Já ao microscópio, a luz natural são incolores e a luz polarizada apresenta cor de birrefringência homogênea, característica de substância isotrópica (colofana). Apesar de possuir formas criptocristalinas a apatita apresenta-se bem cristalizada, identificada ao difratômetro de raios-X como fluorapatita. Ocorrem ainda apatitas prismáticas, euhedrais com 30 μm de comprimento, dispersas na matriz apatítica de textura granular, visualizada ao MEV (Pr. III, foto 5).

As paredes das colunas possuem contornos irregulares chegando a ser reto em alguns pontos. São compostas de fluorapatita a semelhança das lâminas apatíticas já descritas. Nas reentrâncias destas paredes podem ocorrer clastos e oólitos carbonáticos em meio a matriz fosfatada. A espessura da coluna em lâmina varia entre 1 e 2 cm.

O espaço intercolunar é constituído de clastos fosfatados e carbonatados; oólitos calcíticos e fragmentos de microfósseis em matriz eminentemente dolomítica (Pr. II, foto 2). A superfície dos oólitos e clastos apresenta impregnação de óxido de ferro. Isoladamente ocorrem lentes fosfatadas englobando fragmentos e oólitos. Nas porções de composição dolomítica ocorre uma microlaminação sutil marcada pela alternância granulométrica.

Subordinadamente, ocorrem sulfetos de zinco e cobre, dispersos tanto nas colunas como nos espaços intercolunares, de forma irregular e granulometria muito fina (1 μ m). Argilas do tipo esmectita ocorrem preenchendo os espaços intersticiais dos grãos de fluorapatita da coluna estromatolítica.

"Casa de Abelha"

Esta fácies representa o estágio inicial de alteração, em contato brusco e irregular com a fácies rocha fresca. A espessura desta fácies é de ordem decimétrica, caracterizada pela presença de vazios, de forma alongada e com diâmetro variável, nas posições intercolunares (Pr. I, foto 1).

Esses vazios são parcialmente preenchidos por fragmentos fosfáticos e calcita em matriz areno-argilosa de cor avermelhada, rica em quartzo e caolinita. A estrutura primária, do tipo estromatolítica, é totalmente preservada e sustentada pelo material fosfatado das colunas. As colunas possuem microlaminações, alternando níveis apatíticos e níveis com preenchimento argiloso avermelhado.

Ao microscópio óptico as colunas são compostas por apatitas de textura muito fina (colofana) incolor a luz natural, com birrefringência de cor cinza claro a escuro (Pr. II, foto 3). O material de preenchimento é isotrópico de cor avermelhada a luz polarizada, localmente aparecem carbonatos associados a oólitos, intraclastos e lentes fosfatadas. Entre as lâminas apatíticas aparecem nodulações de óxido de ferro e cutans ferruginosos.

A constituição mineralógica da amostra total obtida por difratometria de raios-X mostrou a presença dominante de fluorapatita (fig. 8). Traços de calcita, observados ao MO e MEV, foram encontrados tanto nas colunas como nos espaços intercolunares. O material de preenchimento, analisado ao RX, revelou a predominância de caolinita com pouco quartzo e fluorapatita, proveniente da desagregação das colunas do minério primário.

Figura 8. Difratograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (PIV-1.2) representativa da fácies casa de abelha.

Ao MEV, a fase apatítica das colunas apresenta uma textura granular, com granulometria muito fina ($<1\mu\text{m}$ de diâmetro), semelhante a estrutura do minério primário (Pr. III, foto 4). O espaço intercolunar, frequentemente, é vazio. Com a dissolução dos carbonatos é comum encontrar o molde do cristal lixiviado impresso na porção apatítica das colunas (Pr. III, foto 2).

"Cascalho"

Esta fácies, tipicamente eluvial, provém da evolução da fácies "casa de abelha". Para efeitos didáticos esta fácies foi subdividida em duas subfácies: uma onde o minério "casa de abelha" mostra-se fraturado, porém sem deslocamento dos fragmentos - sub fácies "cascalho" com estrutura preservada e a outra, onde os fragmentos se desorganizaram, ocorrendo variação importante de volume - subfácies "cascalho" sem estrutura preservada.

a) "Cascalho" com estrutura preservada

Esta fácies é constituída por fragmentos de estromatólito que permanecem justapostos, guardando a estrutura primária da rocha (Pr. I, foto 4 e 5). Dada a presença de fraturas e de um sistema poral bastante desenvolvido são facilmente desagregados. Estes fragmentos, medindo entre 5 e 7 cm de comprimento, possuem formas angulares de cor cinza a esbranquiçada, e encontram-se associados a uma escassa matriz arenosa friável de cor avermelhada.

O espaço intercolunar é totalmente preenchido por um material areno-argiloso friável semelhante a matriz (Pr. II, foto 4). Basicamente, ao DRX, a mineralogia do material de preenchimento é composta por argila do tipo caolinita e quartzo.

As colunas, fortemente fraturadas, são constituídas essencialmente por uma fase apatítica. Ao MO, esta fase apresenta-se incolor à luz natural e cinza à luz polarizada (Pr. II, foto 3). Ainda à luz polarizada, observam-se vazios preenchidos por uma fase ocre, opaca, com alguns grãos arredondados de quartzo de aproximadamente 0,5 mm de diâmetro (Pr. II, foto 4).

b) "Cascalho" sem estrutura preservada

Os fragmentos estromatolíticos, que na sub fácies anteriormente descrita encontram-se justapostos, se desorganizam e perdem a estrutura da rocha original. Apresentam-se subarredondados a angulares, de dimensões variáveis (2 a 7 cm), encontram-se imersos em matriz areno-argilosa, a semelhança do material que preenche os espaços intercolunares da fácies descrita anteriormente. Estes fragmentos encontram-se caoticamente orientados, e são constituídos de uma fase residual apatítica que sustenta as colunas estromatolíticas (Pr. I, foto 6).

O topo desta fácies caracteriza-se por apresentar maior proporção de matriz, predominando os fragmentos de menor tamanho (2 a 5 cm). A espessura desta fácies é de 0,5 m, sendo o contato com o solo irregular.

As apatitas residuais, das colunas estromatolíticas, conservam-se praticamente inalteradas, preservando a textura granular encontrada na fácies rocha fresca. Já as apatitas prismáticas apresentam bordas arredondadas esboçando uma ligeira dissolução.

A análise ao difratômetro de raios-X dos fragmentos de ambas as fácies, mostrou a presença dominante de fluorapatita e quartzo subordinados (fig. 9 e 10).

Figura 9. Difratograma de raios-X de fragmentos da amostra pulverizada não orientada (PIV-1.4) representativa da fácies "cascalho" com estrutura preservada.

Figura 10. Difratograma de raios-X de fragmentos da amostra pulverizada não orientada (PIV-1.7) representativa da fácies "cascalho" sem estrutura preservada.

Solo

Os solos que recobrem as fácies de alteração dos estromatólitos, em geral pouco espessos (< 1 m), não constituem minério. São, regionalmente, representados por cambissolos eutróficos de textura média argilosa, aos quais podem estar associados latossolos vermelho-escuros.

No perfil tipo, cerca de 5 % da massa total do solo é constituído por cascalho (0,2 a 2,5 cm) de fragmentos estromatolíticos, quartzo, concreções de ferro e manganês (Pr. II, fotos 5 e 6).

Análises granulométricas da matriz do solo (fração < 2mm) revelaram as seguintes proporções: 54,3 % de argila; 12,4 % de silte fino; 4,2 % de silte grosso; 18,6 % de areia fina e 10,4 % de areia grossa. A fração argila (< 2µm) é constituída eminentemente por argilo-minerais do tipo caolinita.

Quando analisado por difratometria de raios-X, a matriz apresentou os seguintes minerais: quartzo; argila do tipo caolinita e traços de fluorapatita (fig. 11).

