UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

UNIVERSITÉ TOULOUSE III
PAUL SABATIER

**EVOLUÇÃO CRISTALOQUÍMICA DO ZIRCÔNIO
DURANTE OS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO
HIDROTHERMAL E SUPÉRGENA EM ROCHAS
ALCALINAS: EXEMPLO DO MACIÇO DE POÇOS DE
CALDAS, MINAS GERAIS, BRASIL**

LAURE DUVALLET

Orientadores: Prof. Dr. Adolpho José Melfi
M. C. François Martin

TESE DE DOUTORAMENTO

COMISSÃO JULGADORA

	Nome	Assinatura
Presidente:	Prof. Dr. Adolpho José Melfi	
Examinadores:	Prof. Dr. François Farges	
	Prof. Dr. François Martin	
	Prof. Dr. Joseph Baudracco	
	Prof. Dr. Milton Luiz Laquintinie Formoso	

SÃO PAULO
2000

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
BRASIL**

**UNIVERSITÉ TOULOUSE III
PAUL SABATIER
FRANÇA**

DEDALUS - Acervo - IGC

30900005370

**EVOLUÇÃO CRISTALOQUÍMICA DO ZIRCÔNIO DURANTE
OS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO HIDROTHERMAL E SUPÉRGENA
EM ROCHAS ALCALINAS: EXEMPLO DO MACIÇO DE POÇOS DE
CALDAS, MINAS GERAIS, BRASIL.**

Laure Duvallet

**Orientadores: Prof. Adolpho José Melfi
M. C. François Martin**

TESE DE DOUTORAMENTO
Programa de Pós-Graduação em Geoquímica e Geotectônica

**São Paulo
2000**

SUMÁRIO

RÉSUMÉ	6
RESUMO	8
ABSTRACT	10
AGRADECIMENTOS	12
INTRODUÇÃO GERAL	14
1- Mobilização e redistribuição do zircônio durante os processos de alteração	14
1-1 O Zr na alteração hidrotermal	14
1-1-a Definição dos processos de alteração hidrotermal	14
1-1-b Comportamento do zircônio durante os processos de alteração hidrotermal	15
1-2 O Zr na alteração laterítica	15
1-2-a Definição dos processos de lateritização	15
1-2-b Perfil laterítico	16
1-2-c Balanço de massa de um perfil laterítico	17
1-2-d Comportamento do zircônio em meio supérgeno	17
2- Consequências econômicas e geoquímicas	19
2-1 Interesse econômico do zircônio	19
2-2 Interesse geoquímico do zircônio	19
3- O interesse do maciço de Poços de Caldas	20
4- Objetivo deste estudo	20
5- Plano de estudo	21
METODOLOGIA EMPREGADA	22
1-Amostragem	22
2-Técnicas de análises	23
2-1 Análises químicos	24
2-1-a Análise químico global ou sobre fração	24
2-1-b Análise químico sobre fases minerais	24
2-2 Técnicas de análise mineralógica	25
2-2-a Difração de raios X	25
2-2-b Microscopia ótica	25
2-2-c Localização do zircônio – Microscopia Eletrônica de Varredura	25
QUADRO DE ESTUDO	26
1- Situação geográfica e climática	26
2- Contexto Geológico	27
2-1 Rochas alcalinas	28

2-1-a A mineralogia	30
2-1-b A química	30
2-2 Alteração endógena (hidrotermal/metasomática)	32
2-3 Alteração supérgena (laterítica)	34
2-3-a Distribuição das bauxitas e dos saprolitos no maciço de Poços de Caldas	36
2-3-b Química e mineralogia das lateritas	37
MORRO DO CRISTO	40
1- Situação geográfica	40
2- Estudo do perfil MC	41
2-1 Estudo do tinguaíto do morro do Cristo	41
2-1-a Química	41
2-1-b Petrologia	42
2-1-b-1 Constituintes maiores	42
2-1-b-1- α Feldspato	42
2-1-b-1- β Feldspatóide	44
2-1-b-1- χ Clinopiroxênio	45
2-1-b-1- δ Zirconossilicato	46
2-1-b-2 Minerais acessórios	50
2-1-b-3 Conclusão e seqüência de cristalização	56
2-2 Os horizontes de alteração	56
2-2-a Estudo petrográfico da alterita	59
2-2-a-1 Evolução da composição química	60
2-2-a-2 Composição mineralógica	64
2-2-b Localização do Zr na bauxita	65
2-2-b-1 Córtex de alteração do tinguaíto (amostra MC2aalt)	66
2-2-b-2 Bauxita (amostras MC2b, MC2c e MC2e)	68
2-2-b-2- α MC2b	68
2-2-b-2- β MC2e	75
2-2-b-2- χ Conclusão	80
2-2-c Localização do Zr na megafratura atravessando o perfil bauxítico (amostra MC2d)	80
3- O perfil PCMC do morro do Cristo	89
4- Síntese dos resultados do estudo dos perfis bauxíticos do morro do Cristo	107
PEDRA BALÃO	110
1- Situação geográfica	110
2- Estudo do perfil de alteração pb	110
2-1 Estudo do lujaurito	110
2-1-a Química	111
2-1-b Petrologia e composição química dos diferentes constituintes minerais	113
2-1-b-1 Constituintes maiores	113
2-1-b-1- α Feldspato	113
2-1-b-1- β Feldspatóide	114
2-1-b-1- χ Clinopiroxênio	116
2-1-b-1- δ Eudialita	118
2-1-b-2 Minerais acessórios	124
2-1-b-3 Seqüência de cristalização	125

2-1-b-4 Conclusões sobre a mineralogia do lujaaurito	126
2-1-b-5 Conclusão: estoque inicial de Zr do lujaaurito	126
2-2 Estudo petrográfico da alteração do lujaaurito	126
2-2-a O filão escuro	126
2-2-b Alteração hidrotermal parcial do lujaaurito	128
2-2-b-1 A nefelina	128
2-2-b-1- α Transformação da nefelina em natrolita $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	129
2-2-b-1- β Transformação da nefelina em analcima $(\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6\cdot \text{H}_2\text{O})$, cancrinita $(\text{Na}_3\text{CaCO}_3[\text{AlSiO}_4]_3)$ e outras fases não identificadas.	130
2-2-b-2 Eudialita	132
2-2-b-2- α Transformação em catapleiita $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	132
2-2-b-2- β Transformação em mineral X (georgechaoita?) + mineral Y + outros minerais não identificados	133
2-2-b-3 Conclusões	144
2-2-c Alteração supérgea	145
2-2-c-1 A nefelina	146
2-2-c-3 A aegirina	148
2-2-c-2 A natrolita	148
2-2-c-4 O ortoclásio	150
2-2-c-5 Eudialita, catapleiita, Mineral X e outros minerais zirconíferos não identificados oriundos da alteração da eudialita	151
2-3 Os horizontes de alteração	151
2-3-a Apresentação da alteração	151
2-3-a-1 Descrição macroscópica e microscópica	151
2-3-a-2 Evolução da composição química na escala do perfil	156
2-3-a-3 Estudo da mineralogia	160
2-3-b Localização do Zr no saprolito de Pedra Balão	162
2-3-b-1 SPB4	162
2-3-b-2 SPB5c	163
2-3-b-3 SPB7	170
2-3-c Análises químicas de frações granulométricas da amostra SPB5c	179
2-3-d Localização do Zr no filão que atravessa o perfil saprolítico de Pedra Balão	183
3- Síntese dos resultados do estudo do perfil saprolítico de Pedra Balão	187
MORRO DO TAQUARI	190
1- Situação geográfica e apresentação do morro do Taquari	190
2- estudo do material do morro do taquari	191
2-1 Apresentação dos diferentes afloramentos	192
2-1-a Trincheira A	192
2-1-b Trincheira B	193
2-1-b-1 Afloramento TAQUB	193
2-1-b-2 Afloramento TAQB	195
2-1-c Trincheira D	195
2-2 conclusão	197
2-3 Estudo químico e petrográfico dos diferentes materiais encontrados no morro do Taquari	197
2-3-a O caldasito	197
2-3-a-1 Definição	197
2-3-a-2 Estudo petrográfico	198
2-3-a-2- α TAQUA1	198
2-3-a-2- β TAQUD1	201
2-3-a-2- γ TAQ2e'	203
2-3-a-2- δ CNEN3	205

2-3-a-3 Composição química global	207
2-3-a-4 Conclusões	210
2-3-b Filão escuro Fe-Mn	211
2-3-b-1 Composição química global	211
2-3-b-2 Composição mineralógica	212
2-3-b-3 Estudo microscópico da amostra TAQUD4	212
2-3-b-4 Localização do Zr no filão escuro	215
2-3-b-5 Conclusões	220
2-3-c Rocha potássica	221
2-3-c-1 Composição química global	221
2-3-c-2 Composição mineralógica	223
2-3-c-3 Conclusão	225
2-3-d Saprolito desenvolvido sobre a rocha potássica	226
2-3-d-1 Composição química global	226
2-3-d-2 Composição mineralógica global	227
2-3-d-3 Localização do Zr no saprolito do morro do Taquari (amostras TAQUD2>, TAQUB1 e TAQUB22)	230
2-3-d-4 Conclusões	238
3- Síntese dos resultados do estudo do material do morro do Taquari	238
3-1 Os filões hidrotermais	238
3-1-a O caldasito	238
3-1-b Filão escuro Fe-Mn	239
3-2 A encaixante	239
3-2-a A rocha potássica	239
3-2-b O saprolito	240
3-2-c Conclusão	240
CONCLUSÕES GERAIS	242
CONCLUSÕES SOBRE O COMPORTAMENTO CRISTALOQUÍMICO DO ZIRCÔNIO DURANTE OS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO DE ALGUMAS ROCHAS ALCALINAS DO MACIÇO DE POÇOS DE CALDAS	246
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	250

RÉSUMÉ

Ce travail a pour but d'étudier le comportement du zirconium au cours des processus d'altération endogène et supergène de roches alcalines dans le massif de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brésil. Ces roches alcalines constituent des objets d'étude particulièrement intéressants, dans le domaine des altérations post-magmatiques, du fait de leur minéralogie en Zr tout à fait exceptionnelle et de leur facile altération sous un climat subtropical.

Dans cette région, pour des conditions climatiques et géomorphologiques équivalentes il est possible de distinguer des processus d'altération sélectifs essentiellement contrôlés par des facteurs internes tels que la nature et la texture de la roche mère ainsi que son degré d'affectation par les processus d'altération hydrothermale. Pour cette raison, trois sites d'étude permettant d'illustrer trois contextes d'évolution distincts, au travers de profils d'altération développés sur des roches alcalines riches en Zr, ont été choisis :

- Morro do Cristo : syénite néphélinique microgrenue (tinguaïte) exempte d'altération d'origine endogène, dont la hainite (zirconsilicate) est principal porteur de Zr, l'aegirine ayant une participation accessoire ;
- Pedra Balão : syénite néphélinique grenue (lujavrite), partiellement hydrothermalisée, dont la paragenèse minérale de Zr prélatéritique est complexe : l'eudialyte (zirconsilicate) et accessoirement l'aegirine constituent les minéraux zirconifères magmatiques, la catapléiite et autres zirconsilicates non identifiés proviennent de l'altération hydrothermale partielle de l'eudialyte ;
- Morro do Taquari : syénite néphélinique totalement métasomatisée (« roche potassique ») dont l'unique phase porteuse de Zr est un zircon uranifère. Ce site est, en outre, traversé par de nombreux matériaux filoniens d'origine hydrothermale, témoignant de l'intensité de ces processus dans cette région du massif.

La tinguaïte de morro do Cristo génère un épais manteau bauxitique, tandis que la lujavrite de Pedra Balão se transforme en une saprolite bauxitique à kaolinite, peu épaisse, et, finalement, la roche potassique du morro do Taquari s'altère en une épaisse saprolite bauxitique à illite.

Les études chimique, minéralogique et morphologique de nombreux échantillons, représentant les différents faciès constitutifs des profils d'altération, ont permis de montrer que dans ces trois environnements, le zirconium libéré des structures des minéraux primaires et hydrothermaux, par dissolution incongruente, suit différents itinéraires et se retrouve (au moins en partie) concentré dans les matériaux d'altération sous des formes différentes :

- dans la bauxite de morro do Cristo, la dissolution incongruente de la hainite génère une phase à Zr-Ti dans la zone de transition roche-bauxite, celles-ci évoluant pour former, dans la bauxite

sensus stricto un plasma dans lequel Zr se trouve sous une forme de type baddeleyite en adsorption à la surface des cristaux de goethite;

- dans les saprolites de Pedra Balão et morro do Taquari, le zirconium se retrouve sous forme d'un plasma Zr-Si de composition variable avec un rapport Zr/Si compris entre 1.6 et 2.6. Dans la saprolite de Pedra Balão, il a été possible d'identifier la présence de zekzerite et de zircon, qui sont des minéraux nettement secondaires. Dans ces saprolites, on rencontre également, mais en quantité moins importante, des phases uniquement composées de Zr, suggérant l'existence, soit d'une évolution du plasma Zr-Si (par lixiviation tardive de Si) vers un plasma Zr purement (peut-être de la même nature que celui de la bauxite de morro do Cristo), soit de microdomaines correspondant à des microsystèmes dont les conditions géochimiques locales varient et influent sur le comportement de Zr.

Finalement, il apparaît que dans les trois contextes étudiés, il y a persistance, tout du moins partielle, de Zr dans les matériaux d'altération supergène, malgré sa mobilisation à partir des minéraux primaires. Il a également été constaté, que Zr se localise dans les zones d'accumulation en Fe et Ti. Le fait que Fe, Ti et Zr demeurent dans ces matériaux secondaires, montrent qu'ils possèdent le même caractère résiduel dans la globalité de ces processus d'altération supergène. De plus, il a été observé l'existence d'une ségrégation systématique entre les zones zirconifères et les zones à Mn, Al et minéraux argileux, prouvant ainsi qu'il n'y a pas d'affinité entre ces éléments, ni adsorption de Zr à la surface de la gibbsite ou des minéraux argileux.

RESUMO

Este trabalho propõe-se acompanhar o comportamento do zircônio durante os processos de alteração endógena e supérgena de rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas, Minas gerais, Brasil. Estas rochas constituem objetos de estudo particularmente interessante, no campo das alterações pós-magmáticas, por apresentarem uma excepcional mineralogia do Zr e por serem de fácil dissolução sob condições de clima subtropical.

Nesta região, para condições climáticas e geomorfológicas equivalentes, é possível distinguir processos de alteração seletivos essencialmente controlados por fatores internos tais como o tipo de rocha mãe e sua textura, e a intensidade de atuação dos processos de alteração hidrotermal. Por esta razão, foram escolhidos três sítios de estudo que permitem ilustrar três contextos de evolução distintos, através de perfis de alteração desenvolvidos sobre rochas alcalinas ricas em Zr:

- o morro do Cristo: nefelina sienito microgranular (tinguaíto), não afetado pela alteração endógena, no qual a hainita (fluorozirconossilicato) é a principal fase portadora do Zr, seguida pela aegirina, que tem participação acessória;
- a Pedra Balão: nefelina sienito granular (lujaurito), parcialmente hidrotermalizado, cuja paragénese pré-laterítica do Zr é complexa: a eudialita (zirconossilicato) e acessoriamente a aegirina são os minerais magmáticos, a catapleiita e outros zirconossilicatos não identificados provêm da alteração hidrotermal parcial da eudialita;
- o morro do Taquari: nefelina sienito totalmente metassomatizado, “rocha potássica”, na qual a única fase portadora de Zr é um zircão uranífero. Este sítio é, ainda, atravessado por numerosos materiais de origem hidrotermal testemunhando a intensidade destes fenômenos nesta região do maciço.

O tinguaíto de morro do Cristo gera um espesso manto bauxítico, enquanto o lujaurito de Pedra Balão transforma-se em um saprolito bauxítico com caolinita, pouco espesso, e, finalmente, a rocha potássica do morro do Taquari altera-se em um espesso saprolito bauxítico com ilita.

Os estudos químico, mineralógico e micromorfológico de numerosas amostras, representando os diferentes fácies que constituem os perfis de alteração, permitiram mostrar que nestes três ambientes, o Zr liberado da estrutura dos minerais primários e hidrotermais, por dissolução incongruente, segue diferentes itinerários e reencontra-se (em parte pelo menos) concentrado nos materiais secundários sob diferentes formas:

- na bauxita do morro do Cristo, a dissolução incongruente da hainita gera uma fase Zr-Ti na zona de transição rocha-bauxita, que no decorrer da alteração evolui para formar, na bauxita *sensus stricto*, um plasma o Zr encontra-se sob forma de tipo baddeleita ZrO_2 em adsorção na superfície dos cristais de goethita;

- nos saprolitos de Pedra Balão e do morro do Taquari, o Zr encontra-se na forma de um plasma Zr-Si de composição variável com razão Zr/Si entre 1.6 e 2.6. No saprolito de Pedra Balão, foram identificados, em alguns casos, zekzerite e zircão, que são minerais nitidamente secundários. Nestes saprolitos, ainda encontram-se, em quantidade menor, fases compostas unicamente de Zr, sugerindo a existência ora de uma evolução do plasma Zr-Si (por lixiviação tardia da Si) para um plasma Zr (talvez evoluindo de forma semelhante à encontrada na bauxita do morro do Cristo), ora de microdomínios correspondendo a microsistemas cujas condições geoquímicas locais variam e influem no comportamento do zircônio.

Vê-se então, que nos três contextos estudados, há persistência, pelo menos parcial, deste elemento nos materiais de alteração supérgena apesar da sua mobilização a partir dos minerais primários. Observou-se, ainda, que o Zr localiza-se nas zonas de acumulações em Fe e Ti. O fato do Fe, Ti e Zr permanecerem nestes materiais secundários, mostra que eles possuem o mesmo caráter residual na globalidade destes processos de alteração supérgena. Além disso, nota-se a existência de uma segregação sistemática entre zonas zirconíferas e zonas com Mn, Al ou minerais argilosos, provando assim que não há afinidade entre estes elementos, e nem adsorção do Zr na superfície da gibbsita ou das argilas.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the behaviour of zirconium during processes of endogenous and supergeneous weathering associated with the alkaline rocks from the Poços de Caldas caldeira, Minas Gerais, Brazil. The alkaline rocks constitute objects of particular interest, for post-magmatic weathering studies, because of their exceptional Zr mineralogy and their weatherability in subtropical climate conditions.

In Poços de Caldas, for equivalent climatic and geomorphological conditions, it is possible to distinguish selective weathering processes primarily controlled by internal factors as nature and texture of the bed rock and its degree of assignment or not assignment by the processes of hydrothermal weathering. For this reason, three sites of study have been chosen allowing to illustrate three distinct contexts of evolution through weathering profiles developed on Zr rich alkaline rocks:

- morro do Cristo: micrograined nephelinic syenite (tinguaite) exempt of endogenous weathering origin, in what hainite (zirconosilicate) is the principal Zr host mineral, and aegirine has no accessory participation;
- Pedra Balão: grained nephelinic syenite (lujavrite), partially hydrothermalized, whose pre-lateritic Zr mineral paragenese is complex: eudialyte (zirconosilicate) and accessory aegirine are magmatic minerals, catapleiite and other not identified zirconosilicates are from eudialyte hydrothermal weathering;
- morro do Taquari: completely metasomatized syenite ("potassic rock") whose only Zr host mineral is uraniferous zircon. This area is crossed by a lot of hydrothermal filonar materials indicators of these processes intensity.

Morro do Cristo tinguaite transforms in a thick bauxitic mantle, whereas Pedra Balão lujavrite transforms in a thin bauxitic saprolite with kaolinite, and, finally, morro do Taquari potassic rock weathering generates a thick bauxitic saprolite with illite.

Chemical, mineralogical and morphological studies of numerous samples, representative of the different facies of the weathering profiles, allowed to show that in these three environments, Zr released from the structure of primary and hydrothermal minerals, by incongruent dissolution, have different itineraries and is found (at least partly) concentrated in supergeneous materials in different forms:

- in morro do Cristo bauxite, hainite incongruent dissolution generated Zr-Ti phase in rock-bauxite transition zone, those evolving to form a plasma in which Zr is of baddeleyite type form in adsorption on the surface of the crystals of goethite;
- in Pedra Balão and morro do Taquari saprolites, Zr constitutes a Zr-Si plasma of variable composition with a Zr/Si ratio ranging between 1.6 and 2.6. Zircon and zekzerite, obviously

secondary minerals, have been identified in some of these phases in Pedra Balão saprolite. In these saprolites, one also meets, but in less significant quantity, phases only made up of Zr, suggesting that it exists, or an evolution of plasma Zr-Si towards a Zr plasma (perhaps of identical nature than in morro do Cristo bauxite), even microdomains corresponding to microsystems whose local geochemical conditions vary, and implicate different behaviour of Zr within the same material.

It appears that, in these three studied contexts, Zr remains, at least in part, in supergeneous weathered materials, despite it had been mobilised from primary minerals. Moreover, Zr is noted to locate in the zones of accumulation of Fe and Ti. The fact that Fe, Ti and Zr remain in these secondary materials testifies that they have identical residual character in the globality of these processes of supergeneous weathering. Finally, it has been observed a systematic segregation between Zr zones and Mn, Al and clayey zones, proving that there is no affinity between these elements, nor adsorption of Zr on gibbsite and clay minerals.

AGRADECIMENTOS

Nesta oportunidade, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas e entidades que participaram da realização deste trabalho, ora pelas suas competências científicas, ora pela sua presença ao dia a dia.

À CAPES (Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de São Paulo), que contribuíram decisivamente para a realização deste trabalho, com a concessão de auxílios financeiros.

Ao Prof. Adolpho José Melfi por ter aberto as portas do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo para mim, e ter permitido-me descobrir alguns dos mistérios do meio tropical, graças a escolha do tema de grande interesse científico, a sua experiência, em particular nos trabalhos de campo que foram muito enriquecedores tanto do ponto de vista científico como humano.

Ao Prof. Jean-Pol Fortuné por ter acolhido-me no seu laboratório de Minéralogie et Cristallographie de Toulouse, assim como por ter permitido-me efetuar esta tese em cotutela com o Brasil.

Ao François Martin, por ter-me oferecido a sua confiança desde o início e ao longo desta maravilhosa aventura. Agradeço-o tanto pelo seu rigor científico, como pelo seu dinamismo e bom humor.

À Prof. Maria Cristina Motta de Toledo por ter sido minha charmosa e amigável hóspede nesta terra desconhecida. Agradeço também pelo seu esforço em me enterar neste país e com a própria Universidade de São Paulo.

Ao François Fontan por ter compartilhado comigo seu saber enciclopédico sobre os segredos da mineralogia, pela interpretação das análises químicas efetuadas por microsonda eletrônica e pelas tentativas de identificação de minerais raros, assim como pela sua paciência na leitura minuciosa deste manuscrito e nos cálculos de fórmula estrutural.

Também queria agradecer Philippe de Parseval, Michèle Reversat, Elder e Isaac pelas longas, mas agradáveis, horas passadas na frente do microscópio ao tentar liberar algumas informações das minhas amostras sob o feixe de elétrons sem as quais estaria bem pobre hoje. Quero também agradecer Verônica pela sua amizade, sua gentileza e seu caloroso laboratório de preparação de amostras, assim como o Samuel e o Marcos.

Ao Philippe Ildefonse e ao François Farges por ter-me oferecido um pouco do seu tempo para iniciar-me ao refinamento Rietveld e à espectroscopia de absorção X, assim como o Jean Delvigne que me ensinou a identificar processos de transformação hidrotermal dos minerais ao microscópio ótico em lâminas delgadas; agradeço eles ainda pela simpatia que me testemunharam.

Aos Didier Béziat, Pierre Monchoux, Francis Tolon, Bernard Moine. Daniel Atencio pelas suas simpatias e pelas notas sabedoras que me enriqueceram no decorrer dos anos.

Um abraço especial para as Christine(s), Beti, Marta e Claudete que foram minhas companheiras de quarto aqui em São Paulo, e com as quais através da convivência nasceu uma grande amizade.

Finalmente, um grande obrigado a todos os companheiros de trabalho e das noitadas, tanto os brasileiros como os franceses, colombianos, italianos, espanhóis, tal como os amigos de sempre, e minha querida família pela sua presença, seu carinho, sua alegria e os bons momentos de evasão divididos juntos.

INTRODUÇÃO GERAL

Os processos de transformação das rochas correspondem a fenômenos de reequilíbrios da paragênese mineral primária, quando submetida a condições diferentes daquelas de sua formação e da sua colocação. Estas transformações ocorrem através de reações físico-químicas que permitem a eliminação de certos elementos móveis por dissolução dos minerais primários (lixiviação) e simultaneamente a retenção de outros elementos, menos móveis ou mesmo imóveis, que podem gerar minerais secundários por neoformação ou transformação. Estas reações são controladas pela ação de soluções cujas temperatura e composição química são os parâmetros fundamentais que caracterizam o comportamento geoquímico dos elementos.

Portanto, para entender o comportamento dinâmico de um elemento é necessário conhecer as fases minerais constitutivas da rocha mãe, que retém esse elemento, as condições de liberação e o estado em que o elemento se apresenta em solução, assim como sua redistribuição nos materiais alterados em função das condições encontradas no ambiente supérgeno.

O zircônio, apesar de sua relativa abundância na crosta da Terra (Clarke de 180ppm, segundo Brownlow, 1979) foi, até recentemente, alvo de poucos estudos que objetivavam determinar seu comportamento dinâmico nas condições superficiais, isto é nos solos, nos perfis de alteração e nas formações superficiais.