Figura 11. Difratograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (PIV-1.10) representativa da matriz do solo.

4.1.2 "Rolados"

Foi reconhecida e individualizada na área um outro tipo de mineralização secundária, fora do contexto dos perfis de alteração, denominada fácies "rolados". Esta mineralização ocorre em pequenas depressões próximas a níveis estromatolíticos que ocupam as posições mais elevadas do relevo. Foi encontrada principalmente no Alvo Fz. São Luiz.

Tratam-se de blocos e seixos arredondados, de superfície lisa ferruginizada, constituídos de fragmentos de estromatólitos, lutitos e dolomitos com ou sem nodulação, envolvidos em matriz alumino-fosfatada. Foram identificadas a fácies "rolados" do tipo nodular, cujos fragmentos são revestidos por um córtex alumino fosfatado, e a fácies "rolados" do tipo brecha, com fragmentos angulares, sem córtex, em pouca matriz, (fig.12 e fig.13).

Figura 12. "Scanner" da amostra representativa da fácies "rolados" tipo nodular.

Figura 13. "Scanner" da amostra representativa da fácies "rolados" tipo brecha

fr: fragmentos de estromatólito

m: matriz fosfatada

ct: córtex aluminoso

As análises totais da fácies nodular, obtidas sobre amostras com nódulos pequenos e nódulos grandes ao DRX (fig. 14 e 15) revelaram a mineralogia dominante da matriz e dos nódulos. Os principais minerais identificados ao RX foram fluorapatita, dolomita, calcita, millisita e quartzo.

Figura 14. Difratoograma de raios-X de amostra total pulverizada não orientada (IV-4a) representativa da fácies "rolados" com nódulos pequenos.

Figura 15. Difratograma de raios-X de amostra total pulverizada não orientada (IV-4b) representativa da fácies "rolados" com nódulos grandes.

A matriz apresenta-se sempre com textura granular ($<1\mu\text{m}$) constituída de fosfato aluminoso, apatita e grãos de quartzo. Os vazios presentes na matriz, nos fragmentos e nos nódulos estão indiscriminadamente preenchidos por apatitas secundárias nas mais variadas formas (Pr. V, fotos 1, 2, 3, e 4). Estas apatitas podem ocorrer associadas à caolinita do tipo "acordeon" (Pr. IV, fotos 1, 2 e 3).

Foi estudada, ao DRX, a matriz das diferentes fácies dos "rolados" e o material de preenchimento dos vazios. A matriz apresentou cristais de fluorapatita, millisita e quartzo (fig. 17). Cristais de crandallita e fluorapatita foram encontrados preenchendo vazios na matriz.

Ao MEV pode-se estudar os cristais de apatita secundária e os fosfatos aluminosos que preenchem os vazios na matriz e nos fragmentos. Alguns cristais de apatita apresentam feições de dissolução tanto na superfície como no interior, (Pr. IV, fotos 4, 5 e 6).

Os cristais de crandallita apresentam uma granulometria muito fina ($5\mu\text{m}$) na forma de pequenos tetraedros (Pr. V, fotos 5 e 6). Foi possível, ainda, identificar um cristal bem formado de gibbsita preenchendo vazios da matriz.

Figura 16. Difratograma de raios-X de amostra pulverizada não orientada (MN) representativa da matriz da fácies "rolados" com nódulos.

Os nódulos são, frequentemente, constituídos de um núcleo fosfatado, em geral representados por fragmentos de estromatólitos (1 a 5 mm), de forma irregular. Tratam-se de calcarenitos e dolomitos revestidos por uma película (0,5 a 3 mm) de fosfato aluminoso criptocristalino (millisita?) de coloração esbranquiçada, microlaminada, alternando camadas mais ricas em Fe. Estes nódulos, ao microscópio óptico, podem aparecer fragmentados na matriz dado o truncamento das estruturas do revestimento (fig. 17). A camada externa dos nódulos é circundada por vazios preenchidos frequentemente por apatitas secundárias.

	Fragmento de estromatólito		Vazio com preenchimento
	Córtex de fosfato aluminoso		Fragmentos ferruginizados
	Matriz Fosfatada		Fraturas

Figura 17. Esquema de lâmina, observada ao microscópio óptico, representativa da fácies "rolados" do tipo nodular.

4.2 Evolução geoquímica dos fosfatos

4.2.1 Elementos maiores e traços

As considerações sobre a evolução geoquímica dos minérios fosfatados baseiam-se nas análises químicas de amostras das diferentes fácies existentes no "perfil tipo", na fácies "rolados" e amostras de furos de sonda (minério primário).

A rocha fresca foi caracterizada tanto apartir de testemunho de sondagens como na superfície na base do perfil descrito (tabela 2). Pode-se observar que as amostras mineralizadas coletadas em sondagens encontram-se mais enriquecidas em P_2O_5 do que a fácies rocha fresca do perfil estudado e com menor teor de P.F.

Os resultados obtidos para o "perfil tipo" (tabela 2, figs. 18, 19 e 20) indicam que logo na primeira fase de alteração ocorre um enriquecimento de P_2O_5 . O teor de P_2O_5 apresenta-se com pequenas variações nas fácies alteradas (PIV-1.2, PIV-1.4 e PIV-1.7) diminuindo, bruscamente, no solo (PIV-1.10).

Figura 18. Gráfico de distribuição dos elementos maiores no perfil de alteração.

Fácies	amostra	SiO ₂ ⁴	Al ₂ O ₃ ¹	Fe ₂ O ₃ ¹	MgO ¹	CaO ¹	Na ₂ O ²	K ₂ O ²	P ₂ O ₃ ³	P.F. ⁴	Total	CaO/P ₂ O ₃
Perfil												
solo	PIV-1.10	57,38	17,45	6,92	0,47	2,59	0,12	0,48	3,59	12,23	101,32	0,7214
"cascalho" sem estrutura preservada	PIV-1.7	5,87	2,14	1,56	0,092	46,56	1,5	0,22	34,04	3,76	95,74	1,3678
"cascalho" com estrutura preservada	PIV-1.4	0,67	0,46	0,6	0,073	51,81	0,21	0,055	38,12	1,76	93,76	1,3591
"casa de abelha"	PIV-1.2	0,56	-	0,29	0,085	49,97	0,77	0,046	38,76	1,41	91,89	1,289
rocha fresca	PIV-1.1	1,32	0,1	0,16	6,98	44,66	0,31	0,067	24,64	18,39	96,63	1,8125
sondagem (n=3)		1,8	0,7	0,4	5,45	47,4	0,11	0	28,9	12,5	97,26	1,6401
"rolados"												
nódulos pequenos	IV-4A	2,73	12,85	5,03	0,089	33,31	0,15	0,057	34,13	8,95	97,30	0,976
nódulos grandes	IV-4B	1,84	10,55	4,41	0,091	35,45	0,19	0,053	39,46	7,95	99,99	0,8984

Tabela 2. Composição Química (em %) para amostras totais do perfil de alteração e fácies "rolados". (1- absorção atômica, 2-fotometria de chama, 3-colorimetria 4-gravimetria). As análises de rochas fosfatadas (n: número de amostras) de sondagem foram obtidas por espectrometria de emissão à arco compiladas do trabalho de BOUJO et al. (1991).

Figura 19. Gráfico ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ para as amostras dos minérios do perfil (PIV-1.1: rocha fresca, PIV-1.2: "casa de abelha", PIV-1.4: "cascalho" com estrutura preservada, PIV-1.7: "cascalho" sem estrutura) e da fácies "rolados" (IV4A: nódulos pequenos, IV4B: nódulos grandes).

Figura 20. Gráfico de distribuição dos principais elementos do perfil de alteração.