Esse elemento tem sido, classicamente, considerado como imobilizado nos meios superficiais o que, usualmente, é explicado não só pela grande resistência à dissolução apresentada pelo seu principal mineral, o **zircão** (ZrSiO_4), mas também pela baixa mobilidade hidrolítica de seus íons Zr^{4+} e ZrO^{2-} nas condições de pH e Eh existentes nos meios supérgenos - $\text{KS Zr(OH)}_4 = 6 \cdot 10^{-38}$ e $\text{KS ZrO}_2(\text{OH})_2 = 3 \cdot 10^{-26}$ - (Latimer, 1952). Estes fatos, justificam plenamente a utilização do Zr como elemento de referência nos cálculos de balanço de massa ("isozircônio") aplicados à perfis de alteração (Freyssinet, 1994).

1- MOBILIZAÇÃO E REDISTRIBUIÇÃO DO ZIRCÔNIO DURANTE OS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO

1-1 O Zr na alteração hidrotermal

1-1-a Definição dos processos de alteração hidrotermal

« O termo hidrotermal está relacionado às circulações de águas quentes associadas às etapas finais de um evento magmático ou àquelas provenientes da cristalização de um magma e às fontes que podem eventualmente resultar delas. Estas soluções hidrotermais, de 100-400°C e sob pressão, contém diversos elementos, como por exemplo Fe, Ti, Cu, Pb, Zn, Sn, Hg, U, etc. cuja origem é do próprio magma ou das rochas encaixantes, os quais podem, em seguida, precipitar e se concentrar em filões » (Foucault et Raoult 1984).

A passagem destes fluidos através das rochas encaixantes pode também gerar, nestas rochas, processos de alteração metasomáticos. Trata-se de transformações no estado sólido devida a elevação da temperatura e/ou da pressão, correspondendo a modificação (metasomatose) das composições química e mineralógica globais das rochas originais.

1-1-b Comportamento do zircônio durante os processos de alteração hidrotermal

Zr é considerado como um elemento imóvel durante os mecanismos de interação fluido hidrotermal-rocha (Finlow-Bates and Stumpf 1981) e foi, por consequência, utilizado como indicador da rocha ígnea geradora dos materiais superficiais (Pearce and Cann 1973, Floyd and Winchester 1975, Hallberg 1984, Schwarz 1997). Alguns destes elementos “imóveis” serviram ainda como base de diversos métodos de quantificação das transferências de massa durante a deposição de minérios (MacLean and Kranidiotis 1987, MacLean 1990), e de depósitos de ouro mesotermal (Mountain and Williams-Jones 1995). Porém, numerosas publicações evidenciam que, em certos ambientes geológicos, o Zr pode ser relativamente móvel e concentrado por processos hidrotermais (Aja *et al.* 1995). Por exemplo, Giéré (1986), em Bergell, na Suíça, encontrou Zr em zirconolita ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$), dentro de skarns formados na zona de contato de uma intrusão de granodiorito em mármore. Giéré and Williams (1992), igualmente encontraram Zr na zirconolita no seio de veios hidrotermais que recortam dolomitos, adjacentes ao batolito Adamello, na Itália, e, na província ígnea do Trans-Pecos no Texas. Rubin *et al.* (1989, 1993) encontraram zircão no interior de corpos de substituição da fluorita hospedeira de calcário, próximos de intrusão subvulcânica do riolito. Neste último exemplo, localmente pode ser encontrado teores de ZrO_2 da ordem de 4% em peso. Minerais de Zr foram encontrados dentro de inclusões fluidas : baddeleita (ZrO_2) Philippot and Selverstone (1991) ; weloganita $\text{Sr}_3\text{Na}_2\text{Zr}(\text{CO}_3)_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Vard and Williams-Jones (1993). O estudo conduzido por Salvi and Williams-Jones (1990) ao nível do depósito de Zr, Y, REE, Nb e Be, no seio de um granito do Strange Lake no Quebec mostra que estes metais foram mobilizados e concentrados por fluidos hidrotermais possuindo, provavelmente, uma atividade forte em F. Estes quatro últimos exemplos tem em comum dois traços importantes: as intrusões associadas são ricas em F e as rochas hospedeiras dos minerais de Zr são ricas em Ca. Estes dois fatos são considerados por Salvi and Williams-Jones (1996) como condições necessárias para a mobilização do Zr. O estudo conduzido por Aja *et al.* (1995) sobre a complexação do Zr nos fluidos aquosos de alta temperatura mostrou que este elemento forma complexos estáveis com F^- , SO_4^{2-} , OH^- em condição hidrotermal. Zr é então capaz de ser mobilizado em função da atividade de seus ligandes.

1-2 O Zr na alteração laterítica

1-2-a Definição dos processos de lateritização

A interação entre hidrosfera, biosfera e litosfera conduz à alteração supergena das rochas. Trata-se de um processo de reequilíbrio dos minerais endógenos, instáveis em condição de superfície e que sofrem, portanto, transformações para se ajustarem a estas novas condições. Estas transformações manifestam-se pela

mobilização e redistribuição dos elementos químicos, sendo variáveis e controladas por numerosos parâmetros tais como, rocha mãe, topografia, clima e atividade biológica.

Na zona delimitada pelos paralelos 30°N e 30°S de latitude, estas transformações geram as lateritas. O termo laterita, criado em 1807, na Índia, pelo geógrafo inglês Buchanann, sofreu numerosas modificações no decorrer do tempo. No Seminário Internacional sobre os processos de lateritização, realizado em São Paulo em 1982, Schellmann apresentou uma definição moderna resultado dos estudos efetuados até então: "lateritas são acumulações superficiais e sub-superficiais de produtos provenientes do intenso intemperismo de rochas, desenvolvido em condições favoráveis a uma grande mobilidade dos elementos alcalinos, alcalino-terrosos e sílica e a imobilização do ferro e do alumínio". As temperaturas elevadas e a forte umidade, características das regiões tropicais, favorecem a lateritização; Al e Fe sendo particularmente insolúveis, se acumulam nos produtos residuais ou neoformados das coberturas de alteração (Brimhall *et al.* 1986), sob a forma de óxidos e/ou hidróxidos (goethita, hematita, boemita, e materiais amorfos) ou de minerais de argila do grupo da caolinita. A grande maioria dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos é lixiviada rapidamente, enquanto a sílica, pode ser exportada com velocidade moderada. Os diferentes tipos de constituintes formados dependem da velocidade do fluxo das soluções de alteração, isto é da drenagem (e não dos constituintes primários). A velocidade do fluxo vai definir o comportamento relativo da sílica caracterizando diferentes tipos de hidrólise: total, quando a drenagem é intensa, com formação direta de bauxita, composta essencialmente de gibbsita e óxi-hidróxidos de Fe e Ti, a dissolução da Si e dos alcalinos sendo total (processo de alitização, Harrassowitz 1926); ou parcial com formação saprolito, contendo minerais argilosos além de óxi-hidróxidos de Al, Fe e Ti, devido à drenagem menos intensa que implica a lixiviação de uma parte só da sílica e da totalidade dos alcalinos (processo de sialitização, Pedro 1964, Pedro and Melfi 1983). Fora a intensidade dos processos (que variam em função das condições morfológicas e da drenagem) existem também dois outros fatores influentes: o material de origem e o tempo de ação do processo de alteração. De uma maneira geral, os fenômenos de lateritização geram materiais superficiais isentos de minerais primários (exceto quartzo, zircão e outros minerais muito resistentes).

1-2-b Perfil laterítico

Um perfil laterítico é constituído por uma sucessão vertical de horizontes: rocha fresca, rocha alterada compacta, alterita subdividida em um horizonte com estrutura preservada e um horizonte com estrutura transformada, e finalmente o solo e seus diferentes horizontes, oriundos da diferenciação pedológica. Nesta sucessão existe uma diminuição progressiva da densidade aparente, um aumento da porosidade, graças ao desenvolvimento de um importante sistema poral e um aumento do teor em água. Estes três parâmetros definem um perfil hídrico no seio do perfil laterítico. As estruturas e os volumes originais da rocha fresca são, em geral, preservados (os minerais primários podem ser totalmente substituídos pelos minerais secundários sem que a estrutura original da rocha seja destruída), apesar das perdas de matéria, poderem ser consideráveis (até 80 % sobre certos tipos de rocha, tais como as rochas ultramáficas).

1-2-c Balanço de massa de um perfil laterítico

Os modelos recentes consideram os solos e mantos de alteração como geomembranas sensíveis às mudanças climáticas, através de transferências químicas e físicas (Arnold *et al.* 1990). Afim de modelizar as contribuições dessas mudanças climáticas passadas às dinâmicas de alteração dos solos, estas transferências geoquímicas são quantificadas por meio de balanço de massa. Existem dois métodos de cálculo de balanço de massa: um baseado na hipótese de um processo de alteração isovolumétrico (balanço isovolume) e outro baseado no teor de um elemento considerado imóvel (Ti, Nb e Zr em geral) durante os processos de alteração, (balanço de massa iso-elemento, IMB).

O modelo de alteração isovolumétrico (Millet et Bonifas 1955) é baseado na observação das estruturas conservadas, seja na escala macroscópica (veio de quartzo, estruturas tectônicas, por exemplo), seja na escala microscópica (orientação preferencial dos minerais, petrofábricas). A conservação da estrutura indeformada equivale a uma componente de compactação negligenciável, hipótese válida para alterações jovens. Considerando o caso, o mais simples, de um gradiente vertical de alteração homogêneo da rocha mãe subjacente ao teto do perfil laterítico, a ação da gravidade no decorrer do tempo tem por efeito compactar o material (redução do volume) e no caso de uma constrição vertical (stretching) ocorre um aumento do volume (colapso). Porém, os balanços de massa iso-elemento podem ser utilizados para testar a validade do modelo de alteração isovolumétrica.

Os IMB, iso-Nb (Cramer and Nesbitt 1983, Nesbitt and Wilsom 1992), iso-Ti (Nesbitt 1979, Boulangé 1984), iso-Th (Cramer and Nesbitt 1983, Braun *et al.* 1993) ou iso-Zr (Brimhall and Dietrich 1986, Brimhall *et al.* 1991, Colin *et al.* 1993a) supõem que estes elementos permanecem imóveis durante os processos de alteração. Como a validade deste método depende do comportamento geoquímico do elemento escolhido como referência, vários deles são aplicados com o propósito de minimizar os erros devidos à possível mobilidade de um desses elementos de referência. Entretanto, mesmo assim, a validade dos resultados obtidos não é segura, tendo em vista que a pertinência destes métodos depende das escalas de observação (Nahon 1991, Nahon and Merino 1997).

1-2-d Comportamento do zircônio em meio supérgeno

Zr é geralmente reconhecido como um dos elementos de menor mobilidade nos materiais terrestres. Numerosas publicações constataram a acumulação residual do Zr nos meios lateríticos, em particular nas bauxitas (Goldschmidt 1937, 1954, Gordon and Murata 1952, Degenhardt 1975, Adams and Richardson 1960, Zeistink 1971, Benelavskii 1963, Erlank *et al.* 1978, entre outros). O Zr tem uma Clarke de 180 ppm, mas foram encontrados teores muito mais altos em bauxitas de vários lugares: Brownlow (1979) e Degenhardt (1975) determinaram teores médios em Zr em torno de 500 ppm em bauxitas cársticas da Europa, enquanto que Adams and Richardson (1960) observaram teores de 650 ppm em bauxitas desenvolvidas sobre rochas máficas e de 2500 ppm em bauxitas derivando de rochas ígneas félsicas. Na Arkansas, estes mesmos autores observaram concentrações em Zr três a quatro vezes superiores à da rocha mãe. De uma maneira geral, as

concentrações em Zr nas bauxitas costumam ser 3,5 vezes superiores à média da crosta terrestre (Benelavskii 1963). Bronevoi *et al.* (1985). Entretanto, o Zr (e o Ga) seria, naqueles materiais lateríticos, menos enriquecido que Al. Tomando como referência a composição química ponderal média da rocha mãe, estes autores calcularam um coeficiente de concentração do Zr no decorrer do processo de lateritização em torno de 2,3.

Esta acumulação aparente do Zr foi explicada pelo fato do Zr e seus principais íons apresentarem, em solução, fraca mobilidade (Mukherzy 1970, Levinson 1980, Brookins 1988), e também porque o Zr se encontra geralmente incorporado na estrutura do zircão, mineral conhecido pela sua alta resistência à dissolução (Goldich 1938, Marshall 1967, Milnes and Fitzpatrick 1989). Durante muito tempo, os teores elevados de Zr das bauxitas eram atribuídas unicamente à presença de zircão (Federickson 1948, Zakrutkin and Shvetsiva 1974, ...). Bardossy et Aleva (1990), definem três grupos de elementos traços no seio das lateritas e classificam o Zr, juntamente com Hf, Y e REE, como elementos que aparecem unicamente em minerais herdados da rocha mãe. Por isso, o Zr foi usado como referência nos cálculos de balanço de massa isoelemento nos perfis de alteração (Freyssinet 1994, Boulangé and Colin 1994).

Apesar desta argumentação ser verificada em vários casos, algumas observações levantaram dúvida sobre a veracidade deste postulado. Carroll (1953), Colin *et al.* (1993b) não acreditam no axioma da imobilidade do Zr nos solos, nem no fundamento da utilização deste elemento como invariante nos cálculos de balanço de massa. Realmente, algumas raras evidências mostram a possibilidade do Zr ser móvel nos meios de superfície. Degenhardt (1975), Benelavskii (1963), Zakrutin and Shvetsiva (1974) e Montes-Lauar *et al.* (1997, 1999) constataram que em certas bauxitas o teor em zircão observado não bastaria para explicar as concentrações elevadas em Zr nestes materiais. Observações microscópicas revelam que o zircão pode se alterar (Bouyoucos 1921, Carroll 1953, Hendricks 1964, Tejan-Kella *et al.* 1991, Bonnay 1995), sobretudo se ele estiver metamitizado devido a presença de elementos radiogênicos (Nasdala *et al.* 1995). Carroll (1953), Hendricks (1964) e Bonnay (1995) evidenciaram figuras de dissolução sobre zircões ligados ao desenvolvimento de certos tipos de perfis lateríticos. Swindale and Jackson (1956), Ronov *et al.* (1962), Kimura and Swindale (1967), Berrow *et al.* (1978), Tejan-Kella *et al.* (1991) insistem sobre o fato que a estabilidade do zircão pode ser diminuída, e a mobilidade do Zr aumentada, dentro de certos meios muito ácidos e ricos em matéria orgânica.

Recentemente, os trabalhos de Soubiès *et al.* (1991), Melfi *et al.* (1996) e Duvallet *et al.* (1999) mostraram que a mobilidade do Zr é fortemente influenciada pela mineralogia da rocha mãe. Os zirconosilicatos, principais vetores do Zr nas rochas alcalinas estudadas, são rapidamente dissolvidos sob a influência dos processos de alteração. A identificação dessas fases secundárias portadoras de Zr nos produtos de alteração permanecem ainda longe de estar completamente elucidada.

Krauskopf (1967), assinala que a maior parte dos elementos menores não apresentam hidróxidos próprios; isto é parcialmente válido para o Zr, apesar de existirem minerais de alteração de Zr contendo H₂O, como o zircosulfato (Zr,Ti)(SO₄)₂.H₂O. Degenhardt (1975), Benelavskii (1963), Zakrutin and Shvetsiva

(1974), observando que o teor em zircão não é suficiente para explicar as concentrações em Zr das lateritas, sugerem que o Zr poderia ocorrer sob a forma de óxidos ou hidróxidos coloidais ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), mais ou menos adsorvidos à superfície de minerais secundários, ou em substituição isomórfica do ferro ou do alumínio na estrutura dos óxi-hidróxidos ou da caolinita.

Soubiès *et al.* (1991), Melfi *et al.* (1996) et Duvallet *et al.* (1999) mencionam que a partir da dissolução de zirconossilicatos primários, pouco resistentes à alteração, o Zr liberado durante a lateritização da rocha original associa-se aos plasmas ferruginosos no seio das bauxitas desenvolvidas sobre rochas alcalinas. Gracias ao estudo cristalquímico do Zr nestes produtos ferruginosos (difração dos raios X com refinamento Rietveld, espectroscopia Mössbauer e espectroscopia de absorção X) foi mostrado que o Zr encontra-se sob uma forma análoga à da baddeleita (ZrO_2) e não intimamente associado ao ferro como admitido anteriormente (Duvallet *et al.* 1999). A existência de fases zirconíferas neoformadas a partir da degradação dos portadores primários do Zr testemunham da possibilidade do Zr ser mobilizado nos meios superficiais.

2- CONSEQUÊNCIAS ECONÔMICAS E GEOQUÍMICAS

2-1 Interesse econômico do zircônio

“O zircônio é um dos raros elementos utilizável nas pilas atômicas de grande poder, graça a sua resistência à corrosão em condições drásticas de uso e a sua fraca absorção de neutrons térmicos. Contrariamente ao Hf, com quem ele se encontra muitas vezes associado (relação Hf/Zr~0.02), o Zr possui uma grande seção eficiente de captura para neutrons. Apesar de ser um elemento caro, Zr está sendo utilizado para o equipamento químico por causa de sua grande resistência à corrosão. Os compostos do Zr mais usados são a baddeleita (ZrO_2) e o zircão (ZrSiO_4). O zircão é principalmente empregado pelas suas qualidades refratárias, pois resiste até 2000°C, temperatura muito superior à dos refratários mais usados, tais como a alumina, a magnesia, a mulita, ou a sílica. Sua boa resistência a abrasão e aos choques térmicos, seu fraco coeficiente de dilatação fazem dele um material de alta tecnologia. É um excelente opacifiante dos vidros e dos esmaltes. Ele é também utilizado para elevar o índice de refração dos vidros e abaixar seu coeficiente de dilatação. É necessário ainda assinalar seu emprego regular como isolante de alta temperatura, como catalisador e como abrasivo para polimento. Finalmente, vale frisar que o zircão tem conservado sua mais antiga utilização em joalheira, como gema sob forma de zircão branco transparente imitando o diamante.

2-2 Interesse geoquímico do zircônio

O fato do Zr ser reconhecido como um dos elementos mais estáveis (imóveis) nos materiais terrestres possibilita sua aplicação em numerosos procedimentos petrológicos, incluindo a avaliação dos balanços de massa e de volume durante os processos de alteração hidrotermal e supergena, ou na assinatura do material fonte.

O zircão, além de ser o mineral de Zr mais abundante, é um mineral acessório magmático comum nas rochas ígneas félsicas, e também um mineral residual nos sedimentos e formações superficiais. A presença de elementos traços no zircão (P, Ca, Y, Nb, REE, Hf, U, Th; Speer 1982) constituem interesse para geocronologia “fission-track” e isotópica, e para estudos de indicadores geoquímicos.

3- O INTERESSE DO MACIÇO DE POÇOS DE CALDAS

O maciço de Poços de Caldas (Minas Gerais, Brasil) é um dos maiores complexos alcalinos circulares do mundo (30 km de diâmetro e superfície de 800 km²). Corresponde hoje à relíquia erodida e parcialmente transformada de uma caldeira, vulcânica, particularmente rica em Zr, o qual pode formar depósitos econômicos. As fontes de Zr no maciço são variadas: (i) as rochas alcalinas, essencialmente nefelinos sienitos, que se diferenciam principalmente pela sua textura, são particularmente ricas em Zr e apresentam uma mineralogia excepcional, onde o Zr ocorre incorporado em minerais complexos, tais como a eudialita e a haüinita. Além disso, este maciço sofreu múltiplas fases de atividade hidrotermal responsável pela transformação parcial destas rochas em “rochas potássicas”, bem como pela formação de veios de caldasito. O caldasito constitui uma mistura de zircão e baddeleita em intercrescimento, cujo teor em ZrO₂ pode ultrapassar 60%. A posição geográfica, em zona tropical, do maciço alcalino de Poços de Caldas faz dele um lugar privilegiado para transformações supérgenas, particularmente intensas. No decorrer do tempo e em função do relevo, da drenagem, da natureza e da textura do suporte, processos de lateritização geraram diferentes produtos: bauxitas, caulins, saprolitos, solos amarelos e vermelhos todos ricos em Zr.

O maciço de Poços de Caldas revela-se como um local ideal para o estudo diversificado do comportamento geoquímico do Zr, graças a variedade das rochas existentes (nefelinos sienitos, rochas potássicas, caldasito) e os diversos mecanismos de alteração e pedogênese no quais ele se encontra envolvido.

4- OBJETIVO DESTE ESTUDO

Esta breve revisão bibliográfica sobre o “status” do Zr na natureza mostra o profundo desacordo entre as observações microscópicas e os balanços geoquímicos efetuados, com a hipótese de que o Zr é um elemento imóvel, podendo ser utilizado, desta forma, como referência, tanto nos processos hidrotermais, como nos supérgenos. Este trabalho propõe-se acompanhar o itinerário do Zr durante as transformações hidrotermais e supérgenas (lateríticas) de diferentes rochas ricas em Zr provenientes do maciço de Poços de Caldas (Minas Gerais, Brasil) através do estudo da geoquímica e da mineralogia de três perfis lateríticos desenvolvidos sobre rochas ricas em Zr, possuindo cada uma delas minerais portadores distintos.

Apesar de várias formações apresentarem teores em Zr relativamente elevados, sua cristalquímica permanece ainda um largo domínio inexplorado. A maior parte dos trabalhos que se dedicaram ao estudo destas formações não se preocuparam com a identificação da forma mineral portadora do Zr. Em geral, os autores se detêm na determinação das concentrações em Zr nas amostras totais (Maclean *et al.* 1997). Além

das lacunas que subsistem no que se refere a cristaloquímica do Zr nos produtos secundários resultantes da alteração de rochas ricas neste elemento, o estudo das transformações dos minerais zirconíferos primários, diferentes do zircão, também constituem um vasto domínio não explorado (somente os autores russos tem-se dedicado ao estudo mineralógico dos minerais secundários de Zr).

5- PLANO DE ESTUDO

Foram selecionados três sítios de estudo que permitem representar uma grande parte da diversidade dos materiais originais ocorrentes no maciço de Poços de Caldas: nefelina sienitos pouco ou não afetados pelos processos hidrotermais, ou ainda totalmente metassomatizado e alguns materiais filoneanos de origem hidrotermal. Podemos assim estudar a ação dos processos de alteração supergena a partir destes diferentes materiais, e definir o papel dos processos de alteração hidrotermal, das condições de drenagem e do material inicial na evolução e no comportamento do Zr nos materiais superficiais. Estes três sítios são: o morro do Cristo, Pedra Balão e o morro do Taquari, que serão estudados separadamente e constituirão cada um capítulo.

O Primeiro capítulo foi dedicado ao estudo da bauxitização direta de um nefelina sienito microgranulado, com textura maciça, não afetada pela alteração de origem hidrotermal, em condição de drenagem intensa (perfil de alteração do tinguaito do morro do Cristo). Neste capítulo foram desenvolvidos estudos, visando à compreensão do comportamento cristaloquímico do Zr através de análises químicas globais e determinação das paragéneses primárias e secundárias por meio de análises globais (DRX) e pontuais (DRX sobre microamostragem, MEV, microsonda eletrônica) com atenção particular para a localização do Zr.

O segundo capítulo abordou o estudo da saprolitização de um nefelina sienito granulado, com textura gnaíssica, parcialmente hidrotermalizado, em condição de drenagem de intensidade média (perfil de alteração do lujauro de Pedra Balão). O desenvolvimento do estudo seguiu os procedimentos adotados no primeiro capítulo, acompanhado de mais uma etapa visando a identificação dos materiais de origem hidrotermal (filão e transformação parcial da parágênese magmática da rocha mãe).

O terceiro capítulo dedicou-se ao estudo da saprolitização de uma rocha totalmente metasomatizada (morro do Taquari). Neste capítulo, foram caracterizados, do ponto de vista químico e mineralógico, os diferentes materiais de origem hidrotermal, filões e rocha metasomatizada e a transformação desta última pelos processos supérgenos, com enfoque na localização do zircônio.

METODOLOGIA EMPREGADA

A evolução da pesquisa sobre os materiais de alteração permitiu entender que estes são compostos de um conjunto de microsistemas justapostos, isolados no momento e possuindo características mineralógicas, químicas, físico-químicas e texturais diferentes. Assim, os processos de alteração devem ser considerados, não somente numa escala global, mas também na sua localização e seu mecanismo na escala do mineral (micromorfologia).

Desta maneira, além dos estudos químico e mineralógico globais, necessários para definir um retrato geral dos materiais, foi preciso acessar a sua caracterização do ponto de vista das composições mineralógica e química de cada uma das fases constitutivas. Esta etapa necessita a utilização de técnicas de análise pontual (tendo em vista que os minerais secundários são frequentemente de tamanho reduzido e de composição química variável, mesmo na escala micrométrica).

A utilização destas técnicas não destrutivas, preservando as relações espaciais entre os diferentes compostos, é primordial para entender as relações cronológicas e genéticas entre as diversas fases.

1-AMOSTRAGEM

Definiu-se trabalhar a partir de perfis de alteração para entender a dinâmica dos processos de transformação, isso dentro de vários contextos que permitem salientar a influência dos principais parâmetros: rocha mãe, condições de drenagem, e alteração hidrotermal.

Por esta razão, escolhemos o morro do Cristo por apresentar um nefelina sienito não afetado pelos processos de alteração hidrotermal, em condição de drenagem intensa, que leva à formação de um espesso depósito de bauxita. O sítio da Pedra Balão foi estudado por apresentar um nefelina sienito parcialmente afetado pelos processos de alteração hidrotermal, em condição de drenagem intensa levando à formação de um saprolito pouco espesso. Finalmente, foi analisado o morro do Taquari no qual o nefelina sienito, totalmente metassomatizado pelos processos de alteração hidrotermal, foi alterado sob condição de drenagem intensa, responsável pela formação de um espesso depósito de saprolito.

Para atingir aos objetivos do estudo foi necessário reconhecer, observar, descrever e efetuar uma amostragem sistemática dos diferentes fácies, que representam a totalidade do meio, sem perder de vista o contexto espacial de sua relação.

Efetuamos dois tipos de amostragem para responder às exigências dos diferentes métodos utilizados: alíquotas para as análises indiretas sobre amostra pulverizada e fragmentos indeformados dos mesmos materiais destinados às análises diretas.

2-TÉCNICAS DE ANÁLISES

As amostras coletadas no campo foram analisadas química e mineralogicamente. Estas análises foram efetuadas tanto sobre amostras globais, como sobre amostras fracionadas. O fracionamento teve por objetivo separar as amostras em diferentes frações granulométricas e fases mineralógicas, para confirmar a presença ou ausência de zircão nas rochas mães. As seguintes técnicas foram utilizadas:

i) Separação granulométrica qualitativa das amostras globais

Este método é baseado no princípio da velocidade de queda de partículas em meio viscoso, sob ação da gravidade a uma dada densidade. As partículas grosseiras (areias) são separadas por peneiramento enquanto argila e silte por tempo de sedimentação, segundo método clássico utilizado para solos (Embrapa/CNPS 1997).

40 g de amostra em pó são misturadas em 20 ml de pirofosfato de Na a 40 g/l completados a um volume de 1l e colocados sobre um agitador elétrico de rotação (stirrer) durante 4 h. O material é transferido para uma proveta de 1000 ml e agitado verticalmente com um bastão tendo na sua extremidade inferior um disco de acrílico de 5 cm de diâmetro, contendo vários orifícios. Após 24 h, os 700 ml superficiais estão sifonados, as argilas são recolhidas numa cápsula de porcelana de 1000 ml. Agita-se novamente e recolhe-se as argilas após 24 h, continuando dessa forma até que a quantidade de argila esteja negligenciável, e joga então o produto sifonado. Afim de floccular as argilas recolhidas acrescenta-se na capsula 40 ml de MgCl a 100 g/l. Continue assim até que a proveta esteja limpa, o que equivale a lavagem total das frações superiores (siltos e areias) que são então separados por peneira.

ii) Separação magnética ao “Frantz isodinâmico separador”

Este método é utilizado para separar os minerais paramagnéticos dos minerais diamagnéticos. Amostras pulverizadas entre 30 e 60 mesh são passadas, uma primeira vez, no Frantz, com uma determinada inclinação e corrente. Assim, a fração de minerais não magnéticos é isolada e a fração de minerais magnéticos é passada novamente no Frantz com uma inclinação e uma corrente mais intensas, de tal maneira que obtenha uma triagem mais seletiva. Esta operação é repetida até a obtenção de uma só fração de minerais magnéticos.

iii) Separação por líquidos pesados

Esta operação serve para separar os minerais pesados dos minerais leves.

Dispõe-se uma mesma quantidade de amostra em pó peneirada dentro de dois tubos preenchidos com quantidades iguais de bromoformio, mistura-se e deixa de repouso 5 minutos. Depois centrifuga-se a 3000 giros/min durante 5 minutos, deixando em repouso por 2 minutos. Congela-se em seguida o fundo do tubo, colocando sua parte inferior em nitrogênio líquido. Filtra-se a parte superior (minerais leves). Descongela-se a parte profunda (minerais pesados) e passa num filtro. Deixa secar os dois filtros sob uma lâmpada. Esta operação pode ser completada por separação magnética de cada uma das frações no Frantz.

iv) Ataque alcalino

Afim de determinar a presença ou ausência de zircão nas rochas mães e nos horizontes lateríticos, várias amostras sofreram um ataque alcalino realizado em duas etapas, visando eliminar os minerais menos resistentes já identificados (nefelina, ortoclásio, aegirina, gibbsita e argilas). Este ataque alcalino foi realizado sobre amostras pulverizadas não muito finas, para não ultrapassar o tamanho mínimo possível do zircão.

Etapa 1: destruição das argilas e da gibbsita

4 g de amostra são levadas a ebulição durante 60 minutos dentro de 500 ml de KOH a 3N, e em seguida lavadas até um pH=7. Para mais eficiência a operação é repetida duas a três vezes.

Etapa 2: eliminação da hematita

A amostra sofre uma agitação de 60 minutos num banho de HCl 0,3N, sendo em seguida neutralizada. Se a quantidade de resíduo for muito pequena efetuamos uma triagem manual, caso contrário utiliza-se o separador magnético Frantz; se os minerais são de tamanho muito pequeno a observação ao MEV pode ser efetuada diretamente sobre o filtro. O resíduo é geralmente composto de minerais titaníferos, alguns compostos ferruginosos e zircões eventuais.

v) Ataque ao CBD (citrato bitionito disulfato)

O propósito deste método é eliminar o ferro livre das amostras (destruição da goethita e hematita), e geralmente é usado em complemento ao ataque alcalino: 1 g de solo é colocado num tubo de centrifuga de 100 ml, sendo em seguida preaquecido durante 5 minutos no banho-maria a 75°C com 50 ml de citrato bicarbonato. Acrescentamos então 1 g de bitionito de Na, deixando agir por 30 minutos no banho-maria agitando durante os 5 primeiros minutos. Centrifuga-se por 5 minutos a 5000 giros, recupera-se o depósito, que deverá ser lavado várias vezes com água até perder toda a coloração.

2-1 Análises químicos

2-1-a Análise químico global ou sobre fração

A composição química em elementos maiores e menores das amostras pulverizadas, peneiradas a 200 mesh e quarteadas foi determinada por ICP-AES ou por fluorescência X.

2-1-b Análise químico sobre fases minerais

A composição química pontual (em elementos maiores e traços) das diferentes fases minerais foi obtida por microsonda eletrônica (CAMEBAX SX50 no Laboratoire de Minéralogie de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, França) sobre lâmina delgada polida e metalizada com carbono. As condições de análise são as seguintes: 15 kV para intensidades de 10 ou 20 nA em função da resistência das fases sob o impacto do feixe eletrônica. Os picos e as posições de medida do fundo contínuo foram escolhidos de tal maneira a minimizar os fenômenos de interferência. A partir destes dados calculamos as fórmulas estruturais das diferentes fases encontradas. Realizamos cartografias de elementos químicos em zonas de 400 a 2500 μm^2

sobre lâminas delgadas. Os padrões de referência utilizados são os seguintes : zircão para Zr, Nb metal para Nb, SrTiO_3 para Sr, HfZr (2% de Zr) para Hf, Topázio para F, ReePO_4 para as terras raras (Jarosewich and Boatner 1991).

2-2 Técnicas de análise mineralógica

2-2-a Difração de raios X

A composição mineralógica das amostras globais foi obtida por difração de raios X sobre amostras em pó, peneiradas a 200 mesh e quarteadas. O método de Debye-Sherrer foi também usada quando a quantidade de amostra era reduzida. Para identificar fases micrométricas raras (observadas ao MEV em lâminas delgadas) foi utilizada a difração de raios X “*in situ*” sobre microdomínios (microdifração), assim como sobre amostras coletadas pela técnica de microamostragem.

2-2-b Microscopia ótica

Exames petrográficos e mineralógicos de cada amostra foram efetuados ao microscópio ótico sobre lâmina delgada polida não recoberta. No decorrer das observações selecionamos zonas para análise pontual com microsonda eletrônica.

2-2-c Localização do zircônio – Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV), com sonda EDS foi muito utilizado, sobre tudo em modo elétrons retroespalhados sobre lâminas delgadas e metalizadas com carbono afim de visualizar as heterogeneidades de composição química de certas fases e localizar o Zr nos diferentes materiais. As imagens obtidas permitem observar a morfologia das partículas ou zonas zirconíferas na alterita, obter uma idéia qualitativa da sua composição química e efetuar a cartografia de elementos em escalas variáveis no interior dessas zonas. As condições de análise no MEV são sujeitas a numerosas variações segundo a resistência e a condutividade do material observado.

QUADRO DE ESTUDO

1- SITUAÇÃO GEOGRÁFICA E CLIMÁTICA

O maciço alcalino de Poços de Caldas situa-se na divisa dos Estados de São Paulo e de Minas Gerais, na região sudeste do Brasil, balizado pelos paralelos $21^{\circ}40'$ – $21^{\circ}50'$ de latitude sul e pelos meridianos $46^{\circ}30'$ – $46^{\circ}40'$ de longitude oeste (figura 1).

Figura 1: Localização do maciço de Poços de Caldas.

O clima atual da região é do tipo tropical de altitude, caracterizado por uma pluviosidade média anual de 1700 mm, que se distribui entre uma estação seca (300 mm de abril a setembro) e uma estação úmida (1400 mm de outubro a março). A temperatura média anual é de 18°C , com mínimas para os meses mais frios (junho e julho) de 13°C , e 5 a 20 dias de geada por ano.

A vegetação natural, em grande parte eliminada ou modificada pelas atividades humanas (pecuária, cultura, ...), parece refletir as mudanças climáticas provavelmente ocorridas durante o quaternário: floresta tropical semi-decídua, subcaducifoliada intercalada a espécies de zona mais temperada (*araucária angustifolia*, em particular), gradando, em altitude, por uma vegetação estépica com gramíneas.

2- CONTEXTO GEOLÓGICO

O maciço de Poços de Caldas constitui uma estrutura vulcânica circular de 30 km de diâmetro (figura 2), ocupando o segundo lugar do mundo em tamanho (800 km²). Sua forma de caldeira é delimitada por um anel montanhoso elevado (1500-1700 m) que domina a paisagem regional. A parte central do maciço forma um planalto de altitude média de 1300 m.

Figura 2: Mapa geológico do maciço de Poços de Caldas (segundo Ellert 1959 e Björnberg 1959).

Estudos isotópicos K-Ar de rochas alcalinas de Poços de Caldas (Bushee 1971) forneceram idades entre 87,1 e 52,9 Ma (Cretáceo Superior). Estudos Rb-Sr e Ar-Ar conduzidos por Shea (1991) sobre flogopitas de diques de lamprófiros, encaixados tardiamente durante a evolução magmática, forneceram idades entre 78 e 76 Ma. Segundo o autor, a atividade magmática no interior da caldeira de Poços de Caldas deve ter sido confinada entre 82 e 72 Ma.

O complexo alcalino de Poços de Caldas atravessou um embasamento granito-gnaíssico precambriano e sua cobertura detrítica continental mesozóica. Seis etapas formam distinguidas na sua formação (Ellert 1959, Garda 1990). Estas fases são:

- 1- geotumor, bombeamento regional, fraturação;
- 2- início da atividade vulcânica no centro magmático de Poços de Caldas. derrames básicos, tufos e brechas vulcânicas ejetadas;
- 3- afundamento, após esvaziamento da câmara magmática: gênese de uma caldeira
- 4- reativação: injeção de magma nefelina sienítico ao longo de fraturas circulares ou radiais, cristalização de fonolitos e tinguaitos subvulcânicos;
- 5- intrusão de um dique anelar de tinguaitos;
- 6- intrusão de lujauros, chibinitos e certos foiaitos.

Erosão e atividade hidrotermal são fenômenos contínuos durante estas fases. Um quarto da superfície do maciço de Poços de Caldas é constituído por rochas alteradas por soluções hidrotermais (Garda 1990), principalmente concentradas na parte centro sul do maciço. O hidrotermalismo gera a transformação mineralógica das rochas preexistentes. A assinatura geoquímica, característica deste processo de metasomatose das rochas encaixantes, corresponde a uma perda em Na_2O e sobretudo a um importante enriquecimento em potássio (até 17% K_2O sobre rocha total). Este episódio de alteração hidrotermal é responsável pelas mineralizações em Zr, U, Mo, Th e terras raras, as quais vêm suscitando um interesse científico e econômico desde o início do século. Além disso, o maciço de Poços de Caldas apresenta jazidas supérgenas (bauxitas e argilas) que devido sua importância econômica ainda hoje são exploradas.

2-1 Rochas alcalinas

As rochas eruptivas alcalinas, pouco frequentes nos grandes maciços do mundo, tem uma grande extensão no Brasil: elas se encontram do norte ao sul do país e localizam-se na periferia das bacias sedimentares. Poços de Caldas tem suas rochas localizadas na borda da bacia do Paraná (figura 3). Sua colocação ocorreu no Cretácio e estaria ligada às deformações da litosfera, quando da abertura do Atlântico sul. A estrutura e a composição mineralógica das rochas alcalinas do Brasil é bastante semelhante àquelas dos maciços alcalinos do resto do mundo tais como Kola (Russia), Monte Santo Hilario (Canada) ou Groenlândia (Fersman 1929, Goldschmidt 1930, Semenov 1969, Ferguson 1970, Sorensen 1970, Ferguson 1978, Horvath and Gault 1990). No Brasil, Ashry (1962) foi o primeiro pesquisador a fornecer uma descrição pormenorizada sobre as rochas alcalinas.

Figura 3: Mapa geológico do SE do Brasil, adaptado de Schorscher and Shea (1991), e com base nos trabalhos de Almeida (1977) e Ulbrich and Gomes (1981). Localização das intrusões alcalinas e das unidades tectônicas maiores: 1: bloco cratônico do maciço de Guaxupé (Archeano); 2: cintura móvel do Ribeira (Proterozoico); 3: cintura móvel de Brasília (Proterozoico); 4: bacia sedimentar do Paraná (Fanerozoico) e sedimentos costais (Terciário a atual); 5: "craton" do San Francisco (Arqueano) com plataforma de sedimentos à oeste (Proterozoico).

Em Poços de Caldas, as rochas mais frequentemente encontradas pertencem ao grupo dos nefelina sienitos, e se distribuem no interior da suite agpaítica, em particular. Dentro as diversas definições presentes na literatura, escolheu-se a definição de Ussing (1912) em acordo com a definição de Semenov (1967) e Sorensen (1974), baseada na ocorrência de minerais tipomorfos: eudialita, F-arfvedsonita, villiaumita e chkalovita. O coeficiente agpaítico define-se então como segue: se a razão $(na+k)/al$ da rocha é superior a 1,2 ela é agpaítica, se esta mesma razão é inferior a 1 ela é miasquítica, e quando a razão situa-se entre estes dois valores, a rocha é chamada intermediária: na, k e al correspondem aos teores relativos em átomos de Na, K e Al na rocha. Nestas rochas agpaíticas, os carbonatitos são ausentes e os minerais ou mineralizações zirconíferas abundantes. Elas apresentam uma grande variedade de textura, que por ordem de importância no afloramento são: os nefelina microsienitos leucocráticos, plutônicos ou subvulcânicos, chamados tinguaitos (eles formam em torno de 80% da superfície do maciço); nefelina sienitos plutônicos de granulometria média a grosseira (13,5 % aproximadamente); fonolitos (5%) e sienitos grosseiros (ou foiaitos, 3%). Na parte norte do maciço, encontram-se nefelina sienitos exóticos, tais como lujaunitos e chibinitos (até 0,5%). As variações modais e geoquímicas na maioria das rochas magmáticas de Poços de Caldas não são significativas, sendo os principais contrastes entre fonolitos, tinguaitos e outros nefelina sienitos de ordem textural e refletem condições de resfriamento diferentes de magma similares.

O tinguaito é uma rocha compacta de cor cinza escura formando o dique anular que limita o planalto. Aflora, principalmente, na parte norte do maciço, e com menos abundância na parte sudeste. Na região centro oeste, correspondendo à zona mineralizada, o tinguaito, sob a ação de soluções hidrotermais, sofreu um embranquecimento devido a destruição parcial dos minerais máficos. Em superfície, a alteração é muito mais intensa e gera uma rocha similar a um arenito, conhecido regionalmente sob o nome de “rocha potássica”.

O foiaito é um nefelina sienito pegmatítico. Existe geralmente uma transição entre o foiaito e o tinguaito.

O chibinito é um foiaito pegmatítico com concentração de eudialita. A eudialita distribui-se de maneira irregular e reconhece-se facilmente no afloramento porque ela forma manchas rosas. O lujauro possui a mesma composição mineralógica que o chibinito e diferencia-se unicamente pela textura. No lujauro, os minerais são alongados e orientados paralelamente, ao contrário do chibinito. O lujauro e o chibinito formam um grande afloramento no norte do planalto de Poços de Caldas (Pedra Balão), mas outros afloramentos foram encontrados no leste e no oeste do planalto (Oliveira *et al.* 1971).

2-1-a A mineralogia

Os compostos minerais maiores de origem magmática são: feldspato alcalino (ortoclásio), nefelina e piroxênios ricos em Na, menos freqüentemente, anfibólios sódicos. Estas rochas apresentam uma mineralogia do Zr muito rara (como para Nb, Ta, V, T. R., Li, Be, Hf, ...). Numerosos autores interessaram-se aos estudos mineralógicos e petrográficos das rochas da região (ref). Do fato das condições geoquímicas impostas pela composição do magma original (alcalinidade), o zircão, principal mineral de Zr, não é encontrado ou aparece muito raramente nas rochas de Poços de Caldas. O Zr expressa-se sob a forma excepcional de zirconossilicatos complexos tais como eudialita, astrofilita, lamprofilita, lavenita, rosenbuchita, haüinita, ... O aspecto poequitítico destes zirconossilicatos reflete sua cristalização em fase tardia intersticial. Os piroxênios (do tipo da aegirina-augita) e os anfibólios sódicos (arfvedsonita) podem participar, com importância menor, do estoque de Zr destas rochas (Soubiès *et al.* 1991). Localmente, outros compostos menores são encontrados: biotita, titanita, zircão, apatita.

2-1-b A química

A composição química média das rochas magmáticas encontradas no maciço de Poços de Caldas é apresentada na tabela 1. A abundância dos terras raras é geralmente inferior à das rochas equivalentes, oriundas de Lovozero (península de Kola) ou Illimaussaq (Groenlândia), mas são comparáveis à gama de concentração em terras raras das rochas de outros complexos alcalinos mesozóicos do sul do Brasil como Lages (Formoso *et al.* 1989), Passo-Quatro (Sigolo 1988, Boulangé and Colin 1994) ou a ilha São Sebastião (Kronberg *et al.* 1987).

Rock	Phonolites and nepheline syenites n=49	Rock	Phonolites and nepheline syenites n=49
wt %		ppm	
SiO ₂	52,48	Cr	17
TiO ₂	0,49	Ni	4
Al ₂ O ₃	20,43	Co	17
Fe ₂ O ₃	3,98	V	67
MnO	0,23	Cu	6
MgO	0,27	Pb	49
CaO	1,65	Zn	195
Na ₂ O	7,90	Rb	204
K ₂ O	8,37	Ba	323
P ₂ O ₅	0,03	Sr	1808
LOI	2,73	Ga	38
		Nb	201
		Zr	988
		Y	42
		Th	25
		U	2
		La	231
		Ce	351

Tabela 1: Composição química média (n= número de amostras) das rochas magmáticas encontradas no maciço de Poços de Caldas, segundo Valetton *et al.* (1997).

O espectro de terras raras, normalizado aos chondritos (figura 4), para as rochas frescas de Poços de Caldas, apresentado por Taylor and McLennan (1985), mostra um forte enriquecimento em terras raras leves. Este enriquecimento está de acordo com os processos de matasomatização existentes na fonte mantélica da região, e muito provavelmente, também com a contaminação crustal suplement

Figura 4: Espectro de terras raras normalizado aos chondritos para rochas alcalinas de Poços de Caldas apresentado por Taylor and McLennan (1985).

2-2 Alteração endógena (hidrotermal/metasomática)

Um quarto da superfície do maciço de Poços de Caldas é constituído por rochas alteradas por soluções hidrotermais. Estas são principalmente concentradas na porção centro-sul do maciço (Garda 1990). A “estrutura circular centro leste” corresponde a uma região submetida a uma invasão subvulcânica tardia e a uma forte atividade hidrotermal responsável das principais mineralizações do distrito. Schorscher (1991), Waber *et al.* (1991) et Waber *et al.* (1992) evidenciaram a existência de múltiplas fases de atividade hidrotermal. O evento hidrotermal predominante é responsável pela substituição (por metasomatose) da maioria dos fonolitos e, com menos extensão, dos sienitos, por “rochas potássicas”. Estas rochas alteradas compõem-se de uma paragênese mineral microcristalina de baixa temperatura: microclina, ilita, caolinita, opacos, carbonatos e esmectitas, que, juntos, substituem a paragênese magmática primária (feldspato sodi-potássico, nefelina e minerais máficos) (Garda 1990). Estas “rochas potássicas” tem uma idade mínima de 76 Ma (Shea 1991) avaliada por datações isotópicas Ar-Ar sobre flogopitas de lamprofiros posteriores ao evento hidrotermal. A transformação mineralógica da paragênese magmática acompanha-se de uma mudança de composição química. O nome de “rocha potássica” não é propriamente fiel a realidade: K pode ser enriquecido em comparação a rocha magmática de origem, mas não é necessariamente. É conservado *in situ* na rocha metasomatizada, graças a substituição ortoclásio-microclino assim com a neoformação de ilita, enquanto que Ca et Na (e Sr) são lixiviados. Além disso, a rocha metasomatizada é empobrecida em Mn, Mg e Fe e enriquecida em P, La, Ce, Nd, Y, Th, Pb, Ba e V (tabela 2).

Rocha	Fonolito e nefelina sienitos n=49	"Rocha potássica" n=18
SiO ₂	52,48	53,87
TiO ₂	0,49	0,58
Al ₂ O ₃	20,43	23,36
Fe ₂ O ₃	3,98	2,95
MnO	0,23	0,06
MgO	0,27	0,10
CaO	1,65	0,25
Na ₂ O	7,90	0,53
K ₂ O	8,37	11,01
P ₂ O ₅	0,03	0,05
LOI	2,73	5,61

Rocha	Fonolito e nefelina sienitos n=49	"Rocha potássica" n=18
Cr	17	16
Ni	4	10
Co	17	25
V	67	197
Cu	6	8
Pb	49	138
Zn	195	164
Rb	204	283
Ba	323	739
Sr	1808	335
Ga	38	46
Nb	201	307
Zr	988	1
Y	42	126
Th	25	71
U	2	47
La	231	657
Ce	351	696

Tabela 2: Composição química média (n = número de amostras analisadas) das rochas magmáticas encontradas no maciço de Poços de Caldas, segundo Valetton *et al.* (1997).

Os fluidos de origem desta metasomatose são igualmente responsáveis pela formação de veios de caldasito. O termo caldasito foi usado, pela primeira vez por Derby, para definir “um minério de Zr cuja massa mineral é constituída principalmente por baddeleita ou uma mistura de “zirconita” e “orvilita”, no distrito de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil”. Os termos de “zirconita” e “orvilita” são obsoletos e correspondem a minerais mal definidos (mais provavelmente a misturas polifásicas) e que não são retidos na literatura atualmente. Em seguida, numerosos autores estudaram a mineralogia, a petrografia e o quimismo deste material (Machado 1888, Saschen-Coburg 1889, Hussak 1899, Hussak and Reitingger 1903, Silva 1928, Guimarães 1933, Teixeira 1943, Freitas 1943, Barbosa 1934 & 1936, Guimarães 1948, Oliveira e Leonardos 1943, Franco 1945, Franco e Loewenstein 1948, Dirksen 1964), que parece ser uma íntima mistura de óxido e silicato de Zr em intercrescimento (respectivamente baddeleita e zircão), podendo apresentar diferentes fácies. A maioria dos autores estão de acordo que a fonte em Zr destas mineralizações são os minerais primários ricos em Zr das rochas encaixantes (eudialita-eucolita, rosenbuchita, lavenita, raramente zircão, e talvez acmita). Estes minerais, atacados pelas soluções hidrotermais, liberam o Zr, que se concentra para formar o caldasito.

Estas jazidas secundárias de Zr apresentam-se sob a forma de veios, assim como de depósitos aluvionares e eluvionares (Oliveira *et al.* 1971), formados a partir da desagregação dos filões. Os veios de caldasito encontram-se unicamente nas zonas alteradas, até uma profundidade de 15 m aproximadamente. Estas zonas alteradas correspondem a um halo de material metassomatizado, “rochas potássicas”, ou a seu produto de lateritização. A forma do minério, em veios e lentes (de 1 cm a 1 m de espessura), disseminados na rocha, testemunha a deposição por soluções mineralizadoras em falhas e fraturas que cortam as rochas

encaixantes. Eles apresentam uma orientação leste-oeste e norte-sul, que evidencia o controle estrutural efetivo durante sua colocação. Estes depósitos representam as jazidas de Zr mais importantes do Brasil (Abreu 1973), cujo teor em ZrO_2 pode atingir 63%. Este minério, explorado desde o início do século até 1962, contém concentrações elevadas em U, Pb, Th e terras raras. Os teores em U oscilam entre 0,5 e 1 % de U_3O_8 e o caldasito é geralmente radioativo.