O aumento de P_2O_5 observado nas fácies de alteração deve-se, principalmente à rápida lixiviação dos carbonatos, que praticamente desaparecem nas fases iniciais de alteração, como pode ser constatado pelo quase total desaparecimento do MgO na fácies "casa de abelha" (PIV-1.2) e diminuição no valor da razão Ca/P_2O_5 . Portanto trata-se de um enriquecimento relativo de fosfato, devido sua permanência no perfil de alteração.

O solo tipicamente alóctone, caracterizado pela presença de material reliquiar das rochas encaixantes dos níveis estromatolíticos (lutitos, calcarenitos, dolomitos...), contém pouco P_2O_5 e altos teores em Al, Si e Fe, devido a sua constituição argilo-ferruginosa. Este material alóctone também influencia os teores de Al, Si e Fe das fácies "cascalho" com e sem estrutura preservada (PIV-1.4 e PIV-1.7).

O minério fácies "rolados" (tabela 2, fig. 19 e 21), cujas características morfológicas e mineralógicas são totalmente diferentes das do "perfil tipo", mostra um teor de P_2O_5 semelhante aos da fácies "casa de abelha" e "cascalho" (PIV-1.2, PIV-1.4 e PIV-1.7). No entanto, o teor de CaO é menor do que os teores observados nos minérios do perfil. O baixo valor da razão CaO/P_2O_5 pode ser explicada pela presença de fosfatos aluminosos tipo crandallita e millisita, atestado pelo alto teor de Al e baixo teor de Si da fácies "rolados".

Figura 21. Gráfico de distribuição dos elementos maiores de amostras da fácies "rolados" comparadas a uma amostra da fácies "casa de abelha".

4.2.2 Elementos terras-raras

As amostras selecionadas dos minérios fosfatados da área de estudo foram analisadas para os elementos terras-raras através da análise por ativação neutrônica (AAN). As curvas de distribuição dos ETR foram obtidas por normalização para os valores médios dos folhelhos de Piper (1974), e rocha-fresca.

A abundância dos ETR, razão La/Lu e Σ ETR foram determinadas para as diferentes fácies do minério fosfatado, representadas na tabela 3. Apartir dos teores de cada ETR pode-se calcular os índices de correlação das fácies do perfil e dos "rolados", apresentados na tabela 4.

FÁCIES		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	La/Lu	ΣETR
Perfil	fragmento do solo	18	49	31	7,2	1,5	1,2	3,9	0,5	31,5	81,37
	matriz do solo	58	119	56	9	2	1,2	3,4	0,5	111,5	193,12
	solo total	61	122	53	9,65	1,9	1,5	3,7	0,5	108,9	200,31
	argila do solo	62	113	51	9,4	2,1	1,3	4,4	0,8	77,5	193
	"cascalho"	21	45	29	5,61	1,2	0,9	3,1	0,4	43,7	77,29
	"casa de abelha"	2,3	12,2	-	0,71	0,25	0,26	1,3	0,2	9,5	17,26
	rocha fresca	1,8	5,7	-	0,6	0,15	0,13	0,6	0,0	22,6	9,07
"rolados"	nódulos	21	47	26	5,23	1,1	1,1	3,7	0,4	43,7	79,61
	matriz	50	121	58	10,7	2,7	1,8	5,3	0,8	62,5	192,3
Folhelho (Piper,1974)		41	83	38	7,5	1,61	1,23	3,5	0,6	67,2	138,48

Tabela 3. : Teores (em ppm) dos elementos terras raras analisados por Ativação Neutrônica das amostras do perfil de alteração sobre estromatólito e das amostras da fácies "rolados".

	fragmentos do solo	matriz do solo	argila do solo	"cascalho"	casa de abelha	rocha fresca	nódulos da fácies "rolados"	matriz da fácies "rolados"	Folhelho (Piper, 1974)
solo total	97	100	100	98	86	89	99	99	100
fragmentos do solo		98	96	99	80	80	99	99	97
matriz do solo			100	99	85	87	99	100	100
argila do solo				98	85	87	99	99	100
"cascalho"					78	80	100	99	98
casa de abelha						99	83	86	86
rocha fresca							84	87	88
nódulos da fácies "rolados"								100	99
matriz da fácies "rolados"									100

Tabela 4. Índices de correlação dos ETR, calculados para amostras do "perfil tipo" e da fácies "rolados".

Os valores encontrados para o minério primário mostram um enriquecimento em ETRP. Quando comparadas com as apatitas sedimentares marinhas, estudadas por ALTSHULER (1980), as apatitas do perfil apresentam-se empobrecidas em ETR, e com maiores teores de Ce. Contudo as apatitas do minério primário da região de Irecê podem ter sido formadas em ambiente marinho.

Supondo ser a mineralização dos estromatólitos de Irecê formada em ambiente marinho, o maior conteúdo de Ce das amostras analisadas pode ser explicado tanto pela presença de outros minerais, como argilas, no papel de fixador dos ETR, como pela alteração das apatitas originais.

A amostra "casa de abelha" mostra um enriquecimento em ETR em relação a rocha fresca, no entanto a distribuição dos elementos nas fácies secundárias do minério ainda guarda forte identidade com a rocha fresca. Como mostram as curvas de distribuição e o índice de correlação de 99% das fácies "casa de abelha" x rocha fresca.

A distribuição dos ETR no solo, matriz do solo e argila do solo é praticamente a mesma, como mostra a correlação de 100% e o paralelismo das curvas de distribuição. Todas as amostras dos solos apresentam-se bem correlacionadas podendo individualizar um grupo. Sendo que a maior parte da concentração em ETR do solo total encontra-se na argila do solo. A distribuição dos elementos na fase solo se diferencia nas fácies rocha fresca e "casa de abelha", se aproximando mais da fácies "cascalho".

Os nódulos dos "rolados" se correlacionam 100% com as fácies "casa de abelha". Já a matriz dos "rolados" se correlaciona 100% com a argila do solo.

Pelo que vimos até aqui, podemos identificar uma fase correlacionada com o solo, outra com a fácies rocha fresca. A fácies "cascalho" tomaria uma posição intermediária entre estas duas fases.

Os dados normalizados para os folhelhos (PIPER, 1974) e rocha fresca (figs. 22 e 23), indicam que a alteração do minério fosfatado leva a um enriquecimento global dos elementos terras-raras. Por outro lado, durante a alteração os padrões de alteração não são homogêneos.

Figura 22. Curvas dos teores de ETR, normalizados para o folhelho, das amostras do "perfil tipo" de alteração desenvolvido sobre estromatólito.

Figura 23. Curvas dos teores de ETR, normalizados para a rocha fresca, das amostras do "perfil tipo" de alteração desenvolvido sobre estromatólito.

O padrão exibido pela fácies "casa de abelha" é semelhante àquele apresentado pela fácies rocha fresca (minério primário), caracterizado pelo enriquecimento dos ETRP. Quando normalizado ao folhelho, o padrão da fácies "cascalho" é levemente diferente destes, dada a presença de argila junto aos fragmentos estromatolíticos. Nos solos (argila e matriz) ocorre um empobrecimento em ETRP em relação aos ETRL, diferente dos padrões apresentados pelos minérios fosfatados (rocha fresca, "casa de abelha" e "cascalho").

Assim a análise dos padrões ETR e dos índices de correlação no perfil permite agrupar os minérios fosfatados que evoluem a partir da rocha fresca mineralizada. A medida que ocorre um enriquecimento em P_2O_5 , ocorre um enriquecimento em ETR, conservando o aumento dos ETRL em relação aos ETRP em todas as fácies ligadas a rocha fresca. Os solos estão bem mais enriquecidos apresentando um aumento em ETRP em relação aos ETRL.

Comparando os padrões ETR com a mineralogia das diferentes amostras do perfil pode-se chegar aos minerais fixadores de ETR. Os ETR das fácies rocha fresca e "casa de abelha" estariam concentrados na fase apatítica e os ETR do solo estariam, principalmente, concentrados nos argilo minerais.