2-3 Alteração supérgena (laterítica)

Em Poços de Caldas diferentes estágios de alteração supérgena, geraram perfis lateríticos de idades sucessivas, sobrepondo-se umas as outras:

- alteração laterítica durante o Cretácio Superior e/ou Terciário precoce, com tendência aos processos de ferralitização e sialitização, originando importantes depósitos de bauxita e saprolitos;
- alteração durante o fim do Terciário e o Quaternário com superimposição e destruição parcial dos perfis ferralítico-sialíticos preexistentes, evolução de brechas residuais, formação de solos vermelhos, amarelos e finalmente solos cinza podzólicos.

A tabela 5 (Valeton *et al.* 1997) apresenta um histórico dos diferentes eventos magmáticos, tectônicos e de alteração endo- e supérgenos a origem da formação e da evolução do maciço de Poços de Caldas.

Tabela 5: Sucessão temporal dos eventos magmáticos e tectônicos ocorrida na formação do complexo alcalino de Poços de Caldas, assim como os processos morfogenéticos e supérgenos. Segundo Valeton *et al.* (1997).

	Tectonic activity	Temporal succession of processes and products		
		Magmatic activity	Morphogenesis	Supergene alteration
Quaternary	Uplift	Thermal springs	Yellow and dark soils which are $\pm$ conform with the land surface Erosion of parts of the red soil	Dark humic soils Yellow soils Stonelines
Upper Tertiary	Uplift		Partial erosion of the land surface indicated by erosion gullies, slope sliding	Red soils and root horizons Degradation of bauxite-saprolite-facies and formation of residual breccia which can be part of the red soil
Lower Tertiary	post-bauxitic activity indicated by slicken-slides	– one phonolitic dyke gave a K/Ar age of 52,9 Ma (Bushee, 1971)	Presence of the caldera and subcalderas in the internal part Evolution of the caldera;	Formation of kaolinitic/halloysitic Mn-Al- and Fe-Al-rich veins Ferrallitic-sialitic weathering, resulting in a bauxite-saprolite-facies pattern
Upper Cretaceous		– intrusion of magmatic breccias into "potassic rocks" – several steps of hydro-thermal activity with local Zr-concentration – K-metasomatism, leading to the formation of the "potassic rocks" – intrusion of alkaline magmas, 87,1 Ma (Bushee, 1971)	internal drainage systems	Commencement of supergene alteration
L. Cretaceous				
	Jurassic opening of the Atlantic ocean			

2-3-a Distribuição das bauxitas e dos saprolitos no maciço de Poços de Caldas

O modelo geral de distribuição das bauxitas e dos saprolitos no maciço depende de vários fatores:

α) da química, da mineralogia e da textura da rocha mãe: Garda (1990), Valetton *et al.* (1997) e Dany (1998) insistem sobre o fato que rochas metassomatizadas não podem gerar bauxita.

β) do relevo da superfície do afloramento da rocha mãe e sua evolução morfogenética durante o Cretáceo Superior: diferenças maiores existem entre as zonas periféricas elevadas da estrutura circular de Poços de Caldas e as zonas de depressão central, e, no seio da depressão central em função dos detalhes morfológicos das subcaldeiras.

χ) das condições de drenagem interna, que depende da permeabilidade da rocha, antes e durante sua alteração: a permeabilidade da rocha é principalmente influenciada pelas juntas e clivagens, pela desagregação sucessiva dos minerais magmáticos, ou pelo efeito contrário das fraturas como resultado de um metasomatismo pre-laterítico.

As bauxitas desenvolvem-se preferencialmente sem intercalação de saprolito a partir dos nefelina sienitos e dos fonolitos dos altos relevos montanhosos que constituem zonas bem drenadas. Elas formam as jazidas de topo (Oliveira *et al.* 1971, Melfi and Carvalho 1983) provenientes da decomposição das rochas constituintes do anel circular elevado que delimita o planalto. Estas jazidas são concentradas na metade norte do maciço, são homogêneas e de grande espessura (até 8 m ou mais), de consistência dura e maciça na parte superficial, a terrosa, friável e muito porosa na parte inferior. A preservação deste material nestes lugares muitas vezes acidentados deve-se principalmente à cobertura florestal, ainda abundante.

Os saprolitos desenvolvidos a partir dos nefelina sienitos ou fonolitos não metassomatizados aparecem nas zonas de drenagem menos intensa, de relevo mais suave e vertentes menos abruptas. Nestas regiões, a lixiviação menos intensa da Si permite sua recombinação com o Al para formar a caolinita e dar origem a um saprolito argiloso. Em zonas deprimidas do relevo do planalto central, muitas vezes o saprolito é recoberto por sedimentos argilosos, esbranquiçados, resultantes do retrabalhamento de produtos de alteração mais antigos (bauxita). Estes depósitos argilosos formam depósitos de argilas refratárias, ricas em Al devido a existência de nódulos e clastos de material gibbsítico.

A sucessão sistemática nas vertentes dos fácies de bauxita e saprolito pode ser modificada pela composição mineralógica e a fábrica da rocha original. Condições de drenagem estagnantes podem também ser causadas pela paragênese e a textura da rocha que controla a abertura dos poros durante a alteração. Isto é o caso das rochas hidrotermalizadas ("rochas potássicas"). De um lado, elas não contêm mais nefelina (mineral abundante nos nefelina sienitos, rapidamente dissolvido, deixando canais de percolação para as águas meteóricas), principalmente substituído por ilita e microclina que são bastantes estáveis sob baixas temperaturas, e freiam a ação das águas percolentes pela sua resistência a alteração. Por outro lado, a paragênese neoformada, finamente cristalizada, tem por efeito soldar as fraturas originais da rocha mãe. Por

estas razões, saprolitos podem desenvolver-se sobre “rochas potássicas” em zonas, cujas características morfológicas seriam favoráveis à formação de bauxita.

2-3-b Química e mineralogia das lateritas

A composição química média das bauxitas e dos saprolitos são representados na tabela 3, enquanto a figura 6 posiciona estes materiais no interior do diagrama triangular $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Valeton et al. 1997).

	Bauxitas		Saprolitos sobre "rochas potássicas"	
peso %	n=27	n=20	n=3	n=20
SiO_2	1,44	40,41	42,74	41,48
TiO_2	1,22	0,83	0,98	0,65
Al_2O_3	56,03	35,80	36,20	36,74
Fe_2O_3	9,18	4,98	2,31	3,39
MnO	0,09	0,04	0,12	0,13
MgO	0,02	0,10	0,15	0,09
CaO	0,07	0,05	0,01	0,00
Na_2O	0,01	0,50	0,13	0,09
K_2O	0,09	1,79	5,65	1,56
P_2O_5	0,11	0,03	0,14	0,08
LOI	31,09	14,95	10,42	14,78

	Bauxitas		Saprolitos sobre "rochas potássicas"	
ppm	n=27	n=20	n=3	n=20
Cr	20	18	2	17
Ni	1	11	4	7
Co	6	2	5	5
V	198	104	236	120
Cu	2	6		7
Pb	117	81	23	139
Zn	62	130	49	111
Rb	4	83	187	80
Ba	29	79	142	73
Sr	58	183	273	336
Ga	142	78	41	55
Nb	557	355	299	282
Zr	2935	1795	731	1449
Y	9	42	90	54
Th	94	56	46	43
U	35	19	26	10
La	59	81	719	137
Ce	395	213	595	1647

Tabela 3: Composição química média (n = número de amostras analisadas) de bauxitas e de saprolitos do maciço de Poços de Caldas segundo Valeton *et al.* (1997) comparadas ao material de origem (nefelina sienitos ou rochas potássicas).

Figura 6: Diagrama ternário de correlação Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 : mudança de composição química a partir da transformação supérgena das rochas mães frescas e das rochas alteradas por hidrotermalismo ("rochas potássicas") em saprolitos ou bauxitas (I), e em solos mais jovens (II). Segundo Valetton *et al.* (1997).

Constata-se que o teor em Si contribui para a distinção de dois tipos de materiais supérgenos. Evidencia o processo de lixiviação quase total do Si durante a formação das bauxitas (somente a partir de rochas mães isentas de alteração hidrotermal). Ao contrário, os saprolitos apresentam uma grande gama de concentração em Si que participa de forma importante na composição de diferentes fases argilosas (caolinita, ilita). O solo se situa entre os dois grupos de materiais, mostrando uma evolução contínua da concentração em Si, onde os teores mais fracos correspondem ao polo bauxítico, e os teores mais elevados aos saprolitos, refletindo uma razão gibbsita/caolinita muito variável. A figura 6 ilustra ainda o fato das "rochas potássicas" gerarem saprolitos.

A tabela 4 junta os dados mineralógicos sobre as fases principais compondo estes dois materiais assim como os elementos constituintes maiores e traços de cada uma delas.

Nefelina sienito		
Minerais	Elementos maiores:	Elementos traços:
Ortoclásio	Si, Al, K	V, Zr
Nefelina	Si, Al, Na, K	Zr, U, Ce, Y, (Zr, Ce, La, Nb, Y, Sr)
Piroxênio (Anfibolo)	Si, Fe, Ca, Na, Ti, Mn, Mg, Al, K	Ce, La, Sr, Nb, Th, Pb
Giannettita	Si, Ca, Ti, Na, Mn, Fe, K, Al	Zn
Outros minerais de T.R.	Ti, Ca, Na, K, Si, P, Al, Fe, Mn	
Esfalerita	S, Fe, Zn	
Saprolito		
Minerais	Elementos maiores:	Elementos traços:
Caolinita	Si, Al, Fe	Th
Ilita	Si, Al, K	
Goethita (Hematita)	Fe, Ti, Al, Si	Zr, Nb
Plasma e pseudomorfoses sobre minerais de T. R.	Fe, Ti, Al, Si, Ca, K, P	Nb, Zr, Ce, La, Sr, Th
Bauxita		
Minerais	Elementos maiores:	Elementos traços:
Gibbsita	Al, Fe, Si	
Goethita aluminosa	Fe, Al, Ti, Si	Zr, Nb
Plasma e pseudomorfoses sobre minerais de T. R.	Al, Fe, Ti, Si, Mn, P, K, Ca	Zr, Ce, Co, Nb, Th, Pb, Sr, La

Tabela 4: Paragênese principal dos nefelina sienitos, saprolitos e bauxitas do complexo de Poços de Caldas e constituintes maiores e traços de cada uma destas fases. Segundo Valetton *et al.* (1997).

MORRO DO CRISTO

1- SITUAÇÃO GEOGRÁFICA

O sítio denominado morro do Cristo localiza-se na região norte do maciço alcalino, na parte mais elevada do relevo esculpido sobre o dique anelar periférico, na parte norte da cidade de Poços de Caldas (figura MC1).

Neste sítio, dois perfis bauxíticos foram estudados. Um, denominado perfil MC, será aqui analisado, enquanto o outro, denominado PCMC-2, já teve seus resultados apresentados em duas publicações (Soubiès *et al.* 1991, Duvallet *et al.* 1999). Este último artigo encontra-se inserido nesta tese.

Figura MC1: Mapa geológico do maciço de Poços de Caldas (segundo Ellert 1959 e Bjönberg 1959) e localização do afloramento do morro do Cristo.

2- ESTUDO DO PERFIL MC

2-1 Estudo do tinguaíto do morro do Cristo

A rocha mãe do perfil amostrado no morro do Cristo é um tinguaíto (foto MC1). Trata-se de um nefelina sienito mesocrático, de cor cinza escuro, com textura microgranulada maciça, na qual não se distingue fenocristais a olho nú.

O termo de tinguaíto é utilizado localmente para designar rochas de granulação intermediária entre os fonolitos e os nefelina sienitos (Johannsen 1938).

minerais
ferromagnesianos

Foto MC1: Seção polida do tinguaíto . Esta rocha é essencialmente composta por uma matriz formada por minerais claros (feldspato e feldspatóides), de granulometria fina, e por minerais ferromagnesianos (piroxênios, anfibólios e opacos).

2-1-a Química

A composição química do tinguaíto do morro do Cristo (amostra MC2a roc), apresentada na tabela MC1, é relativamente próxima a do sienito escuro do Tamazeght (Maroc) estudado por Kadar (1984). Esta rocha é empobrecida em Si, Al, Fe, Ca e, particularmente, rica em Na e K. Seu coeficiente de agpaicidade (Ussing 1912) $[(Na+K)/Al]_{MC2a roc} = 1,45$ evidencia uma rocha nitidamente agpaítica, termo evoluído da diferenciação magmática que deu origem à formação do maciço de Poços de Caldas.

Com respeito aos elementos traços, o tinguaíto possui teores elevados em Zr (900 ppm), Ga (95 ppm), F, Sr, S, Zn, Rb, La, Ce, Th e Nd e baixos em P (0,06% P_2O_5), o que é uma das características das rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas (Valeton *et al.* 1997).

	MC2a roc	a	b	c
SiO ₂	54,26	47,54	55,80	53,3
Al ₂ O ₃	22,82	24,66	20,90	23
Fe ₂ O ₃	3,87	1,69	3,90	3,9
FeO	na	na	na	0,2
MnO	0,21	2,13	0,25	0,19
MgO	0,07	3,58	0,20	0,75
CaO	1,26	7,27	1,45	0,5
Na ₂ O	5,15	6,65	7,70	10,3
K ₂ O	7,27	1,13	7,50	6,97
TiO ₂	0,57	1,86	0,51	0,2
P ₂ O ₅	0,06	na	0,18	na
ΣOx	96,17	96,55	98,39	99,41
As	<dl	na	na	na
Ba	55	na	na	na
Co	<dl	na	na	na
Cr	<dl	na	na	na
Cs	13	na	na	na
Cu	12	na	na	na
F	1046	0,69	na	na

	MC2a roc	a	b	c
Nb	<dl	0,03	na	na
Ni	1	na	na	na
Pb	39	na	na	na
Rb	256	na	na	na
S	1246	na	na	0,1
Sn	<dl	na	na	na
Sr	1665	na	na	na
V	56	na	na	na
Y	91	0	na	na
Zn	184	0,15	na	na
Zr	904	na	1057	na
La	154	na	na	na
Ga	95	na	na	na
W	3	na	na	na
Hf	5	na	na	na
Th	56	na	na	na
Nd	58	na	na	na
Ce	168	0,02	na	na

Tabela MC1: Composição química global do tinguaito do morro do Cristo (ICP-AES); em %peso de óxidos e ppm de elemento químico.

(a): Composição química de um sienito de Poços de Caldas (Soubiès *et al.* 1991)

(b): Composição química de um sienito de Poços de Caldas (Duvallet *et al.* 1999)

(c): Composição química do sienito escuro do Tamazeght (Kadar 1984)

na = não analisado

2-1-b Petrologia

Três constituintes maiores foram identificados por difração dos raios X: feldspato, feldspatóide e clinopiroxênio. A observação ao microscópio ótico e as análises à microsonda eletrônica mostraram a existência de uma quarta fase: um silicato complexo de Zr. Alguns minerais acessórios foram identificados ao MEV, assim como por difração de raios X, após separação granulométrica, magnética, por líquidos pesados ou por ataque químico seletivo.

2-1-b-1 Constituintes maiores

Os cristais de feldspato e de feldspatóides constituem uma matriz extremamente fina e translúcida sem orientação preferencial na qual se dispersam pequenos prismas de aegirina, podendo ser raramente grandes e poequiliticos, assim como prismas poequiliticos maiores de zirconossilicato.

2-1-b-1-α Feldspato

O feldspato forma pequenos bastões (algumas dezenas de micros) idiomórficos, que apresentam na maioria dos casos geminação de Carlsbad (foto MC2).

Foto MC2: Mosáico de ortoclásio e nefelina (cristais translúcidos), contendo cristais de aegirina (pequenos prismas escuros) e de haüinita (grande prisma translúcido de alto relevo). Constituintes principais do tinguaito do morro do Cristo.

As análises a microsonda eletrônica mostram que o feldspato é alcalino (tabela MC2) apresentando composição química muito homogênea e potássica (0,77 apfu* de K para 0,22 apfu de Na), próximo ao polo ortoclásio (KAlSi_3O_8). Contém traços de ferro (<0,03 apfu de Fe).

A maioria dos cristais de feldspato é isenta de Zr e somente o ponto de análise número 47 mostra um teor de 0,65% ZrO_2 . Este resultado deve ser tomado com muita precaução, pois em face do reduzido tamanho dos cristais, este valor pode corresponder, provavelmente, a uma poluição.

* apfu = número de átomo por fórmula unitária

Ponto	M	mínimo	máximo
SiO ₂	64,08	63,73	64,85
TiO ₂	0,03	0,02	0
Al ₂ O ₃	18,12	18,89	17,91
Fe ₂ O ₃	0,78	0,62	1,01
MgO	0,01	0,01	0,03
CaO	0,01	0	0
Na ₂ O	2,51	2,66	2,37
K ₂ O	13,01	12,33	13,58
ΣOx%	98,55	98,27	99,75
Si	2,98	2,96	2,99
Ti	0,00	0	0
Al	0,99	1,03	0,97
Fe ³⁺	0,03	0,02	0,03
Mg	0,00	0	0
Ca	0,00	0	0
Na	0,23	0,24	0,21
K	0,77	0,73	0,8
ΣCations	5,01	4,99	5,01
Ab	22,63	24,73	20,95
An	0,06	0,01	0,01
Or	77,31	75,26	79,04

Tabela MC2: Composição química pontual média (M) de nove cristais de feldspato do tinguaito de morro do Cristo (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 8 oxigênios.

2-1-b-1-β Feldspatóide

O feldspatóide distingue-se do ortoclásio pelo tamanho de seus cristais ligeiramente superior e pela sua forma mais ou menos alongada ou globular (foto MC2). A determinação aos raios X mostrou que se trata de nefelina (KNa₃[AlSiO₄]₄), contendo uma quantidade detectável de Fe (0,04 apfu de Fe) (tabela MC3). Os cristais de nefelina são isentos de Zr.

Ponto	44	45
SiO ₂	44,89	45,13
TiO ₂	0,00	0,06
Al ₂ O ₃	31,83	31,85
Fe ₂ O ₃	1,85	2,16
MnO	0,17	0,02
MgO	0,00	0,00
CaO	0,00	0,05
Na ₂ O	16,17	16,36
K ₂ O	5,83	5,70
ΣOx%	100,73	101,33

Ponto	44	45
Si	8,57	8,57
Ti	0,00	0,01
Al	7,16	7,12
Fe ³⁺	0,26	0,31
Mn ²⁺	0,03	0,00
Mg	0,00	0,00
Ca	0,00	0,01
Na	5,98	6,02
K	1,42	1,38
Cations	23,43	23,42

Tabela MC3: Composição química pontual de dois cristais de nefelina do tinguaito de morro do Cristo (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 4 oxigênios.

2-1-b-1- χ Clinopiroxênio

Os cristais de piroxênio correspondem a fenocristais (50x100 μ m) dispersos, de maneira aleatória, na matriz de minerais claros (ortoclásio e nefelina). Observa-se dois facies: i) um, corresponde a fragmentos de bastões ou de prismas (foto MC3), ii) e o outro, corresponde a grande cristais poequiríticos, cujos limites são mal definidas (foto MC4). Todos estes cristais apresentam, sob luz natural, um ligeiro pleocroísmo característico da aegirina, indo do verde escuro ao amarelado, passando por verde oliva, sem zonação aparente.

Fotos MC3 e MC4: Prismas de piroxênio (foto MC3 a esquerda) e cristal de piroxênio poequiríticos (foto MC4 a direita) mergulhados na matriz de ortoclásio e nefelina.

De uma maneira geral, pertencem ao grupo da aegirina-augita $(\text{Na,Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$, e são ricos em Fe e Mg (tabela MC4). Eles correspondem, na maioria dos casos, a um termo intermediário entre o polo Ca e Na, cuja fórmula estrutural média é: $(\text{Na}_{0,51}, \text{Ca}_{0,43})_{0,94}(\text{Fe}^{3+}_{0,70}, \text{Al}_{0,05}, \text{Mg}_{0,21}, \text{Ti}_{0,03})_{0,99}\text{Si}_{1,93}\text{O}_6$; pelos cálculos realizados, parece que todo o ferro encontra-se sob a forma de Fe^{3+} . A aegirina contém Zr, com concentrações oscilando entre 0,11 e 0,25% de ZrO_2 . Estes teores são semelhantes aos observados por Gomes *et al.* (1970) em aegirina-augita de nefelina sienitos de Itapirapuã no Brasil, por Jones and Peckett (1980) em aegirina de um lujauro do maciço de Motzfeldt na Groenlândia, assim como no piroxênio do sienito com eudialita do maciço do Tamazeght (Khadem Allah 1993). Estes teores são, porém, inferiores aos das aegirinas de outros termos mais precoces de nefelina sienitos, isentos de eudialita ou de outros zirconossilicatos (Larsen 1976, Nielsen 1979, Jones and Peckett 1980, Duggan 1988, Preston *et al.* 1998). Os baixos teores em Zr da aegirina do morro do Cristo explica-se pelo fato de ser ela um mineral primário muito precoce (Duggan 1988), enquanto que Zr concentra-se nos líquidos magmáticos residuais e precipita nas fases tardias

(zirconossilicato). Os trabalhos de Jones and Peckett (1980) e Farges *et al.* (1994) mostram que Zr insere-se na rede cristalina dos piroxênio.

No	M	mínimo	máximo
SiO ₂	50,07	50,79	49,62
Al ₂ O ₃	1,09	0,77	3,53
FeO	21,57	24,42	21,21
Na ₂ O	6,90	8,96	6,69
K ₂ O	0,32	0,02	2,21
CaO	10,38	7,02	3,68
MnO	1,61	1,19	2,81
MgO	3,67	1,15	6,09
TiO ₂	0,97	1,37	1,83
ZrO ₂	0,18	0,25	0,11
Cl	0,03	0,04	0
Total	96,79	95,98	97,79
	0,00		
Si	1,93	1,97	1,88
Al	0,05	0,03	0,16
Fe ³⁺	0,70	0,79	0,67
Na	0,51	0,67	0,49
K	0,02	0	0,11
Ca	0,43	0,29	0,15
Mn	0,05	0,04	0,09
Mg	0,21	0,07	0,34
Ti	0,03	0,04	0,05
Zr	0,00	0	0

Tabela MC4: Composição química pontual média (M) de onze cristais de piroxênio do tinguaito de morro do Cristo (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 6 oxigênios.

2-1-b-1-δ Zirconossilicato

O zirconossilicato distingue-se dos outros minerais por formar fenocristais poequiríticos, de tamanho variável, e por possuir um relevo e uma birrefringência elevados. Os cristais formam prismas alongados, cujas extremidades são mal definidas (foto MC5), ou apresentam forma losangulares. Certos cristais são cercados por um material preto, opaco (foto MC6). Trata-se de uma fase de cristalização tardia e sua distribuição na rocha é muito heterogênea.

Foto MC5: Cristais de zirconossilicato do tinguaito do morro do Cristo (luz natural a direita, e luz polarizada a esquerda).

Foto MC6: Cristal de zirconossilicato do tinguaito do morro do Cristo cercado por uma auréola opaca (luz natural).

Os cristais de zirconossilicato apresentam algumas variações de composição química, com diferenças observáveis nas concentrações em Na, Ca, Ti, Mn, F, La, Ce e Zr (tabela MC5). As concentrações em Zr oscilam entre 3,17 e 6,62% ZrO₂. As auréolas opacas mostram um nítido enriquecimento em La e Ce, em comparação ao núcleo límpido do cristal (por exemplo análise de um cristal com teores núcleo-borda: 0,85-1,2% La₂O₃ e 1,48-2% Ce₂O₃). Porém, certos cristais límpidos apresentam também teores elevados em La e Ce (ver valores máximos na tabela MC5). Este zirconossilicato não foi identificado por difração dos raios X. Soubières *et al.* (1991), estudaram um tinguaito na mesma área, e identificaram um mineral análogo como sendo giannetita. A giannetita foi descrita pela primeira vez em Poços de Caldas por Guimarães (1948), mas sua descrição é incompleta e não aceita pelo IMA. Estudos recentes realizados por Atencio *et al.* (1999), sobre outras ocorrências deste mineral no maciço de Poços de Caldas, permitiram identificá-lo como sendo haínita Na₂Ca₄[(Ti,Zr,Mn,Fe,Nb,Ta)_{1,50}□_{0,50}](Si₂O₇)₂F₄ (Johan and Cech 1989). Os cálculos da fórmula estrutural efetuados para o zirconossilicato aqui analisados, são bastante próximos daqueles obtidos por Atencio *et al.* (1999), razão pela qual adotamos o nome de haínita para este mineral. A haínita é um fluorozirconossilicato, cuja fórmula estrutural média no tinguaito do morro do Cristo é a seguinte:

Trata-se de um sorossilicato da família da götzenita, cuja estrutura caracteriza-se pela presença de planos (100) de poliedros ligados por faixas de octaedros paralelas a [010], e por grupamentos [Si₂O₇]. A haínita distingue-se pelo fato dos átomos Na e Ca serem perfeitamente ordenados no seio dos planos dentro de dois sítios octaédricos independentes (grupo de espaço P1). Levando-se em conta o caráter poequirítico dos cristais e sua semelhança com a matriz formada por nefelina e ortoclásio, não foi possível separar seus cristais na lupa binocular.

No	M	min-max	a	a	a	b
SiO ₂	31,05	30,71-32,27	30,58	30,33	30,29	31,44
Al ₂ O ₃	0,18	0,00-0,59	0,05	0,00	0,01	0,04
FeO	0,44	0,22-0,40	0,69	0,64	0,46	0,75
Na ₂ O	7,44	6,98-7,57	7,32	7,43	7,80	6,17
K ₂ O	0,08	0,04-0,13	0,06	0,04	0,02	<ld
CaO	31,54	30,70-32,33	32,60	33,11	31,43	36,03
MnO	1,31	0,76-1,30	1,43	1,43	1,71	0,92
MgO	0,01	0,00-0,18	0,04	0,01	0,01	0,03
TiO ₂	9,19	8,46-9,29	9,03	9,35	9,26	9,83
ZrO ₂	4,12	3,17-6,62	4,74	4,80	5,74	2,33
La ₂ O ₃	1,38	0,79-2,71	1,65	na	na	1,17
Ce ₂ O ₃	2,23	1,48-2,92	1,28	1,59	1,46	1,96
Nb ₂ O ₅	1,55	0,99-2,74	na	1,07	1,26	0,82
Nd ₂ O ₃	0,99	1,38-1,50	na	na	na	0,39
Sm ₂ O ₃	0,07	0,00-0,19	na	na	na	na
Y ₂ O ₃			0,11	0,18	0,22	0,11
SrO			0,45	0,85	0,93	0,79
Cl	0,03	0,00-0,08	0,00	0,01	0,02	<0,02
F	10,09	9,82-10,30	7,39	8,23	8,26	5,13
Total	95,22	88,98-103,50	97,42	99,07	98,94	100,4
F=O	2,12	4,13-4,33	3,11	3,47	3,48	2,16
Total	93,10	88,98-99,13	94,31	95,60	95,46	98,47
Si	4,19	3,91-4,51				
Al	0,03	0,00-0,09				
Fe ²⁺	0,05	0,02-0,10				
Na	1,95	1,75-2,20				
K	0,01	0,01-0,02				
Ca	4,57	4,16-5,01				
Mn	0,15	0,08-0,21				
Mg	0,00	0,00-0,04				
Ti	0,93	0,82-1,03				
Zr	0,27	0,20-0,38				
La	0,07	0,05-0,13				
Ce	0,11	0,00-0,13				
Nb	0,09	0,06-0,16				
Nd	0,05	0,02-0,07				
Sm	0,00	0,00-0,01				
Y						
Sr						
Cl	0,01	0,00-0,02				
F	4,04	4,01-4,12				

Tabela MC5: Composição química pontual média (M) de dez cristais de hainita do tinguaito de morro do Cristo (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 18 (O, F).
(a) composição química da giannetita segundo Soubières *et al.* (1991)
(b) composição química da hainita segundo Atencio *et al.* (1999)

Finalmente, observamos a presença de minerais poeiquilíticos cuja composição química (obtida ao MEV/EDS) é análoga a da hainita, exceto pelo fato do Zr ser substituído por Nb (foto MC7). Mesmo se os

cristais de haínita analisados a microsonda eletrônica são isentos de Nb, estas observações sugerem que pode existir uma solução sólida entre um polo Nb e um polo Zr na haínita .

Foto MC7: Cristal de haínita (p2) do tinguaíto do morro do Cristo apresentando um enclave no qual Zr é substituído por Nb (p3). A matriz cinza corresponde a cristais de ortoclásio e nefelina. Foto MEV (elétrons retroespalhados).

2-1-b-2 Minerais acessórios

Além das quatro fases minerais principais, as observações ao microscópio ótico e ao MEV, sobre lâminas delgadas, permitiram revelar a presença de um cortejo de minerais acessórios: fenocristais losangulares de titanita, apatita cerífera, pirita, aenigmatita e outras fases não identificadas.

As análises por microsonda eletrônica (tabelas MC6 e MC7) da titanita $\text{CaTi}[\text{SiO}_4](\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ (foto MC8) e da apatita $\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3\text{F}$ (foto MC9) mostraram que estes minerais contêm teores não negligenciáveis em La e Ce, sobretudo a apatita (2% La_2O_3 e 3% de Ce_2O_3) e possuem teores em Zr de 0,58% e 0,64% ZrO_2 respectivamente, teores estes significantes em número de cations por malha elementar (0,3% átomo por malha). Esta última, conhecida por ser enriquecida em terras raras leves (Henderson 1980, Larsen 1979, Gromet and Silver 1983) encontra-se nos sienitos precoces, enquanto é ausente nos termos mais fracionados (Jones and Larsen 1985). A titanita pode também ser enriquecida em terras raras leves (Exley 1980, Fleischer 1978, Henderson 1980, Gromet and Silver 1983). A presença de Zr na titanita já foi observada por vários autores (Wooley *et al.* 1992, Sahama 1946, Clark 1974). Wooley *et al.* (1992) encontraram cristais

particularmente ricos, com até 2,67% Zr em nefelina sienitos do complexo de Ilomba, constituído de pertita, nefelina e aegirina e três fases acessórias, titanita, zircão e eudialita.

Foto MC8: Cristal de titanita do tinguaito do morro do Cristo, visto sob luz natural.

No	69	a	b
SiO ₂	28,84	29,04	28,77
Al ₂ O ₃	0,98	0,37	0,22
FeO	1,15	2,86	2,60
Na ₂ O	0,00	0,71	0,89
K ₂ O	0,00	na	na
CaO	26,58	26,15	26,79
MnO	0,03	0,11	0,14
MgO	0,00	na	na
TiO ₂	36,67	29,51	32,17
ZrO ₂	0,58	1,42	1,58
La ₂ O ₃	0,23	na	na
Ce ₂ O ₃	0,85	na	na
Nb ₂ O ₅	na	7,84	5,88
Ta ₂ O ₃	na	1,15	0,24
SrO	na	0,13	0,14
F	na	0,40	0,25
Total	95,93	99,69	99,67

No	69
Si	0,99
Al	0,04
Fe ²⁺	0,03
Na	0,00
K	0,00
Ca	0,98
Mn	0,00
Mg	0,00
Ti	0,95
Zr	0,01
La	0,00
Ce	0,01

Tabela MC6: Composição química pontual de um cristal de titanita do tinguaito de morro do Cristo (ponto 69) (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 5 oxigênios.
(a) e (b): composição química de dois cristais de titanita segundo Wooley *et al.* (1992)
na: não analisado

Foto MC9: Cristal de apatita cerífera (partícula branca retangular) do tinguaíto do morro do Cristo observada ao MEV.

No	58	66
SiO ₂	3,13	1,82
Al ₂ O ₃	0,00	0,00
FeO	0,00	0,13
Na ₂ O	0,25	0,14
K ₂ O	0,08	0,00
CaO	46,21	48,99
MnO	0,08	0,18
MgO	0,00	0,00
TiO ₂	0,00	0,00
ZrO ₂	0,19	0,64
La ₂ O ₃	2,03	1,31
Ce ₂ O ₃	3,74	2,05
Total	55,73	55,27

Tabela MC7: Composição química pontual de dois cristais de apatita do tinguaíto de morro do Cristo (microsonda eletrônica).

A aenigmatita $\text{Na}_2\text{Fe}^{2+}_5\text{TiSi}_6\text{O}_{20}$ apresenta-se sob a forma de cristais opacos (fotos MC5 e MC6). Este mineral é comum nas rochas alcalinas ricas em Na (Deer *et al.* 1978) e apresenta a seguinte composição química (tabela MC8).

No	55	56	77	A
Na ₂ O	7,31	7,30	7,01	7,41
MgO	0,71	0,72	0,57	0,00
Al ₂ O ₃	0,58	0,70	1,18	0,07
SiO ₂	40,68	40,53	39,53	41,78
Cl	0,00	0,00	0,00	
K ₂ O	0,09	0,10	0,06	0,00
CaO	0,18	0,27	0,16	0,00
TiO ₂	9,12	8,43	9,23	9,04
MnO	6,13	6,23	5,64	2,51
FeO	33,47	32,58	34,97	37,87
Fe ₂ O ₃				1,16
ZrO ₂	0,00	0,00	0,00	
La ₂ O ₃	0,00	0,01	0,14	
Ce ₂ O ₃	0,15	0,02	0,00	
NiO				
Total	98,47	96,88	98,55	99,84
No	55	56	77	
Si	5,96	6,00	5,81	
Al	0,10	0,12	0,20	
Fe	4,10	4,03	4,30	
Na	2,07	2,10	2,00	
K	0,02	0,02	0,01	
Ca	0,03	0,04	0,03	
Mn	0,76	0,78	0,70	
Mg	0,15	0,16	0,12	
Ti	1,01	0,94	1,02	
Zr	0,00	0,00	0,00	

Tabela MC8: Composição química pontual de cristais de aenigmatita do tinguaíto de morro do Cristo (pontos 55, 56 e 57) (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 20 oxigênios. (A): aenigmatita de um foiaito com sodalita de Illimaussaq, Groenlândia (Larsen 1976).

A análise ao MEV permitiu ainda a identificação de minerais poequiríticos constituídos de Ti-Fe-Mn (foto MC10).

Foto MC10: Cristal poequirítico de óxido de Ti-Fe-Mn (partícula branca) do tinguaíto do morro do Cristo observado ao MEV. A matriz cinza é constituída de ortoclásio e nefelina.

A composição química obtida por MEV/EDS não permitiu identificar o tipo de mineral, mas provavelmente trata-se de um termo intermediário entre a pirofanita e a ilmenita. Outro mineral de difícil identificação é constituído por Si e Pb (foto MC11). Apenas dois minerais contendo Si e Pb são conhecidos na literatura e ambos provenientes da mina de Tsumed em Namibia: a plumbotsumita $Pb_5(OH)_{10}Si_4O_8$ (Keller and Dunn 1982) e a alamosita $PbSiO_3$ (Medenbach and Schmetzer 1975). Na ausência de dados de difração de raios X ou de análises químicas quantitativas mais acuradas é difícil identificar este mineral.

Foto MC11: Cristal Pb-Si (p) do tinguaito do morro do Cristo observado ao MEV.

As observações de lâminas delgadas do tinguaito do morro do Cristo ao MEV permitiram evidenciar a presença, em pequenas quantidades (inferior ao %), de carbonatos (foto MC12) e de óxidos de Sr, podendo ser ricos em La, Ce e Nd (foto MC13). Os teores elevados em S e Sr sugerem também a presença de celestita $SrSO_4$.

Foto MC12: Cristal poequilítico de carbonato (partícula branca p, calcita?) do tinguaito do morro do Cristo observado ao MEV.

Foto MC13: Cristais de óxidos de Sr enriquecidos em La, Ce e Nd (partículas brancas) do tinguaito do morro do Cristo observados ao MEV.

Finalmente, as análises mostraram a existência de partículas Mo-Fe (foto MC14). Trata-se verdadeiramente de um óxido de Mo e Fe. Atualmente, somente a kamiokita $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ da mina de Kamioka (Ag-Zn) no Japão corresponde a esta composição (Sasaki *et al.* 1988). Em ausência de análises químicas quantitativas é difícil identificar este mineral como sendo uma kamiokita. Esta fase foi encontrada no córtex de alteração do tinguaito, como testemunha a presença de gibbsita ao seu redor na foto MC14. Porém, acredita-se que constitui um mineral magmático que destacou-se ao MEV somente quando localizado no meio de fases de “leve peso químico”.

Foto MC14: Partículas Mo-Fe (p) do tinguaito do morro do Cristo observadas ao MEV. As fases cinza claro correspondem a relíquias de cristais de ortoclásio e nefelina, as fases cinza escuro são cristais de gibbsita.

2-1-b-3 Conclusão e sequência de cristalização

A mineralogia do tinguaito estudado é dominada por quatro componentes maiores (ortoclásio, nefelina, aegirina e hainita). A aegirina é, provavelmente, o primeiro mineral a ser formado, apresentando uma cinética de cristalização lenta e que dá origem a grandes prismas. Em seguida, ortoclásio e nefelina cristalizam-se rapidamente e formam um mosaico de finos cristais que podem ser envolvidos pelos prismas maiores de hainita, que se cristaliza por último. Além destas fases maiores, existe um cortejo de minerais identificados ou não (titanita, apatita, pirita, aenigmatita, óxidos de Ti-Fe-Mn, carbonatos, óxidos e fosfatos de Sr, Pb-Si, óxido Mo-Fe) que testemunha a complexidade da mineralogia desta rocha.

O estoque inicial de zircônio do tinguaito de morro do Cristo avaliado em 900 ppm distribui-se entre quatro portadores primários. A hainita é o principal vetor, quer pela sua abundância, quer pelo seu teor elevado em Zr (6% de ZrO_2 em média). Apesar da riqueza em Zr da aegirina não ser comparável à da hainita (até 0,3% ZrO_2), sua abundância não é negligenciável. Fora esses dois vetores, a apatita e titanita participam também do estoque de Zr do tinguaito de morro do Cristo, se bem que em um nível bem mais modesto.

Ao final deste estudo, vê-se nitidamente que o Zr distribui-se através de uma grande gama de minerais, em proporções variáveis e muitas vezes importantes. Deve-se, porém, notar que o teor em Zr da amostra MC2a roc é apenas indicativo do teor em Zr da rocha, por causa da distribuição aleatória dos zirconossilicatos (hainita, ...). Entretanto, esta rocha apresenta um caráter excepcional por sua riqueza em Zr principalmente expressa numa fase maior, a hainita, mineral conhecido somente no Brasil e na República Checa.

Deve ser assinalado que esta rocha não contém zircão. Este mineral não foi encontrado nas observações microscópicas, nem nas análises por difração dos raios X sobre amostras globais do tinguaito, e nem no resíduo desta rocha após ataque químico.

2-2 Os horizontes de alteração

O estudo petrográfico da rocha mãe do perfil do morro do Cristo mostrou que o tinguaito, rico em nefelina, não foi afetado pelo processo de alteração hidrotermal. Estas rochas, juntamente com os fonólitos, constituem os tipos litológicos mais importantes na gênese dos depósitos de bauxita. Sua composição química e mineralógica, assim como sua estrutura, favorecem a bauxitização, de maneira mais eficiente que a sua própria extensão geográfica. Os tinguaitos, além disso afloram no relevo montanhoso do dique periférico, onde as condições de drenagem são excelentes. Este tinguaito possui uma rede de numerosas fraturas que constitui uma via privilegiada para circulação dos fluidos de alteração supérgenos (águas meteóricas). Sua textura microgranulada e maciça facilita a eficiência destas transformações, assim como sua composição mineralógica, rica em minerais facilmente alteráveis, como por exemplo a nefelina, permite o aumento rápido

da porosidade e da permeabilidade da rocha. O resultado é a formação de uma alterita ocre, espessa de aproximadamente 8 metros, em **contato direto com o tinguaito**. Apenas um córtex de 2-4 mm de espessura (foto MC15) separa a rocha da bauxita *sensus stricto*, o qual é constituído de minerais primários em via de alteração e minerais neoformados.

Este perfil formou-se nitidamente por bauxitização direta, como no caso de numerosas outras bauxitas derivadas da alteração de sienitos, como por exemplo na Guiné (Bonifas 1959), no Cameroun (Bilong 1988) e em Arkansas (Gordon *et al.* 1958).

Foto MC15: Tinguaito do morro do Cristo e seu córtex de alteração.

Foram amostrados a rocha mãe sã e seu córtex de alteração, na base do perfil, assim como uma série de amostras representando os diferentes fácies macroscópicas (textura, estrutura e cor) identificados. A figura MC2 apresenta este perfil e a localização das diferentes amostras coletadas.

Amostragem da base ao topo :

MC 2a : Rocha mãe associada a seu córtex de alteração coletada na base do perfil.

MC 2a roc: rocha mãe

MC 2aalt : córtex de alteração.

MC 2b : Fácies comum da alterita, ocre, poroso.

MC 2c : Fratura zonada a 1,30 m da base do perfil. É constituída por uma crosta dura e uma camada porosa, e é envolvida na alterita MC2b.

MC 2d : Megafratura atravessando obliquamente o perfil MC, preenchida por um material vermelho escuro, contendo um filão, fino, esverdeado, de cerianita. Situa-se a 1,80 m da base do perfil.

MC 2e : Alterita porosa, com pequenos nódulos de aproximadamente 5 mm de diâmetro. Localiza-se a 6 m da base do perfil.

MC 2f : Horizonte nodular do topo do perfil, de evolução pedológica: presença de nódulos duros de alterita MC2b em uma matriz vermelha, infiltrada por raízes vegetais. Localizada a 7,50 m da base do perfil.

Figura MC2: Perfil do morro do Cristo e localização das diferentes amostras

2-2-a Estudo petrográfico da alterita

A estrutura da alterita do morro do Cristo é caracterizada por relíquias da estrutura magmática da rocha original, não compactada. Certos traços da estrutura são contínuos e vão da rocha sã até a alterita (foto MC16). Esta observação certifica a filiação direta bauxita/tinguaíto .

Foto MC16: Vista em lâmina delgada da transição tinguaíto sã/bauxita (microscópio ótico em luz natural a esquerda) e esquema (a direita) assinalando a continuidade estrutural entre estes dois domínios (traços descontinuo vermelho).

A amostra MC2a alt (córtex de alteração) corresponde a um fácies transitório entre a rocha fresca e a alterita. É essencialmente composto de gibbsita (90% do volume) e óxi-hidróxidos de Fe (10% do volume) além de traços de ortoclásio e de minerais máficos em via de alteração. A nefelina foi totalmente solubilizada. A amostra MC2b representa a alterita *sensus stricto* , de cor bege-ocre. Constitui o essencial da bauxita coerente da base do perfil. Compõe-se de gibbsita, goethita e óxi-hidróxidos de Fe e Ti mal cristalizados. A amostra MC2c corresponde a esta mesma alterita, coletada numa antiga fratura da rocha. Os dois horizontes superiores, representados pelas amostras MC2e e MC2f, constituem fácies não coerentes do perfil laterítico. A amostra MC2e apresenta uma estrutura distinta da bauxita subjacente, e portanto distinta da rocha mãe. Corresponde a um horizonte de estrutura grumosa constituído de pequenos agregados de alguns milímetros de diâmetro (figura MC2). O horizonte superior MC2f é nodular, com matriz vermelha, cuja textura e cor distinguem-no do resto do material laterítico subjacente. Constitui o produto da evolução pedológica. A amostra MC2d constitui uma descontinuidade no seio do perfil laterítico do morro do Cristo. Corresponde a uma megafratura preenchida por um material vermelho (foto MC17), composto de argila, gibbsita e óxi-hidróxidos de ferro, em discordância com o resto da alterita. Ele contém fantasmas de cristais de grande tamanho, que assinalam ser este material derivado da alteração de uma rocha diferente do tinguaíto coletado na base do perfil.

MC2b

MC2d

Foto MC17: Diferença de estrutura entre a alterita comum do perfil do morro do Cristo (amostra MC2b) e a megafatura atravessando-o (amostra MC2d).

2-2-a-1 Evolução da composição química

As análises químicas de cada um das amostras coletadas no perfil bauxítico do morro do Cristo mostram globalmente uma variação dos teores em Si, Al, Fe, V, P, Ga, Th, Ce, Nd, Ti e Zr (tabela MC9).

No córtex de alteração MC2aalt, as concentrações em Si e K salientam a presença de relíquias de feldspato, que desaparecem nos horizontes superiores. A gibbsita é o principal constituinte mineral da bauxita, retendo a maior parte do Al contido na rocha mãe. Entre os demais elementos maiores dos minerais magmáticos, Fe e Ti são relativamente imóveis e encontram-se concentrados na bauxita. Si e elementos alcalinos (Na, K, Ca e Mg) foram lixiviados, exceto nos materiais MC2d e MC2aalt. Nota-se um nítido enriquecimento em Nd e Ce no material alterado. A maioria das terras raras são lixiviadas dos horizontes lateríticos (Balashov *et al.* 1964, Alderton *et al.* 1980, Formoso *et al.* 1989, Boulangé et Colin 1994); o Ce é, geralmente uma exceção, podendo seu enriquecimento, durante os processos de bauxitização (Braun *et al.* 1990, Braun *et al.* 1993, Boulangé et Colin 1994, Dani 1998) ser explicado por sua química de redução/oxidação (Boulangé and Colin 1994, Braun *et al.* 1990): durante os processos de alteração meteórica o íon Ce^{3+} , liberado após a dissolução de seus portadores primários, oxida-se em íon Ce^{4+} para formar o composto CeO_2 de baixa solubilidade em meio supérgeno (este composto foi identificado em Poços de Caldas - Frondel and Marvin 1959, Valetton *et al.* 1997). A concentração em Ce pode ser também explicada pela sua imobilização na neoformação de fosfatos aluminosos de La e Ce, como a florencita e o rhabdofano (Braun *et al.* 1990 & 1993, Braun 1991, Boulangé et Colin 1994, Valetton *et al.* 1997), ou ainda pela resistência de certos minerais primários portadores desse elemento (Boulangé et Colin 1994). O caráter residual do P pode traduzir a persistência da fase principal (apatita) em meio supérgeno, ou sua transformação em fosfatos de terras raras (florencita e rhabdofano) (Braun *et al.* 1990, Valetton *et al.* 1997), ou ainda a neoformação de uma

Segunda geração de apatita, ou a coprecipitação de P com os óxi-hidróxidos de ferro (Dani 1998) sobre um modelo semelhante ao apresentado por Berner (1973) e Salomons and Foerstner (1984).

O material MC2d possui um teor elevado em sílica (24% SiO₂) em associação com 2% K₂O inseridos na rede cristalina dos minerais argilosos, assim como um forte enriquecimento em Ce e Nd. A química e a estrutura deste material sugerem que ele deriva da alteração de um outro tipo de rocha que não o tinguaíto da base do perfil. Trataremos então este horizonte separadamente, e não o incluiremos na evolução supérgena do tinguaíto .

	MC2aroc	MC2a alt	MC2b	MC2c	MC2d	MC2e	MC2f
SiO ₂	54,26	17,87	0,49	0,06	24,11	1,27	2,13
Al ₂ O ₃	12,82	47,83	68,29	67,47	44,41	54,62	68,56
Fe ₂ O ₃	13,87	10,21	17,05	14,85	9,69	19,15	10,18
MnO	0,21	0,14	0,04	0,08	0,28	0,65	0,04
MgO	0,07	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
CaO	1,26	0,17	0,08	0,08	0,05	0,11	0,11
Na ₂ O	5,15	0,45	<dl	0,02	0,14	0,07	0,04
K ₂ O	7,27	3,62	<dl	<dl	2,07	0,02	0,05
TiO ₂	0,57	1,58	2,80	2,50	1,67	2,11	1,66
P ₂ O ₅	0,06	0,16	0,27	0,22	0,13	0,17	0,17
ΣOx	96,17	82,63	89,50	85,74	85,16	78,98	83,22
As	<dl	13	14	15	23	35	12
Ba	55	95	80	81	23	82	57
Co	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Cr	<dl	18	43	26	<dl	10	25
Cs	13	<dl	<dl	<dl	638	33	10
Cu	12	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
F	1046	1548	2019	1954	2082	1100	903
Nb	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Ni	1	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Pb	39	87	97	93	424	468	48
Rb	256	125	<dl	<dl	70	<dl	2
S	1246	1463	301	596	1105	1001	660
Sn	<dl	<dl	<dl	<dl	8	<dl	<dl
Sr	1665	705	16	20	99	29	18
V	56	155	277	233	198	238	149
Y	91	19	10	8	141	17	13
Zn	184	60	18	14	87	11	14
Zr	904	1220	1709	1432	1764	2854	1034
La	154	37	10	14	<dl	45	17
Ga	95	202	274	224	196	360	205
W	3	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Hf	5	5	8	5	10	31	<dl
Th	56	101	163	132	145	284	105
Nd	58	89	101	131	3547	331	81
Ce	168	291	326	440	13417	1193	255

Tabela MC9: Composição química global de cada um das amostras do perfil do morro do Cristo (ICP-AES); em peso% de óxidos e ppm de elementos químicos; na = não analisado.

A partir dos dados químicos da tabela MC9 foi construído o diagrama ternário de determinação do tipo de alterita (figura MC3), segundo o método proposto por Valetton *et al.* (1997).

Figura MC3: Diagrama ternário de determinação do tipo de alterita construído a partir das análises químicas dos diferentes materiais do perfil do morro do Cristo (tabela MC9). O losango verde representa a amostra do tinguaito (MC2aroc), as cruzes correspondem às diferentes amostras de alterita. A amostra MC2aalt tem uma posição intermediária entre o tinguaito e o resto da alterita, a mostra MC2d é fora do campo das outras amostras. A seta materializa o caminho da evolução clássica de um processo de bauxitização.

O perfil laterítico do morro do Cristo é nitidamente uma bauxita, estando todas as amostras agrupadas ao redor do polo Al_2O_3 do diagrama ternário, exceto as amostras MC2aalt e MC2d. Considera-se, de uma maneira geral, que quase 35% do volume da bauxita é composta de gibbsita, 5% de goethita e 60% de poros. A amostra MC2aalt (córTEX de alteração do tinguaito) tem uma posição intermediária entre o tinguaito

e a bauxita, testemunhando a perda progressiva de Si e a acumulação relativa de Al e Fe, e mostrando que a alteração neste nível, ainda, não atingiu a todos os minerais primários (ortoclásio e minerais máficos).

A construção do diagrama de igual concentração em óxidos, comparando a química da rocha fresca com a dos diferentes produtos de lateritização (método de Grant (1986)), permite visualizar a evolução química durante os processos de alteração supérgena e identificar os elementos mobilizados e os elementos concentrados. Apresentamos na figura MC4 o diagrama construído para a amostra MC2b, representativa do que acontece no perfil inteiro (exceto no material MC2d).