Isto parece indicar que na primeira fase de evolução, as terras raras estão ligadas aos fosfatos primários, em particular a apatita, apresentando padrões compatíveis com a distribuição deste mineral. Nas fácies mais evoluídas e nos solos parece ser a fração argila que contém os elementos terras-raras.

Analisando os padrões de ETR e índices de correlação das amostras da fácies "rolados" pode-se encontrar uma identidade com as amostras do perfil. Os nódulos da fácies "rolados" constituídos de estromatólitos apresentaram um padrão de enriquecimento em ETRP semelhante ao dos fragmentos dos cascalhos, porém com teores mais elevados (figs. 24 e 25). Já o padrão apresentado pela matriz dos "rolados" é semelhante ao padrão da matriz dos solos.

A semelhança dos padrões é reforçada quando são analisados os índices de correlação. O índice de correlação destas amostras com os minérios do perfil chega a 100% (nódulos dos "rolados" e "cascalho"; matriz dos "rolados" e matriz do solo).

Figura 24. Curvas dos teores de ETR, normalizados para o folhelho, das amostras da fácies "rolados".

Figura 25. Curvas dos teores de ETR, normalizados para a rocha fresca, das amostras da fácies "rolados".

4.3 Apatitas

A apatita mais frequente das rochas sedimentares é a fluorapatita $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ onde o F pode ser substituído parcialmente pelo OH ou pelo Cl podendo chegar a termos extremos respectivamente, hidroxiapatita e cloroapatita.

A substituição principal ocorrida na estrutura das apatitas é a de PO_4^{3-} por CO_3^{2-} , associada frequentemente a introdução de íons F^- e/ou OH^- para preservar a neutralidade elétrica do cristal.

Desta forma, o mineral mais comum é a carbonato-fluorapatita, ou francolita. A fórmula estrutural admitida por Slansky (1980) para este mineral é:

Outras substituições podem ocorrer, como Ca^{2+} por Na^+ e Mg^{2+} e F^- por OH^- . As diferentes substituições ocorridas na estrutura das apatitas conduziram LEHR et al. (1968) a propor uma fórmula estrutural mais genérica:

dos quais y varia de $0,33x$ à $0,5$, x está compreendido, em geral, entre 0 e 1,5; o número moles de Na, vizinho de x-y, é superior ao número de moles de Mg. O número total de moles de F é superior à 2 na maior parte dos jazimentos sedimentares marinhos (SLANSKY, 1980).

Substituições, mais discretas, podem ocorrer na estrutura das apatitas como K^+ , Ag^+ , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} , T.R.^{2+} , T.R.^{3+} e U^{4+} por Ca^{2+} , todos em ínfimas proporções (partes por mil). Podem ainda ocorrer a substituição de PO_4^{3-} por SO_4^{2-} , SiO_4^{2-} , AsO_4^{2-} , VO_4^{2-} , AsO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CrO_4^{2-} e $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$.

	CaO	P ₂ O ₅	F	SO ₃	Na ₂ O	MnO	CaO/P ₂ O ₅	F/P ₂ O ₅	SO ₃ /P ₂ O ₅
apatita	54	41,63	2,9	1,3	0,46	0,02	1,299	0,071	0,0329
intraclastos fosfatados	52,6	41,34	3,7	1,4	0,39	0,01	1,273	0,091	0,0348
fluorapatita *	55,6	42,2	3,7	-	0	0	1,318	0,089	-
francolita *	55,1	34,0	5,0	-	1,4	0,7	1,621	0,148	-

Tabela 5. Composição química média em %, obtidos por ME, dos principais elementos das apatitas e intraclastos da fácies rocha fresca, amostra 90-11s. Análise realizada na Universidade Aix-Marseille III por R.FLICOTEAUX. * Fluorapatita e francolita de McClellan, 1980

Análises químicas pontuais à microsonda eletrônica para as apatitas e intraclastos fosfatados da fácies rocha fresca (tabela 5) revelaram que os fosfatos primários de Irecê possuem valores de $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ próximos aos da fluorapatita estequiométrica: $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,318$ (McCLELLAN, 1980). Estes fosfatos são empobrecidos em flúor com relação a fluorapatita padrão ($\text{F/P}_2\text{O}_5 = 0,089$), o que foi interpretado como uma possível entrada de água na estrutura ou lacuna nas posições do flúor. A razão ($\text{SO}_3/\text{P}_2\text{O}_5$) calculada indica que houve uma substituição importante de PO_4^{3-} por SO_4^{2-} .

Em Irecê, a preservação das apatitas, nas diferentes fácies do minério (primário e secundário), possibilitou estudar sua evolução no "perfil tipo", quanto as modificações cristaloquímicas. Apesar da apatita mostrar-se relativamente estável no ambiente supérgeno, é evidente que algumas transformações devam ocorrer tanto na morfologia quanto nas suas propriedades internas.

Na fácies "rolados", os cristais de apatitas analisados ao MEV apresentam estruturas de corrosão evidenciando a liberação de pequenas quantidades de P_2O_5 que podem reagir com outros elementos dando origem a fosfatos secundários.

Assim, estudos por difração de raios-X e à espectroscopia infravermelho permitiram definir o parâmetro cristalográfico [a] das apatitas e caracterizar as trocas iônicas, em especial do íon carbonato, ocorridas na estrutura das apatitas.

4.3.1 Difractometria de raios-X:

Os parâmetros da cela unitária [a] e [c] das apatitas foram calculados através dos DRX para 5 amostras totais das diferentes fácies do perfil. A fórmula:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{4/3(h^2 + hk + k^2) + l^2(a^2/c^2)'}}$$

permite calcular os parâmetros [a] e [c] através das reflexões (hkl). As reflexões utilizadas no cálculo foram: 200, 210, 300, 310 e 410 para o parâmetro [a] e 002 e 004 para o parâmetro [c].

Na realidade foram empregadas as fórmulas:

$$a = d_{hk0} \cdot \sqrt{4/3(h^2 + hk + k^2)} \text{ e } c = d_{00l} \cdot l.$$

As posições dos picos das diferentes reflexões foram corrigidas mediante a utilização de um padrão interno de quartzo, assumindo o valor 3,343 Å para o pico de maior intensidade.

O parâmetro [a] sofre maiores modificações com as substituições iônicas (LEHR et al., 1968), assim é o único considerado no presente trabalho. FLICOTEAUX (1980), considerou difícil interpretar as diferenças da posição dos picos pelo método de GULBRANDSEN (1970) para as apatitas com teores de CO₂ abaixo de 2,5%, nestes casos utiliza-se de critérios de identificação mais significativos em particular os parâmetros cristalográficos do sistema hexagonal já utilizado por ALTSCHULER et al. (1953), DEER et al. (1965), TANKARD (1974).

O estudo dos parâmetros cristalográficos por difratometria de raios-X, mostrou uma fraca dispersão das dimensões do parâmetro cristalino [a] com a alteração (fig. 26). Os valores entre 9,359 e 9,369 Å, são característicos de fluorapatitas com baixo teor em CO₃²⁻ (MCCLELLAN, 1980).

As fluorapatitas de diferentes depósitos de fosforitos proterozóicos apresentam valores de [a] entre 9,357 e 9,373 Å (fig. 27). As apatitas do perfil estudado estão neste intervalo.

Figura 26. Variação do parâmetro $[a]$ das apatitas ao longo do perfil de alteração. Francolita e fluorapatita (MCCLELLAN, 1980); hidroxiapatita (SLANSKY, 1980).

Figura 27. Variação do parâmetro $[a]$ das apatitas de alguns depósitos sedimentares fosfatados proterozóicos em comparação com as apatitas do perfil estudado, (LEHR et al., 1968, FARMER, 1974, FREUND & KNOBEL, 1977, BAUMER et al., 1990).