Figura MC4: Diagrama de igual concentração em elementos maiores e traços comparando a química da rocha fresca (MC2ar) com seu produto de lateritização (MC2b) (método de Grant (1986)). A linha contínua corresponde à linha de igual massa, os eixos medem a concentração dos diferentes elementos em peso% de óxidos, os números na frente de certos elementos são fatores de multiplicação. Os elementos presentes acima da linha acumulam-se enquanto que os localizados em baixo são mais ou menos lixiviados segundo a sua distância da linha.

O diagrama de igual concentração representativo dos processos de transformação do tinguaíto em bauxita (figura MC4) mostra a acumulação de Fe, Al, V, Ti e Th e a lixiviação total da sílica, características essenciais dos processos de alteração laterítica que dá origem à formação das bauxitas (alitização).

Além disso, todas as amostras do perfil de morro do Cristo mostram um enriquecimento notável em Zr, com teores oscilando entre 1030 e 2850 ppm Zr (contra 900 ppm de Zr no tinguaito). Esta acumulação aparente do Zr, durante a os processos de lateritização, está de acordo com numerosas observações feitas anteriormente por diferentes autores (Goldschmidt 1937, Goldschmidt 1954, Gordon and Murata 1952, Degenhardt 1975, Adams and Richardson 1960, Zeistink 1971, Benclavskii 1963, Erlank *et al.* 1978). De uma maneira geral, Ba, Ga, Nd e Ce, também, se acumulam durante os processos de lateritização, devendo ser assinalado, em particular, o Ga, cujo teor é multiplicado por um fator de 2 a 4. Finalmente, nota-se um enriquecimento em F nos níveis alterados, cujos teores mais elevados devem facilitar a mobilização do Zr, por complexação. O F foi encontrado, numa fase mineral primária, a haínita.

2-2-a-2 Composição mineralógica

A mineralogia da alterita sobrejacente ao tinguaito, é totalmente isenta de minerais primários e seus constituintes correspondem aos produtos de transformação da paragênese magmática. Somente o córtex de alteração do tinguaito contém ainda relíquias de ortoclásio, aegirina, ilmenita, apatita e do mineral de Mo-Fe, não identificado.

Nenhuma fase mineralógica portadora de Zr foi identificada por DRX, apesar de sua concentração ser elevada na alterita.

O ortoclásio e a nefelina são principalmente substituídos pela gibbsita, os minerais máficos (aegirina, haínita e outros acessórios) transformam-se em goethita altamente aluminosa, anatásio e plasmas Al-Si-Fe-Ti (Mn). Esta paragênese mineral reflete as condições oxidantes reinantes na formação da bauxita do morro do Cristo.

No que concerne ao material MC2d, além da paragênese secundária da bauxita (gibbsita e goethita), foi encontrada uma quantidade notável de minerais argilosos do grupo da caolinita e da illita. Este material é atravessado por um pequeno filão de cerianita (CeO₂) esverdeado (foto MC18).

Foto MC18: Lâmina delgada do material MC2d; onde fantasmas de minerais primários são assinaladas.

2-2-b Localização do Zr na bauxita

Como foi visto, a alteração supérgena do tinguaito conduz à formação rápida de uma bauxita, em contato direto com a rocha mãe. A observação das transformações dos minerais primários, em particular dos portadores de Zr, é delicada por causa da velocidade de atuação dos processos de transformação e do tamanho reduzido das fases neoformadas. No caso do zirconossilicato, o aspecto poequilitico de seus cristais dificulta, ainda mais, a identificação de seus produtos de alteração.

Apesar da acumulação aparente de Zr no perfil MC, as observações ao microscópio ótico e as análises por DRX da alterita mostram, de um lado, o desaparecimento total de todas as fases zirconíferas primárias e por outro lado, a não formação de novas fases evidentes portadoras de Zr. Isto leva a supor que o Zr localiza-se no seio de fases microscópicas, ou seja incorpora-se na rede cristalina de minerais neoformados ou nos plasmas mal cristalizados. É, portanto, na identificação dessas fases portadoras de Zr que serão concentrados nossos estudos. Com este propósito, a localização do Zr foi investigada nas diferentes amostras do perfil, graças a observação de lâminas delgadas ao MEV, utilizando a técnica de elétrons retroespalhados (contraste químico). Sempre que possível, estas observações foram completadas com análises químicas pontuais realizadas em microsonda eletrônica.

2-2-b-1 Córtex de alteração do tinguaíto (amostra MC2aalt)

O córtex de alteração do tinguaíto constitui uma zona de transição entre a rocha mãe e a bauxita e possui um teor médio em Zr de 1220 ppm, ligeiramente superior ao teor da rocha mãe (900 ppm).

O Zr, neste estágio, localiza-se dentro de diferentes produtos: em cristais essencialmente compostos de Ti-Zr, ou em associação com Nb, em fases compostas de Ti e pequenas quantidades de Fe, e as vezes de Mn, Ce e La, ou mesmo traços de K, Ca e Cl (figuras MC5 e MC6).

Figura MC5: Zonas zirconíferas (fases claras p e p1) encontradas no córtex de alteração do tinguaíto do morro do Cristo, (imagens MEV e espectros EDS). As fases cinza escuro são constituídas de Al, e as fases cinza claras correspondem a relíquias de feldspato e piroxênios do tinguaíto .

Figura MC6: Fases zirconíferas encontradas no córtex de alteração do tinguaito do morro do Cristo (imagens MEV e espectros EDS).

A análise em cartografia elemental ao MEV destas fases mostra uma forte afinidade entre Zr e Ti (figura MC7).

Figura MC7: Cartografia elemental de uma fase zirconífera encontrada no córtex de alteração do tinguaito do morro do Cristo (imagens MEV e espectros EDS).

Estas fases tem um aspecto muito fragmentado, parecido com a forma dos minerais primários (figura MC8). Estas observações mostram que existe uma filiação genética entre estas duas gerações minerais, sendo a segunda (figuras MC5 e MC6) derivada da transformação da primeira (figura MC8).

Figura MC8: Cristal poequirítico de haínita (fases clara m) observado no tinguaíto do morro do Cristo (imagens MEV e espectros EDS).

Conclusão:

A alteração da haínita corresponde a uma dissolução incongruente: ocorre liberação de todos os elementos alcalinos e da sílica enquanto que Ti e Zr concentram-se na fase residual.

2-2-b-2 Bauxita (amostras MC2b, MC2c e MC2e)

Esta bauxita é composta de goethita dispersa em uma matriz gibbsítica. Os produtos goethíticos de forma prismática e cor marrom no córtex (figura MC9), tornam-se globulares e de cor laranja translúcida (figura MC10). Estes nódulos são essencialmente compostos de ferro e traços de Ti, Mn, Mo, Pb, Th F. Observa-se também a presença de plasmas de Ti-Fe (Mn) e de numerosos poros de forma irregular podendo atingir um diâmetro de até 1 mm.

2-2-b-2-α MC2b

A amostra MC2b, representando o fácies comum da bauxita do morro do Cristo, possui um teor médio em Zr de 1709 ppm. O Zr encontra-se disperso nas zonas de acumulação de Fe e Ti.

Em um primeiro tempo, a morfologia destas fases indica que elas correspondem a pseudomorfoses dos minerais prismáticos do tinguaito (aegirina ou hainita) (figura MC9).

Figura MC9: Imagem MEV e espectro EDS de uma partícula goethítica da bauxita contendo pequenas quantidades de Zr (p).

Em seguida, estas fases ferríferas formam grânulos translúcidos de cor laranja. As vezes, estes grânulos apresentam uma zonação concêntrica: a película externa tem uma cor viva vermelho-alaranjado, a camada interna é laranja e o núcleo é, geralmente, vazio ou constituído de gibbsita. Estes grânulos, de 10 a 30 microns de diâmetro (figura MC10), constituem produtos plásmicos de preenchimento de antigos poros.

Figura MC10: Grânulos ferríferos do material MC2b contendo Zr (imagens MEV e espectro EDS).

Os grânulos laranjas da bauxita MC2b constituem um material fortemente hidratado (20-40% H₂O) de composição química variável, essencialmente composta de Fe (34-68% Fe₂O₃), Al, Ti e Si, contendo sempre traços de Zr (0,54-1,23% ZrO₂), Th e as vezes Zn (tabela MC10).

No	1	2	4	5	6	92	93	94
F	0,05	0,13	0,15	0,61	0,13	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	0,05	0,00	0,06
Na₂O	0,03	0,28	0,31	0,00	0,00	0,08	0,00	0,10
Al₂O₃	6,32	11,60	14,46	35,19	15,10	16,90	16,79	16,99
SiO₂	3,39	1,27	2,06	1,49	1,41	1,15	1,22	1,14
Cl	0,00	0,02	0,07	0,10	0,13	0,00	0,01	0,02
CaO	0,04	0,00	0,03	0,00	0,03	0,01	0,02	0,05
K₂O	-	-	-	-	-	0,02	0,00	0,00
TiO₂	0,21	3,83	3,59	3,49	5,72	3,60	3,81	3,58
MnO	0,23	0,10	0,11	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00
Fe₂O₃	68,53	42,75	56,44	33,80	59,50	53,17	52,57	52,56
ZnO	3,07	0,00	0,00	0,01	0,07	-	-	-
Y₂O₃	0,00	0,03	0,03	0,00	0,00	-	-	-
ZrO₂	0,81	0,75	0,72	0,92	1,23	0,54	0,60	0,65
Nb₂O₅	0,00	0,30	0,03	0,00	0,40	-	-	-
La₂O₃	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00
Ce₂O₃	0,00	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,18
HfO₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-	-	-
PbO	0,00	0,00	0,03	0,00	0,00	-	-	-
ThO₂	0,20	0,03	0,00	0,00	0,00	-	-	-
Total	82,88	61,09	78,03	75,70	83,72	75,53	75,13	75,34

Tabela MC10: Composição química pontual de alguns grânulos laranjas da bauxita MC2b (microsonda eletrônica).

A composição química destes produtos é do tipo goethita aluminosa. A figura MC11 mostra bem a correlação negativa entre Fe e Al, ilustrando assim o fenômeno de substituição Fe-Al característico das goethitas nos meios fortemente aluminosos (Schulze and Schwertmann 1984, Morin 1994).

Figura MC11: % Fe_2O_3 - Al_2O_3 nos grânulos laranjas da bauxita MC2b construído a partir das análises químicas obtidas a microsonda eletrônica.

Zr encontra-se disperso neste plasma goethítico. A figura MC12 mostra, globalmente, que o teor em Zr tende a aumentar juntamente com o teor em Fe e em Ti (figura MC13), o que pode ser facilmente entendido, tendo em vista o fato de serem as características cristaloquímicas destes dois elementos muito semelhante.

Figura MC12: % ZrO_2 - Fe_2O_3 nos grânulos laranjas da bauxita MC2b.

Figura MC13: %ZrO₂- TiO₂ nos grânulos laranjas da bauxita MC2b.

Nota-se finalmente, a ausência de Hf e a presença de Nb e Ce (pontos de análise 2, 6, 94 na tabela MC11) nas fases zirconíferas. Estes dois elementos são conhecidos por serem retidos nos plasmas Fe-Ti (Valeton *et al.* 1997).

As análises por cartografia elemental destes grânulos mostram que Zr localiza-se, unicamente, nas zonas de acumulações em Fe e Ti, enquanto que o Al fica na periferia (figuras MC14, MC15 e MC16). Porém, não existe heterogeneidades na repartição destes três elementos, o que talvez indica que eles pertencem a uma mesma fase.

Figura MC14: Imagens MEV dos grânulos laranjas zirconíferos da bauxita MC2b (em cima a esquerda), imagens de cartografia MEV em Al, K, Ca, Si, Zr, Ti e Fe.

Figura MC15: Cartografia em Al, Si, Ti, Zr, Fe e Zn efetuada ao MEV nos grânulos laranjas zirconíferos da bauxita MC2b.

Figura MC16: Cartografia em Al, Ti, Zr e Fe dos grânulos laranjas zirconíferos da bauxita MC2b efetuada ao MEV.

Estas observações não permitem saber sob que forma encontra-se o Zr no interior destes plasmas goethíticos: no seio da rede cristalina das goethitas (Soubiès *et al.* 1991), adsorvidos na superfície dos cristais de goethita (Degenhardt 1975, Benlavskii 1963 e Zakrutin and Shvetsiva 1974, Soubiès *et al.* 1991, Melfi *et al.* 1996, Montes-Lauar *et al.* 1997), ou ainda sob forma de baddeleita na superfície dos cristais de goethita (Duvallet *et al.* 1999). Seria necessário, portanto analisar estas amostras por espectroscopia de absorção X ou por microdifração dos RX.

A bauxita MC2b contém, além disso, outras fases feríferas e titaníferas, ricas em Mn, que são totalmente desprovidas de Zr.

Ao final do estudo do material MC2b (representativo do fácies comum da bauxita do morro do Cristo), Zr mostra uma nítida afinidade com as zonas de acumulações em Fe e Ti, localizando-se no seio de um plasma de natureza goethítica rico em Ti. Estas zonas correspondem ao produto de evolução das fases Zr-Ti geradas pela dissolução incongruente da hainita, com um aporte ulterior de Fe e Zr vindo da alteração posterior da aegirina. Porém, o Zr nunca se encontra associado ao Mn e ao Al. A expressão mineral do Zr é ainda desconhecida.

2-2-b-2-βMC2e

A alterita do horizonte MC2e, de cor ocre, é constituída por estruturas esféricas muito porosas, com limites irregulares (figura MC17), e apresentando diâmetros da ordem de 7-8 mm. Trata-se de pequenos nódulos dispersos numa matriz pouco compacta.

Figura MC17: Vista em lâmina delgada (foto a direita) da estrutura do material MC2e (foto macroscópica a esquerda).

O teor médio em Zr, de 2854 ppm, é o mais elevado do perfil do morro do Cristo, sendo mais de três vezes superior ao teor em Zr da rocha mãe (900 ppm).

A matriz é caracterizada por uma textura de granulometria muito fina e porosa. Reconhece-se algumas pseudomorfoses de minerais prismáticos, marrões, essencialmente compostos de óxidos de Fe ou de Ti, com traços de Fe (Si e Al são provavelmente oriundos dos preenchimentos ulteriores pela matriz essencialmente gibbsítica). Estas duas fases contém pequenas quantidades de Zr, Nb e traços de Pb (figura MC18).

Figura MC18: Bastão (p1) e pseudomorfoses de um cristal prismático (p2) provenientes do material MC2e observados em modo elétrons retroespalhados ao MEV.

Zr encontra-se, igualmente, como traços nas fases ferríferas de forma fibrosa (figura MC19) ou difusa (figura MC20).

Figura MC19: Partícula zirconífera (p) encontrada no material MC2e (imagem MEV com elétrons retroespalhados).

A figura MC20 apresenta a análise por cartografia elemental de uma destas partículas e revela que o Zr encontra-se localizado ao nível das zonas de concentração em Fe, Ti e Pb.

Figura MC20: Partícula zirconífera (p) encontrada no material MC2e (imagem MEV com elétrons retroespalhados encina a esquerda) e imagens de cartografia em Si, Al, Fe, Ti, Zr e Pb desta mesma partícula.

Como para o resto do material do perfil bauxítico do morro do Cristo, o Zr mostra uma nítida afinidade com o Fe e o Ti.

Amostras totais da bauxita MC2e foram separadas granulométricamente em três frações: argila (<2 µm), silte (entre 2 e 20 µm) e areia (>20 µm). A composição química de cada uma destas frações foi determinada (tabela MC11). A comparação entre as concentrações dos diferentes constituintes nas diferentes frações de uma mesma amostra permite observar suas distribuições no seio de cada uma, e em particular a distribuição do Zr.

Amostra	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	LOI %	Total %
MC2E areia	0,92	57,51	7,33	0,26	-0,01	-0,01	0,02	0,02	0,63	0,13	30,9	97,72
MC2E silte	0,81	54,21	10,97	0,20	-0,01	-0,01	0,02	0,03	0,99	0,22	29,9	97,38
MC2E argila	2,36	43,02	18,14	0,42	1,52	0,02	0,03	0,06	1,57	1,99	27,1	96,25

Amostra	Ba ppm	Sr ppm	Y ppm	Zr ppm	V ppm	Sr ppm	Y ppm	Nb ppm	La ppm	Ce ppm	Hf ppm	Pb ppm	Th ppm	U ppm
MC2E areia	18	14	7	2635	111	14	3,9	400	15,0	515	50	110	78,9	29,9
MC2E silte	16	15	7	4153	152	13	5,0	637	16,1	647	78	139	129	25,0
MC2E argila	25	36	13	334	236	37	11	394	45,1	1340	32	460	179	41,9

Tabela MC11: Composição química das diferentes frações granulométricas compondo o material MC2e.

Estas análises mostram, em primeiro lugar, que o Al distribui-se igualmente nas três classes granulométricas (provavelmente sob forma de gibbsita) e que a Si, presente sempre em pequenas quantidades, concentra-se na fração argila. Zr, Hf e Nb concentram-se nas classes areia e silte, nas quais eles apresentam correlações positivas (figura MC21). Apesar do Fe e do Ti acumular-se, preferencialmente, na fase argilosa, pobre em Zr (figura MC22), estes dois elementos manifestam uma repartição similar à do Zr nas classes grosseiras.

Figura MC21: Zr-Hf e Zr-Nb (em ppm) para o material MC2e nas diferentes classes granulométricas.

Figura MC22: $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\% \text{TiO}_2$, $\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zr(ppm), $\% \text{TiO}_2$ -Zr(ppm) para o material MC2e nas diferentes classes granulométricas.

Estas informações permitem deduzir que o Zr, assim como Hf e Nb, pertencem às fases grosseiras (grão superior a $2\mu\text{m}$), e que a associação Hf e Zr no interior de uma mesma fase é devida à grande afinidade destes elementos (ilustrada pela omnipresença de Hf nos minerais zirconíferos, e a difícil dissociação Zr-Hf

nestes últimos). Apesar de Fe e Ti formarem de maneira preponderante cristaltitos microscópicos (<2µm), existe uma evolução paralela da sua concentração com Hf, Nb e Zr nas frações grosseiras.

2-2-b-2-χ Conclusão

Finalmente, a combinação dos resultados das observações microscópicas e das análises químicas obtidas em diferentes frações granulométrica do material MC2e mostra que Zr localiza-se nos plasmagoeethíticos aluminosos, nos quais ele encontra-se intimamente ligado a Fe, Ti, Hf e Nb. A expressão mineral do Zr ainda permanece desconhecida.

2-2-c Localização do Zr na megafratura atravessando o perfil bauxítico (amostra MC2d)

A alterita MC2d é formada por uma matriz fina, de cor vermelha, com uma alta porcentagem em argila. Encontra-se afetada por numerosas fraturas menores, mais ou menos paralelas entre-si e paralelas às bordas dos fantasmas dos minerais primários (figure MC23), sublinhadas por depósitos de produtos mais escuros. O teor médio em Zr é de 1764 ppm.

O estudo deste material ao MEV revela que o Zr encontra-se concentrado nas fissuras vermelhas (figura MC23) com teores bastante elevados (tabela MC12). Ao microscópio ótico, estas fissuras vermelhas correspondem a um material marrão opaco e homogêneo.

O estudo deste material ao MEV revela que o Zr encontra-se concentrado nas fissuras vermelhas (figura MC23) com teores bastante elevados (tabela MC12). Ao microscópio ótico, estas fissuras vermelhas correspondem a um material marrão opaco e homogêneo.

Figura MC23: Localização do Zr nas fissuras vermelhas do material MC2d (em branco nas imagens em modo elétrons retroespalhados no MEV).

No	10	11	12	13	14	15	16	17	18
F	0,30	0,00	0,00	0,53	0,00	0,00	0,71	0,17	0,00
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al₂O₃	8,27	1,93	7,49	8,63	12,39	1,15	11,04	7,01	42,68
SiO₂	10,36	4,04	9,89	10,57	16,06	3,49	13,12	9,00	1,93
Cl	0,13	0,08	0,13	0,11	0,11	0,16	0,11	0,10	0,09
CaO	0,05	0,06	0,11	0,06	0,10	0,20	0,06	0,15	0,06
TiO₂	12,59	24,53	14,30	34,08	8,24	48,37	35,56	29,41	12,51
MnO	0,03	0,00	0,09	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01
Fe₂O₃	8,26	6,32	14,62	10,03	13,43	11,63	7,43	8,96	5,58
ZnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,26	0,06
Y₂O₃	0,01	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,05	0,00
ZrO₂	29,37	15,75	22,04	9,44	18,55	16,64	10,85	20,79	24,71
Nb₂O₅	2,46	4,11	2,49	2,66	1,83	4,46	3,01	3,82	0,57
La₂O₃	0,06	0,05	0,12	0,04	0,12	0,05	0,00	0,00	0,00
Ce₂O₃	0,09	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,18	0,03
HfO₂	0,45	0,85	0,34	0,40	0,26	0,75	0,42	0,32	0,17
PbO	0,04	0,07	0,35	0,03	0,00	0,26	0,00	0,07	0,05
ThO₂	0,10	0,11	0,00	0,19	0,00	0,06	0,03	0,00	0,22
Total	72,57	57,98	71,99	76,86	71,09	87,24	82,37	80,29	88,66

Tabela MC12: Composição química pontual em diferentes fissuras vermelhas do material MC2d (microsonda eletrônica).

Estas análises químicas revelam que as fissuras são compostas de produtos muito hidratados (12-40% H₂O), de composição variável, com Zr, Ti, Fe, Si e Al e traços de Nb, Hf, Cl e as vezes de F, Ca, Zn, La, Ce, Pb e Th. Não existe correlações evidentes entre estes elementos, exceto uma correlação negativa entre Zr e Ti (figura MC24).

Figura MC24: %ZrO₂-%TiO₂ nas microfissuras enriquecidas em Zr do material MC2d.

A variabilidade da composição química destas fases de preenchimento das fissuras sugere a existência de um material microcristalizado, ora composto de cristais de composição diferente (a fase zirconífera podendo ser a mesma), ora composto de um plasma de composição heterogênea. A figura MC25 representando imagens obtidas ao MEV/EDS permite ilustrar as diferenças de morfologia encontradas (volumes com partículas arredondadas, relíquias de partículas poequiríticas, depósito do tipo cutã); e as heterogeneidades de composição química deste material. Constata-se que as duas hipóteses, formuladas anteriormente, podem ser aplicadas.

As análises por cartografia elementar efetuadas ao MEV (figuras MC26 a MC33) ao nível de algumas das zonas enriquecidas em Zr revelam que estas correspondem na realidade a fases zirconíferas vizinhas de outras fases, titaníferas, feríferas ou aluminosas, porém distintas.

Figura MC25: Partículas zirconíferas encontradas no material MC2d (imagens MEV em modo elétrons retroespalhados).

Figura MC26: Partícula zirconífera (p2) encontrada numa fissura vermelha do material MC2d (imagem MEV em modo elétrons retroespalhados acima a esquerda) e imagens de cartografia em Si, Al, Fe, Ti, Zr Nb e Ca desta mesma partícula.

Figura MC27: Partículas zirconíferas (p3 e p4) encontradas numa fissura vermelha do material MC2d (imagem MEV em modo elétrons retroespalhados acima) e imagens de cartografia em Si, Al, Fe, Ti, Zr e Ca destas mesmas partículas.

9 microns

Figura MC28: Cartografia em Si, Al, Fe, Ti, Zr e Ca de uma zona zirconífera encontrada numa fissura vermelha do material MC2d (imagem MEV).

Figura MC29: Cartografia em Al, Fe, Ti e Zr de uma zona zirconífera encontrada numa fissura vermelha do material MC2d (imagem microsonda eletrônica).

Figura MC28: Cartografia em Si, Al, Fe, Ti, Zr e Nb de uma zona zirconífera encontrada numa fissura vermelha do material MC2d (imagem microsonda eletrônica).

Em resumo, no material MC2d, o Zr encontra-se concentrado nas fissuras, juntamente com Ti, Si, Fe, Al e Nb. O Zr aparece em fases unicamente compostas de Zr numa matriz argilosa onde Fe e Ti constituem fases igualmente individualizadas (goethita e anatásio). Nota-se também a presença de Hf, F e Nb nas fases zirconíferas.

A localização do Zr, restrita às fissuras, testemunha um aporte de matéria na rocha mãe fissurada, antes da alteração supérgena, provavelmente por fluidos de origem hidrotermal.

3- O PERFIL PCMC DO MORRO DO CRISTO

Este perfil, estudado anteriormente por Soubières et al. (1991) e Duvallet et al. (1999) não será aqui descrito, pois já foi alvo de publicação, mas encontra-se inserido a seguir, devido sua importância para a compreensão no comportamento do Zr no seio de produtos bauxíticos formados pela alteração direta de rochas alcalinas, e da cristalquímica do Zr nestes materiais.

THE MOBILITY OF ZIRCONIUM AND IDENTIFICATION OF SECONDARY Zr-BEARING PHASES IN BAUXITE FROM POÇOS DE CALDAS, MINAS GERAIS, BRAZIL: A MASS-BALANCE AND X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPIC STUDY

LAURE DUVALLET[§]

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier,
39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France et Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo,
Rua do Lago 562, Cidade Universitária, Caixa Postal 11348, Cep 05422-970, São Paulo, SP, Brasil*

FRANÇOIS MARTIN[§]

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier,
39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France*

FRANÇOIS SOUBIÈS[§]

ORSTOM, UR12 Géosciences de l'Environnement Tropical, 32, Avenue Henri Varagnat, F-93143 Bondy, France

STEFANO SALVI

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier,
39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France*

ADOLFO JOSE MELFI[§]

*Departamento de Geofísica, Instituto Astronômica e Geofísica, Universidade de São Paulo,
Caixa Postal 30627, Cep 01051, São Paulo, SP, Brasil*

JEAN-POL FORTUNÉ

*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, UMR 5563 CNRS, Université Paul Sabatier,
39, Allées Jules-Guesde, F-31000 Toulouse, France*

ABSTRACT

The geochemistry and mineralogy of Zr have been studied in a bauxitic profile derived from a nepheline microsyenite at Poços de Caldas, Minas Gerais, southeastern Brazil. The Zr in the parent rock is hosted by the sorosilicate hainite (5–6% ZrO₂) and a Ca–Na amphibole (0.1–0.2% ZrO₂). Comparison of the variations in Zr, Ti, Nb and Th contents as function of the apparent density of different zones in the top few meters of the saprolite shows Th to be the least mobile element of the profile. Therefore, it was chosen as an invariant constituent in order to evaluate the mobility of other elements, especially the Zr. Mass-balance calculations demonstrate the leaching of Zr all along the profile, with a rate of removal of up to 40% at the weathering front. In the residual bauxitic materials, Zr is essentially localized in ferruginous products such as goethite-rich plasma filling the pores, and granules within the gibbsite-dominant matrix. Its mineralogical expression appears to be within polyhedra with an average of 6.6 O atoms, and average Zr–Q distances of 2.16 Å, probably in adsorption on the surface of goethite in the pores and in granules of the gibbsite-rich matrix.

Keywords: bauxite, thorium, mass balance, zirconium, mobilization, X-ray absorption spectroscopy, baddeleyite, Poços de Caldas, Brazil.

SOMMAIRE

La géochimie et la minéralogie du zirconium ont été étudiées dans un profil latéritique provenant d'une syénite du complexe de Poços de Caldas, état du Minas Gerais, dans le sud-est du Brésil. La teneur en Zr de la roche mère provient de deux silicates:

[§] E-mail addresses: lorduval@usp.br, martin@ciat.fr, sobies@orstom.rio.net, ajmelfi@usp.br

la hainite (5–6% ZrO_2) et une amphibole Ca–Na (0.1–0.2% ZrO_2). Des comparaisons effectuées sur les variations des teneurs en Ti, Nb et Th en fonction des densités apparentes des différentes zones sur les premiers mètres de la saprolite montrent que le thorium est l'élément le plus immobile du profil. La concentration en Th est invariante par rapport à celle des autres éléments et permet de calculer des balances de masse, spécialement pour Zr. Les observations montrent que le Zr est lessivé dans tous les horizons du profil, avec un taux de lixiviation de 40% en ZrO_2 au front d'altération. Dans la bauxite, le Zr se trouve dans des polyèdres de coordination ayant 6.6 atomes d'oxygène, en moyenne, avec une distance moyenne de 2.16 Å, probablement en adsorption à la surface des plasmas riches en goéthite en cutanes dans les pores et dans les granules de la matrice riche en gibbsite.

Mots-clés: bauxite, thorium, mass balance, zirconium, mobilisation, spectroscopie d'absorption des rayons X, baddeleyite, Poços de Caldas, Brazil.

INTRODUCTION

Zirconium is commonly considered an immobile element during weathering processes. The accumulation of residual Zr in materials formed under supergene alteration has been widely documented over the years (e.g., Goldschmidt 1937, 1954, Gordon & Murata 1952, Degenhardt 1957, Adams & Richardson 1960, Benelavskii 1963, Zeissink 1971, Erlank *et al.* 1978). As expected, the greatest concentrations reported are from strongly leached environments, such as in lateritic bauxites, where Zr can easily become concentrated by a factor of 3 to 4 (Adams & Richardson 1960).

The immobility of this element can be easily explained by (i) the fact that Zr generally occurs in the rocks as zircon, which is known to be a mineral highly resistant to dissolution (e.g., Milnes & Fitzpatrick 1989), and (ii) the extremely low solubility of Zr in aqueous solutions (Levinson 1980, Brookins 1988). As a result, zirconium has often been used as an immobile element to evaluate mass transfer in weathered profiles (e.g., Brimhall *et al.* 1991, Freyssinet 1994).

However, the high Zr content of many bauxites cannot be accounted for solely by the amount of zircon present. Degenhardt (1957), Benelavskii (1963) and Zakrutkin & Shvetsiva (1974) have suggested that Zr in bauxites can occur also as colloidal oxides or hydroxides ($\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), more or less sorbed on secondary minerals, and can isomorphically replace iron and aluminum in the structure of oxyhydroxides or kaolinite. It has also been suggested that zircon stability may be lowered and Zr mobility enhanced in some strongly acid and organic-matter-rich media, such as podzols (Swindale & Jackson 1956, Ronov *et al.* 1961, Kimura & Swindale 1967, Berrow *et al.* 1978, Tejan Kella *et al.* 1991). A review of this subject can be found in Milnes & Fitzpatrick (1989). Lastly, Colin *et al.* (1993) and Braun *et al.* (1993) have questioned, with stronger arguments than Carroll (1953) produced in the past, the "axiomatic immobility" of zircon in soils and the use of zirconium as an invariable element in mass-balance calculations. This brief overview points to the likelihood that some mobilization of Zr and dissolution of zircon can occur in specific surficial environments. However, the neoformed secondary zirconiferous phases have not been well characterized yet.

This paper deals with a Brazilian occurrence of bauxite developed on nepheline microsyenite in the Poços de Caldas area, in the state of Minas Gerais. We here provide evidence for the mobilization of Zr during a lateritization process along a profile down to the bedrock, and thus confirm the inference of Soubiès *et al.* (1991) on the basis of field observations. We bring new chemical, mass-balance and spectroscopic data to bear on the question of Zr mobilization. Furthermore, we report on the crystal chemistry of the secondary zirconiferous phases.

GEOLOGICAL SETTING

The Poços de Caldas complex is one of the largest alkaline bodies in the world, forming a large circular body of almost 800 km² (diameter 30–35 km, 1300 m altitude) at the boundary of the Minas Gerais and São Paulo states, southeastern Brasil (Fig. 1). Nepheline syenites or microsyenites (locally known as "tinguaite") and phonolites, along with ankaratritic lavas and pyroclastic rocks, are the main components of this Upper Cretaceous intrusion.

The aluminous syenitic rocks have been intensely transformed to bauxite as a consequence of the tropical climate. The Morro do Cristo deposit, where the profile PCMC-2 chosen for study is to be found, is located along the northern border of the complex. The very good drainage, the high and irregular relief (1500–1700 m altitude) and the steep slopes of this area have led to intense and rapid weathering of the parent rock (tinguaite), resulting in the formation of a bauxitic mantle in abrupt contact with the fresh rock (Fig. 2).

DESCRIPTION OF THE PROFILE

Parent rock

The tinguaite of Morro do Cristo, a dark grey and virtually aphanitic rock, consists of a mosaic of fine-grained nepheline and alkali feldspar in which small prisms of aegirine-augite (200 × 100 µm) are dispersed. Larger crystals (0.5–1 mm) of a complex fluorine-bearing Ti, Zr sorosilicate of Ca and Na identified as hainite (Atencio *et al.* 1999) and a Na–Ca amphibole (ferro-edenite) also are dispersed in the felsic groundmass. Hainite forms long

FIG. 1. General geology and location of the Poços de Caldas alkaline igneous complex (after Ellert 1959, Björnberg 1959). Diamond: study area.

poikilitic crystals, with high relief and birefringence to blue colors of the second order. Aegirine-augite comprises about 20% of the rock by volume, whereas others mafic minerals account for about 5%. Aegirine-augite is present in fine prisms of dark green color, and ferroedenite forms larger, poikilitic crystals of dark brown

color. Zircon forms minute euhedral crystals, but is extremely rare. With an agpaitic index $[(Na + K)/Al]$ of about 1.2, and a high content of Zr, Nb and the rare-earth elements (*REE*) (Tables 1, 2), this nepheline microsyenite plots close to the limit between the agpaitic and miaskitic groups (*cf.* Sørensen 1974).

FIG. 2. Isovolumetric alteration at the contact with the microsyenite.

Electron-microprobe analyses (Soubiès *et al.* 1991) have shown that hainite (their "giannettite") is the principal Zr-bearing mineral in this rock (~5–6% ZrO_2). The electron-microprobe data gathered for hainite from Morro do Cristo fit well with the general structural formula $(A,B)_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{F})_4$, where *A* stands for Ca, Na, REE, and *B* stands for Ti, Zr, Mn, Fe, Nb, Ta, and Al, as given by Johan & Čech (1989). One of the best analyses gives the following empirical formula on the basis of 18 (O, F): $(\text{Na}_{0.947}\text{Ca}_{0.053})_{\Sigma 1} (\text{Ca}_{4.277}\text{Ce}_{0.069}\text{Sr}_{0.069}\text{Y}_{0.015})_{\Sigma 4.43} [(\text{Ti}_{0.896}\text{Zr}_{0.360}\text{Mn}_{0.186}\text{Nb}_{0.073}\text{Fe}_{0.049}\text{Al}_{0.001})_{\Sigma 1.565}\square_{0.436}] (\text{Si}_{3.900}\text{O}_{14.62}) \text{F}_{3.38}$. Zr also is present in the sodic-calcic amphibole (~0.1–0.2 % ZrO_2).

Numerous fine fissures cut the Morro do Cristo tinguaita in all directions. Locally, the tinguaita has been hydrothermally transformed over a few centimeters along the margins of the fissures to a light grey mixture of talc-like and unidentified interstratified clay minerals.

The PCMC-2 bauxitic profile

Five main horizons, each with transitional contacts, can be distinguished from bottom to top of this six-meter profile (*cf.* Soubiès *et al.* 1991) (Fig. 3):

(a) Isalteritic bauxite (600–500 cm): Showing a sharp contact with the underlying fresh syenite, this

horizon consists of highly porous and friable reddish material, characterized by a very low density (1.1–1.4 g/cm^3). It is cut by some vuggy veins, which arise from the transformation of the hydrothermally affected material.

(b) Nodular bauxite (500–350 cm): From bottom to top, this horizon illustrates the progressive destruction of the primary structures due to the formation of meganodules (Fig. 4). These consist of dm-banded reddish to yellowish spheroidal structures with a compact and harder cortex (density about 1.5–1.7 g/cm^3), surrounded by a vuggy, highly porous material.

(c) Transitional level (350–230 cm): higher in the profile, a denser, more compact yellowish horizon gradually replaces the underlying spheres. Here the pore space is partly filled by a brownish clayey material illuviated from the upper horizons.

(d) Massive bauxite (230–190 cm): a level consisting of discontinuous, massive reddish to yellowish bauxite.

(e) Pebbly bauxite (190–0 cm): this reddish to yellowish nodular horizon occurs below a fine-textured organic soil (about 2 m thick). It consists mainly of fragments of the underlying horizon: small compact blocks (density about 1.9 g/cm^3) are dispersed in a brown clayey matrix.

X-ray-diffraction analyses revealed that gibbsite (~75%) and goethite (~15%) are the major phases

TABLE 1. MAJOR-ELEMENT COMPOSITIONS OF SELECTED SAMPLES TAKEN FROM THE BAUXITIC PROFILE (PCMC-2), POÇOS DE CALDAS, MINAS GERAIS, BRAZIL

Horizon (*)	Depth (cm)	Sample class	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Total
Pebbly bauxite (0-190 cm)	20	G (3)	0.34	57.89	7.11	0.02	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	0.93	0.14	32.16	0.54	99.19
		m	4.65	48.15	7.60	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.29	0.14	33.56	2.59	98.03
	50	G (2)	0.34	58.73	6.43	0.05	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	0.88	0.13	31.32	0.39	98.32
		m	3.24	51.50	8.52	0.06	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	1.38	0.13	31.39	2.33	98.57
	100	G	0.38	58.62	7.50	0.03	<0.01	0.06	<0.01	<0.01	0.98	0.11	31.87	0.39	99.94
		m	2.24	52.33	10.09	0.07	<0.01	0.02	<0.01	<0.01	1.48	0.17	30.97	1.92	99.29
	150	G	0.47	57.24	7.29	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.01	0.15	31.72	0.59	98.51
		m	2.09	51.63	8.78	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.31	0.13	31.11	1.37	96.48
	210	(3)	0.27	57.29	7.85	0.04	<0.01	<0.01	0.02	0.03	1.12	0.13	31.60	0.42	98.77
	300	N	0.27	57.72	8.45	0.05	<0.01	0.06	<0.01	0.01	1.19	0.08	31.16	0.50	99.49
Nodular bauxite (350-500 cm)	350	N	0.53	60.41	5.11	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.69	0.11	32.15	0.43	99.44
		M	1.14	44.65	19.51	0.54	<0.01	<0.01	<0.01	0.33	2.95	0.26	25.89	0.97	96.68
	400	M	2.26	53.25	11.55	0.14	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.68	0.24	29.03	0.97	99.12
	450	N (2)	0.47	58.54	6.49	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.91	0.16	31.97	0.25	98.84
		M	0.35	57.44	7.95	0.05	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.08	0.22	31.43	0.32	98.84
	500	B	0.30	55.29	9.79	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.37	0.20	30.73	0.44	98.19
Isalteritic bauxite (500-600 cm)	500	V	0.35	55.92	9.45	0.04	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.24	0.20	30.77	0.45	98.42
		B ₁	0.35	56.56	9.79	0.16	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.37	0.25	30.64	0.56	99.68
	600	B ₂	1.19	55.84	9.70	0.07	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1.33	0.22	30.46	0.67	99.48
		V	0.40	56.20	7.35	0.25	<0.01	0.03	<0.01	<0.01	1.24	0.23	30.91	0.43	99.04
	> 600		55.83	20.90	3.94	0.25	0.21	1.45	7.67	7.54	0.51	0.18	0.97	0.04	99.49

Compositions are quoted in wt% oxide. Shown in parentheses in the column labeled "Sample class" is the number of samples analyzed (mean reported). * Pebbly bauxite: coarse gibbsite-rich gravels (G) with clayey matrix (m). Massive bauxite: more coherent horizon in which the underlying nodules are less sharply defined. Nodular bauxite: concentric spheres (N) (dm) with highly porous matrix (M); see Figure 4. Isalteritic bauxite: finely porous gibbsite-rich mass (B) cut by some fine (cm) and vuggy veins (V); B₁ and B₂ are two different samples collected at the contact of the fresh rock.

TABLE 2. TRACE-ELEMENT CONCENTRATIONS (ppm) IN SELECTED SAMPLES (§) TAKEN FROM THE BAUXITIC PROFILE (PCMC-2), POÇOS DE CALDAS, MINAS GERAIS, BRAZIL

Horizon	Depth (cm)	Sample class	Zr	Nb	Th	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Dy	Er	Yb	Y	ΣLREE (*)	ΣHREE (**)
Pebbly bauxite (0 - 190 cm)	20	G (3)	735	518	67	2	389	2	4	0.4	<0.5	3	1	1	397	5
		m	575	629	91	8	686	6	2	0.4	<0.5	5	2	7	702	14
	50	G (2)	982	508	55	4	227	2	1	0.3	<0.5	3	1	1	234	5
		m	704	649	110	10	941	7	2	0.4	1	5	2	6	960	14
	100	G	618	552	69	10	351	4	2	0.2	3	3	1	1	367	8
		m	1003	702	109	11	876	8	4	0.3	1	5	2	6	899	13
	150	G	649	594	76	8	534	5	1	0.3	114	3	1	3	548	121
		m	979	686	110	10	969	8	13	0.3	1	5	2	7	1000	15
	210	(3)	1389	610	70	5	382	4	5	0.2	36	3	1	2	396	42
	300	N	2502	643	85	5	492	4	2	0.3	1	4	1	2	503	8
Nodular bauxite (350 - 500 cm)	350	N	535	378	43	8	222	3	3	<0.1	1	3	1	1	236	6
		M	5778	1423	586	45	6962	32	10	2	5	12	7	20	7051	44
	400	M	3232	937	179	19	1866	9	3	1	3	7	3	10	1898	23
	450	N (2)	1222	534	48	5	48	2	1	0.2	<0.5	3	1	1	56	5
		M	2320	696	76	5	342	4	1	0.3	1	4	1	2	352	8
	500	B	2570	824	74	2	138	2	2	0.3	1	5	1	1	144	8
Isalteritic bauxite (500 - 600 cm)	500	V	2609	790	89	4	430	2	<0.5	0.4	<0.5	5	1	2	436	8
		B ₁	1583	841	82	3	146	3	3	0.3	<0.5	5	1	2	155	8
	600	B ₂	1292	815	74	3	163	4	3	0.3	<0.5	5	1	2	173	8
		V	1799	750	81	5	498	4	3	0.2	<0.5	5	1	2	510	8
	> 600		1057	296	36	234	144	109	18	4	9	7	4	42	709	62

(§) Data are reported here for the same samples as in Table 1.

(*) ΣLREE: Σ light rare-earth elements (La + Ce + Nd + Sm + Eu).

(**) ΣHREE: Σ heavy rare-earth elements (Dy + Er + Yb + Y)

FIG. 3. Sketch of the profile studied (A), accompanied by mineralogical composition from XRD data (B) and Zr distribution (ICP-AES data) along it (C).

FIG. 4. Section of a nodule (400 cm depth) showing compact concentric shells (hard gibbsitic mass) separated by more porous rings and surrounded by a porous matrix.

FIG. 5. Thin section of the bauxite (350 cm depth) in plane-polarized light. Scale bar is positioned over a pore space.

everywhere in the profile. Small amounts of kaolinite, anatase, rutile and quartz also were detected (accessory minerals, Fig. 3).

Microscopic observations

From bottom to top of the profile, the numerous thin sections that were examined show a very similar micro-organization for all the bauxitic materials. They reveal a mosaic of large crystals of gibbsite (10–30 μm) and numerous ferriferous granules (a few to tens of mm) scattered in the compaction-induced voids (Fig. 5). These granules, more abundant in material from the vuggy veins, are orange-reddish in color, and have a strong relief and round to subhedral shapes. They are isotropic or very weakly birefringent, and commonly zoned and cracked.

The gibbsite-rich groundmass is criss-crossed by a system of large channels or interconnected vugs (ten of μm to mm in size) that are better developed in the friable horizons and vuggy veins than in the compact material. These voids are generally coated or infilled by two types of products, associated or not (Fig. 5): (i) a reddish brown, isotropic or slightly birefringent plasma, showing a low relief; these coatings are usually microlaminated (clayey illuvial deposits) and may represent fine gibbsite-dominant bands, and (ii) cracked irregular masses or bands of an orange ferriferous plasma, optically homogeneous and with a high relief, very similar to the ferriferous granules in the gibbsite-

rich groundmass. Orange plasma and granules do not appear to replace the phenocrysts, and are interpreted as weathering-induced neoformed products. Relics of hainite, amphibole and aegirine-augite are only observed in the first tens of cm of the saprolite. They have a very different appearance; they do not present any special form, and are dark brown in color.

ANALYTICAL PROCEDURES

In order to minimize the error in mass-balance calculations due to a possible heterogeneity in the distribution of trace-element-bearing minerals, we sampled relatively large amounts of all materials. The fresh tinguaitaite, free of secondary iron oxyhydroxides, is believed to represent the parent rock for the entire PCMC-2 profile, and was used as the geochemical reference in this study. Owing to the very fine grain-size of this microsyenite and its homogeneity in thin sections, about 5 kg of fresh rock were collected from various parts of the outcrop. Any weathered part was carefully eliminated before preparing the samples for chemical analysis. As for the various bauxitic horizons, representative samples (1–2 kg) of each facies (matrix, nodules, veins) were collected and processed in a similar manner.

In preparation for analysis, samples were crushed, partitioned and pulverized ($\leq 250 \mu\text{m}$ particles). Chemical analyses of bulk samples were done by inductively coupled plasma – atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Varian Liberty 200) after LiBO_2 fusion and HCl

dilution for major elements and Zr, and after a mixed HF–HCl–HNO₃ digestion for the other trace elements. Bulk densities were estimated with the method using paraffin as coating solution. Means of three determinations of three different samples were used in the mass-balance calculations (Table 3).

Mineral analyses were carried out using a CAMECA SX-50 electron microprobe fitted with three wavelength-dispersion spectrometers (Université Paul Sabatier, Toulouse) on carbon-coated thin sections. Operating conditions were: accelerating voltage 15 kV, beam current 10 nA, electron beam 10 µm across, with 10 s counting time for each element, and 5 s for background.

Powder X-ray-diffraction patterns for each sample were collected in reflection mode using a Philips PW 1130 diffractometer with Ni-filtered CuKα radiation (30 kV, 30 mA). Recording conditions were of 3.5 s by step of 0.0005° (2θ) from 2° to 80° (2θ). The percentage of each mineral constituent was evaluated using the method of Rietveld (1969) from X-ray powder data (4 s by step of 0.02°). This method also permitted to refine the structure of the goethite present.

⁵⁷Fe Mössbauer absorption spectra (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse) were recorded over the range ±14 mm/s in 512 channels to characterize the Fe-bearing phases. The Mössbauer spectrometer is composed of a compact γ-detector system for high count-rates and a conventional constant-acceleration Mössbauer Wisel device. A ⁵⁷Co (in Rh) source with nominal activity of 50 mCi was used. Spectra were collected at temperatures of 298 and 70 K, and recorded on a Canberra multichannel analyzer, linked to a computer. The isomer shift was recorded with respect to α-Fe metal. The absorbing sample was prepared with less than 10 mg Fe/cm², to avoid the effect of absorber thickness. Lorentzian line-shapes were assumed for deconvolution, using least-square fitting procedures. The χ² and misfit values were calculated in order to evaluate the goodness of the computer fit. For this analysis, samples were finely ground in acetone (to minimize possible oxidation of Fe).

To obtain some information on the crystallographic site of Zr in the ferriferous phases of the bauxite, we ran a number of absorption spectra at the LURE synchrotron facility (Orsay, France), on the D44 station. The DCI storage ring was operated at 1.85 GeV and 246 mA. A Si (311) double crystal was used to monochromatize the X-ray beam. EXAFS (X-ray absorption fine structure) spectra at the Zr K edge were collected in transmission mode at room temperature with energy steps of 2 eV over the energy range 17.9–18.9 keV, and with an acquisition time of 2 seconds per step. XANES spectra at the Zr K edge were collected with energy steps of 1 eV over the energy range 17.95–18.1 keV, and with an acquisition time of 1 second by step. Spectra were calibrated by reference to metallic Zr (Zr K edge at 17998 eV). Samples were finely ground, and the resulting pow-

ders were sandwiched between two pieces of kapton tape. Sample absorbance was controlled by adjusting sample thickness.

RESULTS

Mass-balance calculations

Two independent methods are generally used to estimate element mobility during weathering processes: the "isovolume" and the "isoelement" methods (Braun *et al.* 1993). In the first case, if the volume of a horizon can be considered unaffected by the weathering processes, relative gains and losses in the concentration of any element, compared with its concentration in the parent rock, are given by: % change = [(x·ρ / x₀·ρ₀) – 1] * 100, where x and x₀ are the element concentrations, and ρ and ρ₀ the bulk densities, of the weathered material and of the parent rock, respectively (Millot & Bonifas 1955).

If, on the other hand, evidence exists that the concentration of any given element did not change, *i.e.*, the element was immobile during weathering, the percentage increase or decrease of any other element in the weathered rock relative to the fresh rock can be calculated (Nesbitt 1979): % change = [(x/i) / (x₀/i₀) – 1] * 100, where x and x₀ refer to the same parameters as above, and i and i₀ are the concentrations of the immobile element in the weathered and in the fresh rock, respectively. Cramer & Nesbitt (1983) pointed out that owing to uncertainties in sample representativity, density measurements and results of chemical analyses, only changes in concentration greater than ±20% can be considered significant in these calculations.

In the present study, both methods of calculation were used to monitor chemical changes in the PCMC-2 profile, with the particular objective to characterize the behavior of Zr during bauxite formation. The concentrations of the major and selected trace elements used for these calculations are reported in Tables 1 and 2.

The isovolume method (Table 3) was only applied to the lowermost meter of the bauxite (isalteritic horizon, Fig. 3), where large- and small-scale structural and textural features (*e.g.*, mineral distribution and shape, organization of fractures) of the parent rock are very well preserved (Fig. 2). With these calculations, we looked for an immobile element that could be used with the isoelement method to estimate Zr mobility during the first stage of weathering, as well as in those parts of the profile where textural evidence for volume conservation were not found. Data for vuggy veins of the isalteritic bauxite were not taken into consideration because their parent rock (hydrothermally transformed tanguaite) was not analyzed, and because they represent only a small percentage of the profile.

Focusing on Zr, Ti, Nb and Th, commonly considered as immobile in secondary environments, Table 3 shows that: i) Zr experiences a surprisingly large

TABLE 3. ISOVOLUMETRIC MASS-BALANCE: LOSSES (-) AND GAINS (+) (%) IN COMPARISON WITH THE FRESH ROCK AT THE BASE OF THE PCMC-2 PROFILE

Horizon	Depth (cm)	Sample class	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Zr	Nb	Th	ΣLREE (*)	ΣHREE (**)	D
Isalteritic bauxite	500	B	-100	19	11	-87	-100	-100	-100	-100	20	-50	9	25	-8	-91	-94	1.17
(500 - 600 cm)	600	B ₁	-100	10	1	-74	-100	-100	-100	-100	9	-44	-39	15	-7	-91	-95	1.06
		B ₂	-99	23	13	-87	-100	-100	-100	-100	20	-44	-44	27	-5	-89	-94	1.20

Same samples as in the table 1

D: density (g/cm³) of the materials. D = 2.62 g/cm³ for the fresh rock.