Foram determinadas as dimensões do cristalito pelo procedimento adaptado por Rau (1962) obtido pelas largura das reflexões (002) e (300) usando a equação de Debye-Scherrer:

$$d_{hkl} = (K \cdot \lambda \cdot 57,3) / (\beta \cdot \cos \theta) \quad \text{onde,}$$

K é a constante de forma com valor igual a 0,9, λ é o comprimento de onda da radiação Cu K α de valor igual a 1,5405 Å e β é a largura do pico medida na sua meia altura.

O estudo foi baseado na premissa de que a distensão dos picos é resultado da variação do tamanho do cristalito supondo não existir deformações em suas estruturas. Os resultados obtidos para os diferentes minérios fosfatados estão na tabela 6.

As medidas dos tamanhos dos cristalitos para as apatitas dos minérios fosfatados do perfil mostrou uma variação de [a] entre 605 e 668 Å e de [c] entre 586 e 867 Å. Já as apatitas do minério tipo "rolados" apresentou dimensões para o parâmetro [c] maiores (~ 1000 Å). Os dados mostram também que as dimensões de [c] são maiores do que as de [a] para as apatitas dos diferentes minérios, exceto as apatitas do minério primário. Pode-se dizer que as apatitas são, em geral, inequidimensionais quando observadas nas direções [a] e [c] onde as maiores diferenças destas dimensões estão nas apatitas do minério tipo "rolados". Ainda, observa-se, com o intemperismo, um maior aumento do tamanho dos cristais na direção [c] quando comparado a direção a, sendo os valores maiores encontrados no minério tipo "rolados".

Com a diminuição de CO₂ os cristais de apatitas aumentam de tamanho, o que vai a favor dos preceitos admitidos nos trabalhos de LEGEROS et al. (1967 e 1968), que mostraram que a substituição por carbonato nas apatitas sintéticas influencia no tamanho e forma das apatitas. Por outro lado, afeta as ligações químicas de suas estruturas causando um aumento na solubilidade destas apatitas. LEHR et al. (1968) também observaram as mesmas mudanças em francolitas naturais.

Fácies		amostra	CO ₂ (%)	Dimensões da cela unitária		Tamanho do cristalito	
				c (Å)	a (Å)	c (Å)	a (Å)
Perfil	rocha fresca	PIV-1.1	1,55	6,879 ± 0,004	9,359 ± 0,007	586	605
	"casa de abelha"	PIV-1.2	0,88	6,890 ± 0,002	9,369 ± 0,004	755	696
	"cascalho" com estrutura preservada	PIV-1.4	0,79	6,892 ± 0,001	9,369 ± 0,005	784	614
	"cascalho" sem estrutura preservada	PIV-1.7a	0,76	6,890 ± 0,001	9,366 ± 0,004	858	691
	solo	PIV-1.10	0,61	6,899 ± 0,008	9,368 ± 0,011	867	668
"rolados"	tipo nódulos pequenos	IV-4A *	3,15	6,882 ± 0,004	9,344 ± 0,010	1006	609
	tipo nódulos maiores	IV-4B *	1,70	6,888 ± 0,007	9,357 ± 0,007	807	679

Tabela 6. CO₂ médio obtido por infravermelho (* DRX), dimensões do cristalito

As francolitas submetidas a altas temperaturas perdem CO_2 , alterando progressivamente para fluorapatita (SMITH & LEHR, 1966). A perda de CO_2 acompanha a diminuição de flúor (LEHR et al., 1968). Assim o metamorfismo pode alterar a composição química das apatitas, e portanto, sua estrutura.

As francolitas dos depósitos recentes são caracterizadas por alto conteúdo de CO_3 e baixo grau de cristalinidade. O parâmetro [a] esperado para estas apatitas ($\sim 9,325 \text{ \AA}$) mostra um alto grau de substituições de carbonato e substituições relacionadas (MCCLELLAN, 1980). As apatitas do minério primário apresentam um valor maior, com [a] em torno de $9,359 \text{ \AA}$ e baixo conteúdo de CO_3 . Devido a estes baixos teores, Boujo et al. (1991) sugerem uma alteração superficial das apatitas combinando efeitos de clima e tempo.

Os parâmetros [a] das apatitas do minério tipo "rolados" apresentaram valores intermediários, entre o valor encontrado para a apatita do minério primário e dos minérios secundários, (fig. 26).

Assim, o estudo dos difratogramas de raios-X das amostras do perfil permitiu identificar a fase apatítica dos minérios como sendo uma fluorapatita que sofre com a alteração pequenas variações do parâmetro [a] onde as possíveis substituições iônicas não causaram grandes mudanças na estrutura das apatitas.

4.3.2 Espectroscopia de Absorção por Infravermelho:

Os espectros infravermelhos foram obtidos de amostras de apatitas das diferentes fácies dos minérios (primário e secundário). Não foram analisadas, por dificuldade de separação dos cristais de apatitas, as amostras do minério tipo "rolados". Os espectros estudados mostram bandas de absorção referentes aos grupamentos atômicos característicos da apatita, indicadas na tabela 7.

Neste trabalho as bandas de absorção foram identificadas e indexadas a partir dos trabalhos de LEHR et al. (1968), TROMBE et al. (1968), LEGEROS et al. (1968), FARMER (1974), MOENKE (1974), ROSS (1974), WHITE (1974), FREUND & KNOBEL (1977), EL FALEH (1988) BAUMER et al. (1990).

Observando os dados da tabela 7 verificou-se que as posições atribuíveis ao grupamento PO_4^{3-} são semelhantes às aquelas descritas para diferentes apatitas naturais e sintéticas (MCCLELLAN, 1980).

As modificações significativas da posição das bandas de absorção do grupamento CO_3^{2-} , devido a presença de carbonatos, só foram encontradas na amostra 84-11s de Irecê. Onde ocorrem as seguintes modificações do grupamento CO_3^{2-} das apatitas: a banda 865 cm^{-1} sofre interferência da banda a 873 cm^{-1} e a 881 cm^{-1} dos carbonatos reduzindo-se a uma lombada; a banda a 1429 cm^{-1} sofre a interferência da banda a 1435 cm^{-1} dos carbonatos.

As bandas de absorção a $864,2-864,9\text{ cm}^{-1}$, a $1429-1430\text{ cm}^{-1}$ e a $1452-1454\text{ cm}^{-1}$ observadas para os concentrados de apatita, desprovidos de carbonatos, são atribuíveis aos grupamentos CO_3^{2-} que substituem os PO_4^{3-} de uma apatita fluorada, de acordo com os trabalhos de GULBRANDSEN (1966), LEHR et al. (1968), LEGEROS et al. (1968), TROMBE et al. (1968) e EL FALEH (1988) que estudaram apatitas naturais e sintéticas.

	1					2		3	
	rocha fresca	"casa de abelha"	"cascalho" c/estrutura preservada	"cascalho" s/estrutura preservada	solo	6	84-11s	fluor-apatita	francolita
$\text{PO}_4^{3-} \nu_2$	472,7	472,8	472,7	473,0	472,8	472	469	-	-
$\text{PO}_4^{3-} \nu_4$	572,3	571,3	572,4	571,4	570,9	569,5	571,2	575	575-565
	604,6	604,3	604,4	604,5	604,4	604,6	604,6	602	602
SO_4^{2-}	-	-	-	-	-	-	643	-	-
$\text{CO}_3^{2-} \nu_2$	864,7	864,2	864,3	864,9	864,5	864,8	-	-	860
$\text{PO}_4^{3-} \nu_1$	965,0	964,9	965,0	965,1	965,5	964,6	965,1	955	955
$\text{PO}_4^{3-} \nu_3$	1047,0	1046,5	1047,2	1046,3	1045,5	1045,1	1045,7	1040	1035
	1095,2	1095,1	1095,1	1095,3	1095,2	1095,5	1095,4	1085	1090-1085
SO_4^{2-}		-	-	-	-	-	1130	-	-
		-	-	-	-	-	1179,6	-	-
$\text{CO}_3^{2-} \nu_3$	1430,3	1429,5	1429,6	1429,2	1429,2	1429,9	1433,6	-	1420-1415
	1453,9	1454,1	1454,3	1453,8	1454,1	1454,2	1452,2	-	1453
% CO_2	1,55	0,89	0,79	0,76	0,60	0,84	-		
[a] Å	9,359	9,369	9,369	9,366	9,368	9,365	9,359	9,367	9,325

Tabela 7. Bandas de absorção de infravermelho, cm^{-1} (1- apatitas do perfil de alteração 2- apatitas do minério primário de Irecê (6: superfície e 84-11s: subsuperfície), BOUJO et al. 1991) e 3- apatitas de depósitos sedimentares e metamórficas (Pacific Island, México), LEHR et al., 1967). A % CO_2 e [a] das apatitas foram obtidos por espectrometria IVTF e DRX, respectivamente.

A posição ocupada pelas bandas características do grupamento CO_3^{2-} permite escolher dois sítios estruturais possíveis para este: de um lado a substituição de PO_4^{3-} e do outro a substituição de OH^- nos túneis situados ao longo dos eixos senários helicoidais.

Por outro lado aparecem bandas de absorção relativas ao agrupamento SO_4^{3-} na amostra 84-11s de Irecê, onde aparecem associadas as bandas a $643\text{-}645\text{ cm}^{-1}$ e $1130\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ considerada por BAUMER (1990) como característica da substituição de grupamentos PO_4^{3-} por SO_4^{3-} .

As bandas atribuíveis ao CO_3^{2-} estrutural das apatitas da tabela 7, incluindo a amostra 84-11s (subsuperfície) de Irecê, contém uma apatita fluorada cujo PO_4^{3-} é substituído por CO_3^{2-} , o que significa uma apatita tendendo a francolita.

Com exceção da amostra 84-11s de Irecê, onde a banda a $1433,6\text{ cm}^{-1}$ resulta da interferência de bandas a 1429 cm^{-1} da apatita e a 1435 cm^{-1} dos carbonatos, foi possível calcular o teor em CO_2 das apatitas utilizando os métodos propostos por LEHR et al. (1968) e SHEIB et al. (in NATHAN, 1984).

LEHR et al. (1968) propõem um índice de CO_2 obtido a partir de espectros de infravermelho. Este índice baseia-se na relação das alturas das bandas de absorções C-O e P-O e é definido pela

seguinte equação: $\text{índice de CO}_2 = \frac{0,5 \cdot (D_1 + D_2)}{D_3}$, onde:

D_1 e D_2 : alturas das bandas a $\approx 1454\text{ cm}^{-1}$ e a $\approx 1429\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, para a absorção C-O e;

D_3 : altura da banda a $\approx 604\text{ cm}^{-1}$, para a absorção P-O.

Os teores de CO_2 foram obtidos a partir dos índices de CO_2 , pela relação dada por SHEIB et al. (in NATHAN, 1984):

$$\text{CO}_2\% = \frac{i_{\text{CO}_2} - 0,0342}{0,226}$$

Observou-se um ligeiro empobrecimento do teor de CO_2 com o intemperismo dos estromatólitos, sendo os maiores valores encontrados para a fácies rocha fresca seguido da fácies "casa de abelha" (fig. 28). Os teores obtidos a partir dos índices de CO_2 estão entre 0,6 e 1,55% de CO_2 (tabela 4). Estes teores baixos, porém não negligenciáveis, são bem inferiores àquela francolita estequiométrica (6,3%, MCCLELLAN, 1980) e podem estar correlacionados ao tempo e/ou diagênese.

A correlação entre o parâmetro [a] obtido por DRX e o índice de CO_2 obtido por espectroscopia infravermelho é muito baixa, podendo se dizer que nas apatitas estudadas o aumento do parâmetro [a] não implica num maior teor de CO_2 .

Figura 28. Variação do índice de CO_2 das apatitas com a alteração.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

As análises efetuadas no presente trabalho permitiram evidenciar a existência de dois diferentes processos de alteração superficial do estromatólito mineralizado em fosfato na região de Irecê. Um, que deu origem ao perfil estudado na pedreira, e caracterizado pela preservação da apatita em todas as fases de evolução ("casa de abelha" e "cascalho") e outro que forma um material rico em fosfato aluminoso, tipo "rolados".

5.1 "Perfil tipo"

- O minério correspondente ao "perfil tipo" desenvolveu-se "in situ" com algumas contribuições laterais (quartzo e argilo minerais) provenientes da erosão das rochas encaixantes quartzosas (dolarenitos e calcarenitos), sob condições climáticas e físicas compatíveis com as atuais.

- Os diferentes tipos de minério secundário ("casa de abelha" e "cascalho") foram desenvolvidos a partir de rochas estromatolíticas mineralizadas pela dissolução, praticamente total, dos carbonatos logo no início da alteração. Desta forma, com o intemperismo houve concentração relativa da apatita. Os vazios deixados pelos carbonatos podem ser parcialmente preenchidos por quartzo detrítico e argila do tipo caolinita.

- Do ponto de vista químico, os elementos Ca e Mg são eliminados nos primeiros estágios de alteração. O Fe, Al e Si se concentram no topo do perfil, na forma de argilo-minerais. Comparando o quimismo dos minérios primário e secundário observa-se um enriquecimento em P_2O_5 e CaO e empobrecimento em CO_2 e MgO.

- Os ETR do minério primário e "casa de abelha" estão concentrados nas apatitas, já os ETR do solo e material de preenchimento das fácies "cascalho" estão concentrados, principalmente, nos argilo minerais.

- A apatita, do tipo fluorapatita, se preserva nos diferentes estágios de alteração sofrendo pequenas modificações em sua estrutura (parâmetro [a]) devido, principalmente, a perda de CO_2 . As apatitas apresentam formas de dissolução como golfos de corrosão, contudo não ocorre a formação de fosfatos secundários no perfil dada as condições brandas de intemperismo.

5.2 Fácies "rolados"

- Este material, de ocorrência isolada na superfície formando blocos e seixos arredondados, é constituído por uma matriz rica em fluorapatita e fosfato aluminoso (millisita) englobando nódulos e fragmentos. Os núcleos dos nódulos e fragmentos constituem-se de dolarenitos, lutitos e estromatólitos. Os nódulos são revestidos por córtex fosfato aluminoso (millisita), de coloração creme, microlaminado alternando níveis ricos em Fe.

- Os vazios presentes na matriz, no interior e limites dos nódulos e fragmentos são preenchidos por cristais bem formados de crandalita, fluorapatita e argila do tipo caolinita.

- A argila do tipo caolinita ocorre na forma de acordeon junto aos fosfatos secundários, interpretada como sendo argila neoformada a partir de soluções ricas em Al e Si.

- As apatitas presentes principalmente nos fragmentos estromatolíticos sofrem uma importante dissolução, possibilitando a formação de apatitas secundárias e fosfatos aluminosos.

- A fácies "rolados" apresenta-se com altos teores de P_2O_5 , semelhantes aos encontrados nas fácies "casa de abelha" e "cascalho" (com e sem estrutura preservada). Porém, os teores de

CaO encontrados para esta fácies é inferior a dos minérios do perfil de alteração. O elevado teor de Al e baixa teor de Si associado ao alto teor de P_2O_5 confirmam a existência de fosfatos aluminosos.

- Os nódulos e matriz da fácies "rolados" encontram-se enriquecidos em ETR estando mais concentrados na matriz. O padrão de enriquecimento de ETRP dos nódulos é similar ao encontrado para a fácies "casa de abelha".

- Pelas características apresentadas esta fácies poderia ser interpretada como de origem poligenética, onde os nódulos seriam testemunho de antigos níveis fosfatados (couraça) que sob condições diferentes sofreria um dismantelamento e posterior cimentação alumino fosfatada.

- A fácies "rolados" dada as suas características não se formou nas condições atuais.

Em conclusão o intemperismo do minério fosfático de Irecê promove a formação de diferentes tipos de minério secundário, onde duas evoluções podem ser identificadas. Uma atual, onde as fácies formadas estão em equilíbrio com as condições climáticas da região ("casa de abelha", "cascalho" com estrutura preservada e sem estrutura preservada) e outra onde o minério primário, sob condições climáticas mais agressivas, sofreu um processo de lateritização.

Nas fácies do perfil de alteração o único mineral de fosfato é a apatita, do tipo intermediário entre a fluorapatita e a francolita, com baixo conteúdo de CO_3^{2-} . A apatita, devido a alta resistência face à alteração supérgena, se acumula residualmente com o intemperismo. Apesar deste fato, uma fraca dissolução pode ser atestada pela presença de golfos de corrosão nos prismas de apatita. As transformações estruturais, cristaloquímicas e na cristalinidade ocorridas nas apatitas são pequenas.

As condições climáticas atuais são compatíveis com as fácies encontradas no perfil de alteração. Quanto ao minério da fácies "rolados" a mineralogia e morfologia encontrada indicam uma evolução mais pronunciada e certamente associada a um clima mais úmido e com características laterizantes (presença de fosfato aluminoso e gibbsita).

BIBLIOGRAFIA

- ALTSCHULER, Z.S.; CISNEY E.A.; BARLOW I.H. (1953): X-ray evidence of the nature of carbonate apatite. Amer. Miner., 38, p. 328 (Abstract).
- AWRAMIK, S. M. (1979): Stromatolite morphogenesis-progress and problems.- Can. J. Earth Sci..
- BAUMER, A.; CARUBA R.; GANTEAUME M. (1990): Substitutions couplées $\text{SiO}_4^{4-} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow 2\text{PO}_4^{3-}$ dans le phosphates sédimentaires d'origine marine. 13^e RAST, Grenoble, Avril 1990.
- BOMFIM, L.F.C. (1986): Fosfato de Irecê (BA): um exemplo de mineralização associada à estromatólitos do PréCambriano Superior. XXXIV Congr. Bras. Geol., Goiânia, Goiás, 1986, Anais, 5, 2154-2167.
- BOMFIM, L.F.C. (1990): Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil: Carta Geológica, Carta Metalogenético/Previsional. Escala 1:100.000 (Folha SD.24-V-A-V Lençóis), Estado da Bahia. Org. por Luiz Fernando Costa Bomfim e Augusto J. Pedreira. Brasília, DNPM/CPRM.
- BOMFIM, L.F.C.; ROCHA, A.J.D.; PEDREIRA, A.J.; MORAIS FILHO, J.C.; DE GUIMARÃES, J.T.; TESCH, N.A. (1985): Projeto Bacia de Irecê. Relatório final, Salvador, C.P.R.M., 3 vol., Contrato SME / CPM / CPRM.
- BOUJO, A.; TROMPETE, R.; MELFI, A.J.; BLOT, A.; MONTEIRO, M.D.; OLIVEIRA, J.J. DE; MAGAT, P. (1991): Phosphatos sedimentares marinhos do Proterozóico Médio e Superior e do Cambriano da África e do Brasil. Contexto geológico, mineralógico e geoquímico. Aspectos econômicos. 3^e Congres. Bras. de Geoquímica / 1^e Congres. de Geoquímica dos países de língua

portuguesa, São Paulo, 25 Set - 5 Out. 1991, resumo de comunicação.

BRANNER, J.C. (1911): The Tombador Escarpement in the state of Bahia. Amer. Jour. Sci., New Haven, 30(179): 335-343, Ser. 4 il..

BRITO NEVES, B.B. DE (1967): Geologia das folhas Upamarin e Morro do Chapéu, Bahia. Rel. 17, CONESP.

CASSEDANNE, J.P. (1964): Biostrome à Collenia dans le calcaire de Bambuí. Acad. Brasil. Ciên. Ann., 36, 49-58.

COOK, J. & SHERGOLD, J.H. (1986): Phosphates deposits of the world, vol. 1, Proterozoic and Cambrian phosphorites, Cambridge University Press., Cambridge.

DARDENNE, M.A. (1978): Síntese sobre a estratigrafia do Grupo Bambuí no Brasil Central. Anais XXX Congr. Bras. Geol., Recife, 2, 597-610.

DEER, W.A.; HOWIE, R.A.; ZUSSMAN, J. (1965): Rock-forming minerals, 4th. ed., vol. V, Wiley & Sons, New York, p. 523-538.

DERBY, O.A. (1906): The Serra do Espinhaço. J. Geol., 14, (5), 314-401.

EL FALEH, E.M. (1988): Les mécanismes de synthèse de l'apatite par activité bactérienne; rôle et comportement de quelques éléments minéraux. Aplication aux phosphates sédimentaires. Thèse Doc. Univ. Louis-Pasteur, Strasbourg, 287 p..

FARMER, V.C. (1974): The layer silicates. In "The infrared spectra of minerals", V.E FARMER Edit., Mineralogical Soc., pp. 331-363.

FLICOTEAUX, R. (1982): Gênese des phosphates alumineux du Senegal Occidental. Etapes et guides de l'alteration. Thèse Doct. ès Sci., Univ. Aix-Marseille III et Sci. Geol. Mém., Strasbourg, 67, 227 p.

- FREUND, F. & KNOBEL, R.M. (1977): Distribution of fluorine in hydroxyapatite studied by infrared spectroscopy. Journ. Chem. Soc., Dalton Trans., pp. 1136-1140.
- GULBRANDSEN, R.A. (1966): Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria formation. Geochim. Cosmochim. Acta, 30, 769-778.
- GULBRANDSEN, R.A. (1970): Relation of carbon dioxide content of apatite of Phosphoria formation to regional facies. U.S. Geol. Survey, Prof. Paper, 700B, 9-13.
- INDA, H.A.V. & BARBOSA, J.F. (1978): Texto explicativo para o mapa geológico do Estado da Bahia, escala 1:1.000.000. Salvador, Secretaria das Minas e Energia, Coordenação da Produção Mineral, 122p.
- KOROLJUK, I.K. (1960): Os estromatólitos do Cambriano inferior e proterozóicos do Anfiteatro de Irkutsk. Tr. IGPGI-ANCCCP, 1.
- KRYLOV, I.N. (1963): Columnar stromatolites and Late Precambrian Stratigraphy. Am. J. Sci., 267, 1-18.
- LEGEROS, R.Z.; TRAUTZ, O.R.; LEGEROS, J.P.; KLEIN, E. (1968): Carbonate substitution in the apatite structure. Bull. Soc. Chim. France, n^o spec., 1712-1717.
- LEGEROS, R.Z.; TRAUTZ, O.R.; LEGEROS, J.P.; KLEIN, E.; SHIRRA, W.P. (1967): Apatite crystallites: Effects of carbonate on morphology. Science, 155, 1409-1411.
- LEHR, J.R.; MC CLELLAN, G.H.; SMITH, J.P.; FRAZIER, A.W. (1968) - Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. In Colloque International Phosphates Minéraux Solides. Toulouse, 1967, 2, 29-44, Paris, Masson, 1448.
- LOGAN, B.W.; REZAK, R.; GINSBURG, R.N. (1964): Classification and environmental significance of stromatolites. J. Geol., 72, 68-83.

- LUCAS, J. & PREVOT, L. (1984): Synthèse de l'apatite par voie bactérienne à partir de matière organique phosphatée et de divers carbonates de calcium dans les eaux douces et marines naturelles. *Chem. Geol.*, 42, 101-118.
- MACÊDO, M.H. & BONHOMME, M.G. (1984): Contribuição à cronoestratigrafia das formações Caboclo, Bebedouro e Salitre na Chapada Diamantina (BA) pelos métodos Rb-Sr e K-Ar. *Rev. Bras. Geoc.*, 14, (3), 153-163.
- MCCLELLAN, G.H. (1980): Mineralogy of carbonate fluorapatites: *Journ. Geol. Soc. London*, 137, 675-681.
- MISI, A. & POMPONET, L.T. (1978): Geologia e estratigrafia do Grupo Bambuí na Chapada de Irecê, Bahia. *Bol. espec.* 1, 130-131, XXX Congres. Bras. Geol., Recife.
- MISI, A. (1979): O Grupo Bambuí no Estado da Bahia. In: INDA, H.V. org. *Geologia e Recursos Minerais do Estado da Bahia. Textos Básicos*. Salvador, SME/CPM, 1, 119-154.
- MOENKE, H.H.W. (1974): Silica, the three-dimensional silicates, borosilicates and berillium. In "The infrared spectra of minerals", Adland and Son LTD, 365-381.
- MONTEIRO, M.D. (1988): Projeto Irecê-Lapão, 1ª etapa. Reprogramação. Relatório não publicado, Convênio SME / CBPM, Salvador, 2 vol..
- MONTEIRO, M.D. (1989): Projeto Irecê-Lapão, 2ª etapa. Reprogramação. Relatório não publicado, Convênio SME / CBPM, Salvador, 2 vol..
- MONTEIRO, M.D. (1990): Projeto Irecê-Lapão, 3ª etapa e reprogramação. Relatório não publicado, Convênio SME / CBPM, Salvador, 2 vol..
- MONTES, A.S. (1977): Contexto estratigráfico e sedimentológico da Formação Bebedouro na Bahia: Um possível portador de diamantes. Tese de Mestrado, UnB, 103 pp.

- NATHAN, Y. (1984): The mineralogy and geochemistry of phosphorites. In Phosphates minerals, chap. 8, Ed. NRIAGU J.O. and MOORE P.B., Springer-Verlag, Berlin, 275-291.
- OLIVEIRA, A.I. & LEONARDOS, O.H. (1940): Geologia do Brasil. Rio de Janeiro, Mineração e metalurgia, 471 p. (Comissão Brasileira do Centenário de Portugal).
- PANCZER, G. (1990): Mineralogie et géochimie de l'altération des phosphorites nodulaires du Neguev, à la discordance Mishash-Ghareb (Israël). Thèse Docteur Université Louis Pasteur de Strasbourg, 201 p.
- PIPER, D.Z. (1974): Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. Chem. Geol., 14, 285-304.
- RAU, R.C. (1962): Routine crystallite-size determination by X-ray diffraction line-broadening. Adv. X-ray Anal., 5, 104-116.
- RAABEN, M.E. (1969): Stromatolites of Upper Rifean of Paliudov Region and their vertical distribution. Bol. MOIP, ser. geol., 39.
- RONOV, A.B. & YAROSHEVSKY, A.A. (1969): Chemical composition of the earth crust, in the earth's crust and upper mantle. P.J. Hart (Ed.), American Geophysics Union, Geophys. Mon. 13, 37-57.
- ROSS, S.D. (1974): Phosphates and the other oxy-anions of Group V. In "The infrared spectra of minerals". Adland and Sons LTD, 383-421.
- SEMIKHATOV, M.A. (1962): Rifean and Lower Cambrian of Yenesei Region. -Tr. GIN ANCCP, n° 68.
- SLANSKY, M. (1980): Géologie des phosphates sédimentaires. Mem. du BRGM n° 114. 90 p.
- SMITH, J.P. & LEHR, J.R. (1966): An X-ray investigation of carbonate apatites. J. Agric Food Chem 14, 342-349.

- SRIVASTAVA, N.K. (1982):** Algumas observações sobre os estromatólitos do Grupo Una (Bahia) e Vaza Barris (Sergipe), nordeste do Brasil. *Ciências da Terra* (3), 7-11.
- SRIVASTAVA, N.K. (1986):** Os estromatólitos da Formação Salitre Bahia: Relatório preliminar de viagem. Salvador. CBPM.
- TANKARD, A.J. (1974):** Chemical composition of the phosphorites from the Langebaanweg-Saldanha area, Cape Province. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.*, 77, 185-190.
- TROMBE, J.P.; BONEL, G.; MONTEL, G. (1968):** Sur les apatites carbonatées préparés à haute température. *Coll. Intern. Phosphates Minér. Solides, Toulouse, vol.1 et Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1968), 1708-1711.
- WALTER, M.R., ED. (1976):** "Stromatolites". *Dev. Sedimentol.*, Nº 20. Elsevier Amsterdam.
- WHITE, W.B. (1974):** The carbonate minerals. In "The infrared spectra of minerals", 227-383, Adland and Son LTD, Edit.
- WILLIAMS, H.E. (1930):** Estudos Geológicos da Chapada Diamantina, Estado da Bahia. *Bol. Geol. Miner.*, Rio de Janeiro, 44, p. 30.

PRANCHAS

PRANCHA I

- 1- Contato do minério fácies rocha fresca (RF) com o minério fácies "casa de abelha" (CA).
- 2- Minério fácies "casa de abelha". Observa-se o crescimento vertical dos estromatólitos colunares dos Supergrupos kussilides (tipo Jurussia Krylov) e gymnosolinides (tipo Gymnossolen). As colunas estromatolíticas (c) paralelas que apresentam pontes de ligação e os espaços intercolunares formam vazios (v).
- 3- Visão geral da fácies "casa de abelha".
- 4- Visão geral do minério fácies "cascalho" com estrutura preservada.
- 5- Detalhe da fácies "cascalho" com estrutura preservada.
- 6- Minério fácies "cascalho" sem estrutura preservada.

PRANCHA II

- 1- Microfotografia mostrando alternância de níveis apatíticos e níveis dolomíticos da coluna estromatolítica, fácies rocha fresca, MO, LP, 2,5X.
- 2- Microfotografia de clastos e oólitos carbonatados do espaço intercolunar, da fácies rocha fresca, MO, LP, 2,5X.
- 3- Microfotografia do espaço intercolunar, da fácies "casa de abelha", MO, LP, 2,5X.
- 4- Material de preenchimento (pr) do espaço intercolunar, MO, LP, 2,5X.
- 5 e 6- Fragmentos de estromatólitos, grãos de quartzo e nódulos ferruginosos em matriz argilo-feruginosa, MO, LP, 2,5X.

PRANCHA II

PRANCHA III

- 1- Cristais de dolomita presentes na coluna estromatolítica, fácies rocha fresca, ao MEV.
- 2- Microfotografia do molde da dolomita impresso na porção apatítica da coluna estromatolítica, ao MEV.
- 3- Microfotografia de apatitas de textura granular, criptocristalinas, da fácies rocha fresca, ao MEV.
- 4- Microfotografia de apatitas de textura granular, criptocristalinas, da fácies "cascalho", ao MEV.
- 5- Microfotografia de apatitas euhedrais imersas em apatitas criptocristalinas, da fácies rocha fresca, ao MEV.

PRANCHA III

PRANCHA IV

1, 2 e 3- Microfotografia da caolinita tipo "acordeon" associadas a apatitas secundárias da fácies "rolados", MEV.

4, 5 e 6- Apatitas secundárias com feições de dissolução.

PRANCHA IV

PRANCHA V

- 1- Apatitas secundárias prismáticas, ao MEV.
- 2- Apatitas secundárias hábito fibroso, ao MEV.
- 3 e 4- Apatitas secundárias com prismas com orientação rad.
- 5- Apatita secundária em cruz, imersa em cristais finos de crandallita, ao MEV.
- 6- Detalhe dos cristais de crandallita, ao MEV.

PRANCHA V