TABLE 4. ISOTHORIUM MASS-BALANCE: LOSSES (-) AND GAINS (+) (%) IN COMPARISON WITH THE FRESH ROCK AT THE BASE OF THE PCMC-2 PROFILE

Horizon	Depth (cm)	Sample class	Si	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	Ti	P	Zr	Nb	ΣLREE (*)	ΣHREE (**)
Isalteritic bauxite	500	B	-100	29	21	-86	-100	-100	-100	-100	31	-46	18	35	-90	-94
(500 - 600 cm)	600	B ₁	-100	19	9	-72	-100	-100	-100	-100	18	-39	-34	25	-90	-94
		B ₂	-99	30	20	-86	-100	-100	-100	-100	27	-41	-41	34	-88	-94

Data are reported here for the same samples as in Table 1.

(*) ΣLREE: Σ light rare-earth elements (La + Ce + Nd + Sm + Eu).

(**) ΣHREE: Σ heavy rare-earth elements (Dy + Er + Yb + Y)

decrease at the contact with the fresh rock; ii) as expected, Ti and Nb accumulate in the weathered material with respect to the fresh rock; iii) Th seems to be the least mobile element in the saprolite, as already noted by Braun *et al.* (1993) in similar environments. Obviously, these results are only valid insofar as the distribution of these elements was homogeneous in the parent rock. Our observations indicate that this is the case for the fresh tinguaita sampled within a few hundred meters of the profile.

Using Th as an invariable element, we can apply the second method of mass-balance calculation to the whole profile, in particular, to the upper parts, where the original structure and texture of the tinguaita are least preserved (Tables 4, 5). Considering the structural heterogeneity of the upper levels and the limited number of analyses done, only the most obvious trends in Tables 3 to 5 will be considered.

Si, Na, Ca, K and Mg

As is always observed in cases of strong ferrallitic weathering, these elements are almost entirely leached in the first centimeters away from the fresh rock.

Zr

In the lower part of the profile (below 500 cm), both methods of mass-balance calculation showed a 30–40% loss in Zr (Tables 3, 4). Therefore, there is a little doubt

that at Morro do Cristo, an important proportion (up to 40%) of the Zr content of the parent rock is leached during the early stages of weathering. Zr leaching is still more effective in the upper (and older) parts of the profile (above 190 cm), with Zr losses up to 70–80% from the massive bauxite to the surface. A loss also is evident in the uppermost part of the nodular bauxitic horizon (400–350 cm). Sandwiched between these three levels of high degree of Zr leaching, two levels of weaker Zr mobilization occur (Table 5). These can be explained as 1) levels of absolute accumulation, whereby Zr was supplied by the leaching of the overlying horizons, 2) the expression of some degree of parent-rock heterogeneity or, alternatively 3) the consequence of a change that could have occurred in the drainage conditions of the area represented by the PCMC-2 profile.

The mobility of Zr in the Morro do Cristo profile is among the highest ever reported in the literature. This high degree of mobility could be related to the fact that the principal Zr-bearing primary mineral is not zircon but the Na–Ca silicate hainite, in which Zr is octahedrally coordinated and, as a result, more easily removed than in the zircon structure. Furthermore, there is an abundance of fluorine in this mineral (~7–8%), fluorine being known to be a very efficient ligand for Zr in solution. Nevertheless, we have still no clear evidence that Zr is transported in a dissolved form in the area studied; a colloidal form, which could be a suspension of zirconiferous particles neoformed in the bauxite (see below), should be also considered.

TABLE 5. ISOTHERMUM MASS-BALANCE (%) ALONG THE ENTIRE PCMC-2 PROFILE, POÇOS DE CALDAS, MINAS GERAIS, BRAZIL

Horizon	Depth (cm)	Sample class	Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P	Zr	Nb	ΣLREE (*)	ΣHREE (**)
Pebbly bauxite (0 - 190 cm)	20	G (3)	-100	-2	49	-3	-96	-100	-97	-100	-100	-2	-58	-63	-70	-96
		m	-100	0	-9	-24	-92	-100	-100	-100	-100	0	-69	-78	-61	-91
	50	G (2)	-100	13	84	7	-87	-100	-98	-100	-100	13	-53	-39	-78	-95
		m	-98	-11	-19	-29	-92	-100	-100	-100	-11	-76	-78	-28	-56	-93
	100	G	-100	0	46	-1	-94	-100	-98	-100	-100	0	-68	-69	-73	-93
		m	-100	-4	-17	-15	-91	-100	-99	-100	-100	-4	-69	-69	-58	-93
	150	G	-100	-6	30	-12	-92	-100	-100	-100	-100	-6	-60	-71	-63	-8
		m	-99	-16	-19	-27	-92	-100	-100	-100	-100	-16	-76	-70	-54	-92
Massive bauxite (190 - 230 cm)	210	(3)	-100	13	41	2	-92	-100	-99	-100	-100	13	-63	-32	-71	-57
Transitional level (230 - 350 cm)	300	N	-100	-17	16	-9	-91	-100	-98	-100	-100	-1	-81	0	-70	-95
Nodular bauxite (350 - 500 cm)	350	N	-99	13	142	9	-97	-100	-100	-100	-100	13	-49	-58	-7	-92
		M	-100	-64	-87	-69	-87	-100	-100	-100	-64	-91	-66	-70	-39	-96
	400	M	-99	-34	-49	-41	-89	-100	-100	-100	-100	-34	-73	-38	-46	-92
		N (2)	-99	34	110	23	-88	-100	-100	-100	-100	34	-33	-13	-94	-94
Isalterite bauxite (500 - 600 cm)	450	M	-100	0	30	-4	-90	-100	-100	-100	-100	0	-42	4	-76	-94
		B	-100	31	29	21	-86	-100	-100	-100	-100	31	-46	18	-90	-94
	500	B1	-100	18	19	9	-72	-100	-100	-100	-100	18	-39	-34	-90	-94
		B2	-99	27	30	20	-86	-100	-100	-100	-100	27	-40	-40	-88	-94

Data are reported here for the same samples as in Table 1.

(*) ΣLREE: Σ light rare-earth elements (La + Ce + Nd + Sm + Eu).

(**) ΣHREE: Σ heavy rare-earth elements (Dy + Er + Yb + Y)

Ti, Nb, Fe

These elements can broadly be considered as more or less immobile along the profile (weak leaching or absolute accumulation). An exception is the highly porous matrix material found in the intermediate part of the nodular bauxitic horizon (400–350 cm), where these elements are strongly leached, along with Zr and Al (see below). It is likely that part of the leached elements are trapped in the nodules, for which calculations invariably show a gain in mass.

Al

Al seems to be more mobile than Fe, Ti, and Nb, at least in the median and upper horizons, where elevated absolute accumulations occur in some gibbsite-rich nodular blocks (balance up to +100 %) and where matrices are systematically depleted in this element.

The rare earths

The rare earths are strongly leached along the whole profile, in particular the heavy rare earths. This process of leaching and fractionation is by and large similar to that observed by Braun *et al.* (1993) in their study of a lateritic profile derived from a syenite in Cameroon, and will not be discussed further in this paper.

Mineralogy of the bauxite

The bauxite of Morro do Cristo appears to be essentially composed of gibbsite and goethite (Fig. 3). Anatase, kaolinite, quartz and rutile were found as accessory minerals in some horizons.

Zr distribution in the bauxite

In order to assess the distribution of Zr in the bauxite, in the absence of a macroscopic Zr-bearing phase (Fig. 3), electron-microprobe analyses were performed on secondary phases and relics in each horizon of the profile. The analyses revealed the presence of 1–2% Zr in pore-filling products and in the surrounding orange granules. The orange plasma, the most ferri-ferous of these pore-filling products, can contain up to 8% ZrO_2 . All analyses of these ferri-ferous products yielded low totals (about 70%), indicating that the material is highly porous or hydrated (or both). Results of semiquantitative electron-microprobe analyses show that Zr is well correlated with Fe and Ti (Fig. 6), suggesting that Zr is associated with one or both of these elements. A similar correlation was found in chemical analyses of bulk samples of bauxite, with correlation coefficients of 0.917 with Fe and 0.899 with Ti (Soubiès *et al.* 1991). As Fe is a major component of these materials and the only one of the two elements to be present along the

FIG. 6. Zr-Fe correlation, microprobe data.

whole profile (Fig. 3), we focussed on goethite, the only Fe-bearing phase found in the profile.

INVESTIGATIONS OF THE CRYSTAL CHEMISTRY OF Zr IN THE SECONDARY PHASES

Mössbauer spectroscopy of goethite

Goethite is a magnetically ordered mineral. The differences in Mössbauer spectra of natural samples of goethite depend on their chemical composition and the dimensions of the crystalline domains (Johnston & Norrish 1981). Ferruginous material from each bauxitic horizon of the Morro do Cristo profile has been analyzed by Mössbauer spectroscopy. The resulting spectra show a superparamagnetic couple at 298 K, and a sextuplet at 70 K with field value of 44 T and broadened lines. These data indicate that the Fe in the goethite is commonly substituted by a diamagnetic element. Al is the most likely candidate, as it commonly substitutes for Fe in goethite (Schulze 1984). Therefore, the variation of the cell parameters determined by Rietveld refinement of X-ray diffractograms collected from the same materials allowed us to calculate the extent of ^{IV}Al -for-Fe substitution on the basis of Schwertmann's

model (1984). About 30 mole % of the component AlOOH has been found in all samples of goethite; this value had been confirmed by Mössbauer spectroscopy analyses (Stucki 1985). Nevertheless, since Zr also is a diamagnetic element, it too could be incorporated in the structure, as suggested by Soubières *et al.* (1991), because the difference in ionic radius between Fe^{3+} and both Al and Zr in octahedral coordination is similar. To shed some light on the crystal chemistry of Zr in these materials, an X-ray absorption spectroscopy study was carried out.

XAFS spectroscopy on Zr K-edge

Some ferriferous pore-filling material taken from the bauxite of Morro do Cristo (PCMC-2) was analyzed by XAFS transmission spectroscopy.

Model compounds for XAFS data collection

Zr-bearing compounds having well-refined structures were chosen as models of characteristic environments for Zr in minerals. Nonmetamict zircon, ZrSiO_4 , is a model for a ^{81}Zr environment; ^{71}Zr environments occur in baddeleyite, ZrO_2 , zirkelite, $(\text{Ca,Th})\text{ZrTi}_2\text{O}_7$, and in aqueous complexes of Zr. Zr in sixfold coordination is most common in Zr-bearing alkali silicates such as catapleiite, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. All these references spectra were provided courtesy of François Farges. The baddeleyite used in the present study is synthetic reagent-grade monoclinic zirconia, 99% pure (Farges *et al.* 1994). The zircon used is synthetic also, but its spectrum is like that of natural non-metamict zircon (Farges & Calas 1990). The zirkelite comes from Sri Lanka; it was originally metamict, but was recrystallized by heating (Farges *et al.* 1993).

RESULTS

Zr X-ray absorption spectroscopy near-edge structure (XANES)

Zr K-edge XANES spectra (Fig. 7) for the selected model compounds and PCMC-2 show slight but significant differences, depending on the coordination environment of Zr. For the PCMC-2 spectrum, the absorption edge is in the same location and quite similar to the one of baddeleyite and zirkelite, which corresponds to a ^{71}Zr coordination. The similarities in the XANES spectra of PCMC-2, baddeleyite, and zirkelite also suggest that the individual Zr–O distances are similar.

Zr X-ray absorption spectroscopy fine structure (XAFS)

All XAFS spectra have been fitted between 0.9 and $10 \text{ \AA}^{-1}$ since spectrum PCMC-2 is too noisy over this

FIG. 7. Normalized XANES spectra on Zr K-threshold of Morro do Cristo sample (PCMC-2), and Zr-containing reference compounds (baddeleyite, catapleiite, zirkelite, zircon, aqueous Zr).

range. XAFS spectra for PCMC-2, baddeleyite and zirkelite are presented in Figure 8. Fourier transforms (FT) of the k^3 -weighted XAFS spectrum at the Zr K-edge (Fig. 9) for the reference compounds zircon, baddeleyite, aqueous Zr, catapleiite, and zirkelite are in good agreement with previous crystal-structure refinements (Farges & Calas 1991, Farges *et al.* 1993, 1994). The spectra depend essentially on the coordination number, but some disorder interaction in the structure may exist. Two groups of FT are distinguished depending on the intensity of their first peak. One group of FT is composed of zircon, catapleiite and aqueous Zr because of their high coordination number, or the high degree of crystallinity. The first peak of the FT of the zircon spectrum corresponds to ^{81}Zr , four O atoms at 2.13 Å and four others at 2.27 Å. The first peak of the FT of the aqueous Zr spectrum corresponds to ^{71}Zr , which is very well organized at short-range order, and the first peak of the FT of the catapleiite spectrum corresponds to ^{61}Zr in which the ZrO_6 polyhedra are regular (all Zr–O dis-

FIG. 8. Fourier transforms (FT) of the k^3 -weighted XAFS spectra at the Zr K-edge for PCMC-2, zirkelite and baddeleyite. Peaks on the Zr-X pair correlation functions are labeled to identify X.

tances are equal). The other group of FT is composed of baddeleyite (a seven-coordinated Zr mineral with weak organization at short range) and zirkelite, in which the first peak corresponds to seven atoms of oxygen.

The FT of PCMC-2 is in good agreement with the second group of FT, containing baddeleyite and zirkelite. The first peak for these two compounds corresponds to the first shell of Zr neighbors, which are seven atoms of oxygen (Figs 8, 9). The second peak corresponds to the second shell of neighbors. For baddeleyite, it corresponds to only Zr, and for zirkelite, to Ca, Ti and Fe neighbors.

O neighbors

The extracted edge-energy (E_0) values for PCMC-2, baddeleyite, and zirkelite are in good agreement with the one measured in catapleiite. The low absolute value

for ΔE_0 ($|\Delta E_0| < 1.6$ eV) suggests that the empirical amplitude and phase-shift functions extracted from catapleiite should provide a good calibration of the XAFS structural parameters. Because of its very well-determined structure, we used catapleiite as reference to fit XAFS spectra. Zr in catapleiite is known to be in a regular polyhedron of six O atoms at 2.073 Å.

Inverse Fourier transforms and least-squares fits of the O first-neighbor contribution to the Zr XAFS of the baddeleyite with two sheets show that the first peak in the FT corresponds to Zr-O correlations of an average of 7.3 O atoms at an average distance of 2.17 Å (Farges & Calas 1991, Farges *et al.* 1993, 1994). This result is in excellent agreement with structure-refinement data (Smith & Newkirk 1965) and previous XANES data.

Inverse Fourier transforms and least-squares fits of the O first-neighbor contribution to the Zr XAFS of PCMC-2 with two sheets show that the first peak in the

FIG. 9. Superposition of the Fourier transforms (FT) of the k^3 -weighted XAFS spectra at the Zr K-edge for PCMC-2, and reference compounds.

FT corresponds to Zr–O correlations of an average of 6.6 O atoms at an average distance of 2.16 Å (Debye–Waller-type factor $\Delta\sigma^2 = 2.8 \times 10^{-3} \text{ Å}^2$). This result, in excellent agreement with previous XANES results, is quite similar to that of baddeleyite. Zr in PCMC-2 seems to have an atomic environment similar to that for baddeleyite.

Second neighbors

The second shell of coordination in baddeleyite is composed of seven atoms of Zr centered at 3.47 Å, whereas in zirkelite, it consists of one Ca atom at 3.24 Å, three Ti atoms at 3.25, 3.30 and 3.35 Å, two Fe atoms at 3.40 and 3.47 Å, one Ti atom at 3.53 Å, and three Ca atoms at 3.67 Å. Least-squares fit of the FT XAFS spectrum of baddeleyite and zirkelite are presented Figure 10. It seems that where the second neighbor is Zr (as in baddeleyite), the FT of the XAFS signal of its contribution shows a maximum around 5 Å^{-1} ; where the second neighbor of Zr is “light” (as in zirkelite), the maximum of the FT is near the lower $k(\text{Å}^{-1})$ range.

The FT of PCMC-2 shows a second-neighbor contribution at an unrefined distance of 2.95 Å, but because of the low signal-to-noise ratio, information about the middle distance (10 to 15 Å^{-1}) is lost, and so is impossible to analyze quantitatively. However, qualitative analysis of the inverse FT for this RDF (radial distribution function) feature suggests the presence of a “light element”, as in the case for zirkelite. The PCMC-2 sample being essentially composed of Fe (goethite), we can suppose that the zirconium’s second-neighbor is Fe. The distance Zr–Fe of 2.95 Å must be corrected by phase pair (Zr–Fe) factor $\Phi_{\text{Zr-Fe}}$. But we already can estimate $\Phi_{\text{Zr-Fe}} = 2.3 \text{ Å}$, and the distance Zr–Fe would be about 3.3 Å ($\pm 0.1 \text{ Å}$). With the distances Zr–O (2.16 Å) and the distance $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ –O in goethite (2.04 Å), we calculated the value of the angle Zr–O–Fe to be about 105° . This value is typical of shared edges.

Our XANES and XAFS results show that Zr is located in sevenfold-coordinated sites in the ferrihydrous phase of pore-filling in bauxite (PCMC-2) from Poços de Caldas. This result leads us to discard the hypothesis of Zr incorporation in the goethite structure, where it would be in the sixfold-coordinated site of Fe. Zr–O

FIG. 10. Superposition of least-squares fit of the Fourier-filtered XAFS spectrum of baddeleyite, zirkelite and PCMC-2 sample at the Zr K edge. The fit for these compounds includes contributions from O nearest neighbors and second neighbors.

distances of 2.16 Å are similar to those in baddeleyite, but the second neighbors are probably Fe atoms, with Zr-Fe distances estimated at 3.3 Å. If the Fe is from goethite, it is possible to calculate the angle Zr-O-Fe to be about 105°, which is typical of an environment of edge-sharing. These results suggest that Zr is present in the goethitic plasma, and is located within a polyhedron of seven O atoms (with Zr-O distances about 2.16 Å) edge-sharing with Fe-bearing octahedra of the goethite.

CONCLUSIONS

In the Poços de Caldas area, Minas Gerais, Brazil, a profile across a thick section of bauxite developed on a nepheline microsyenite was examined in detail in order to investigate the behavior of Zr during supergene weathering. Field and microscopic observations suggest that this element was mobile. Evidence includes the total disappearance, during the first stages of weathering, of the primary Zr-bearing minerals (hainite and amphibole), and the occurrence of Zr in neoformed ferruginous products (goethite-rich plasma and granules) that do not replace primary minerals. In addition, mass-balance calculations demonstrate that Zr was leached from all horizons of the profile. The extent of leaching was calculated to reach 40% ZrO₂ at the weathering front.

A crystal-chemical study of the Zr-bearing ferruginous material revealed that Zr does not substitute for Fe in the goethite (the only ubiquitous Fe-bearing phase), as proposed by Soubières *et al.* (1991), but rather that it is present within polyhedra of 6.6 O atoms on average, with average Zr-O distances of 2.16 Å. This baddeleyite-like first shell of neighbors probably shares edges with Fe³⁺-bearing octahedra. This arrangement implies a radical change in the structure of the Zr-bearing phase, which in turn is yet another line of evidence that this cation was transported during the weathering process. Some improvements are needed to identify this Zr-bearing phase produced by the supergene weathering of hainite, and more geochemical data are needed to understand the role of F released from the hainite in the transport of Zr.

ACKNOWLEDGEMENTS

The staff of LURE is acknowledged for its assistance in the XAS measurements. We also thank Philippe Ildefonse for his XAS assistance, and Philippe de Parseval for his electron-microprobe analyses. References were graciously provided by F. Farges. We thank sincerely F. Farges for his help, his constructive review and many discussions. We also are grateful to J.

Delvigne and R.F. Martin for their constructive comments. Field work and analytical costs were underwritten by a grant from FAPESP.

REFERENCES

- ADAMS, J.A.S. & RICHARDSON, F.A. (1960): Thorium, uranium and zirconium concentration in bauxite. *Econ. Geol.* **55**, 1653-1675.
- ATENCIO, D., COUTINHO, J.M.V., ULBRICH, M.N.C., VLACH, S.R.F., RASTSVETAeva, R.K. & PUSHCHAROVSKY, D.YU. (1999): Hainite from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *Can. Mineral.* **37**, 91-98.
- BENELAVSKII, S.I. (1963): *The Mineralogy of Bauxites*. Gosgeol. Tekhizdat, Moscow, Russia (in Russ.).
- BERROW, M.L., WILSON, M.J. & REAVES, G.A. (1978): Origin of extractable titanium and vanadium in the A horizon of Scottish podzols. *Geoderma* **21**, 89-103.
- BJÖRNBERG, A.J.S. (1959): Rochas clásticas do planalto de Poços de Caldas. *Bol. Fac. Filos. Ciências Letras Univ. São Paulo* **237**, *Geologia* **18**, 64-123.
- BRAUN, J.J., PAGEL, M., HERBILLON, A. & ROSIN, C. (1993): Mobilization and redistribution of REEs and thorium in a syenitic lateritic profile: a mass balance study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4419-4434.
- BRIMHALL, G.H., LEWIS, C.J., FORD, C., BRATT, J., TAYLOR, G. & WARIN, O. (1991): Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in lateritization. *Geoderma* **51**, 51-91.
- BROOKINS, D.G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer-Verlag, New York, N.Y.
- CARROLL, D. (1953): Weatherability of zircon. *J. Sed. Petrol.* **23**, 106-116.
- COLIN, F., ALARÇON, C. & VIELLARD, P. (1993): Zircon: an immobile index in soils? *Chem. Geol.* **107**, 273-276.
- CRAMER, J.J. & NESBITT, H.W. (1983): Mass balance relations and trace element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci. Géol. (Strasbourg), Mém.* **73**, 63-73.
- DEGENHARDT, H. (1957): Untersuchungen zur geochemischen Verteilung des Zirkoniums in der Lithosphäre. *Geochim. Cosmochim. Acta* **11**, 279-309.
- ELLERT, R. (1959): Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. *Bol. Fac. Filos. Ciências Letras Univ. São Paulo* **237**, *Geologia* **18**, 5-63.
- ERLANK, A.J., SMITH, H.S., MARCHANT, J.W., CARDOSO, M.P. & AHRENS, L.H. (1978): Zirconium. In *Handbook of Geochemistry*, vol. II-4, sect. 40 (K.H. Wedepohl, ed.). Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- FARGES, F., BROWN, G.E., JR. & VELDE, D. (1994): Structural environment of Zr in two inosilicates from Cameroon: mineralogical and geochemical implications. *Am. Mineral.* **79**, 838-847.
- _____, & CALAS, G. (1991): Structural analysis of radiation damage in zircon and thorite: an X-ray absorption study. *Am. Mineral.* **76**, 60-73.
- _____, EWING, R.C. & BROWN, G.E., JR. (1993): The structure of metamict, aperiodic $(\text{Ca,Th})_2\text{Zr}_2\text{Ti}_2\text{O}_{14}$. *J. Mater. Res.* **8**, 1983-1995.
- FREYSSINET, P. (1994): Gold mass balance in lateritic profiles from savanna and rain forest zones. *Catena* **21**, 159-172.
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1937): The principles of the distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc. London* **1**, 655-673.
- _____, (1954): *Geochemistry*. Clarendon Press, Oxford, U.K.
- GORDON, M., JR. & MURATA, K.J. (1952): Minor elements in Arkansas bauxite. *Econ. Geol.* **47**, 169-179.
- JOHAN, Z. & ČECH, F. (1989): Nouvelles données sur la hainite, $[\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{Ti,Zr,Mn,Fe,Nb,Ta})_{1,50}\square_{0,50}](\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_4$ et ses relations cristallographiques avec la götzenite, $\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_4$. *C.R. Acad. Sci. Paris* **308**, sér. II, 1237-1242.
- JOHNSTON, J.H. & NORRISH, K. (1981): A ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study of a selection of Australian and other goethites. *Aust. J. Soil Res.* **19**, 231-237.
- KIMURA, H.S. & SWINDALE, L.D. (1967): A discriminant function using zirconium and nickel for parent rocks of strongly weathered Hawaiian soils. *Soil Science* **104**, 69-76.
- LEVINSON, A.A. (1980): *Introduction to Exploration Geochemistry* (second ed.). Applied Publ. Ltd., Calgary, Alberta.
- MILLOT, G. & BONIFAS, M. (1955): Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et bauxitisation. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace-Lorraine* **8**, 3-20.
- MILNES, A.R. & FITZPATRICK, R.W. (1989): Titanium and zirconium minerals. In *Minerals in Soils Environments* (J.B. Dixon & S.B. Weed, eds.; second edition). Soil Sci. Am., Madison, Wisconsin (1131-1205).
- NESBITT, H.W. (1979): Mobility and fractionation of rare-earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* **279**, 206-210.
- RIETVELD, H.M. (1969): A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 65-71.
- RONOV, A.B., VAINSHTEIN, E.E. & TUZOVA, A.M. (1961): Geochemistry of hafnium, zirconium and some other hydrolyzate elements in clays. *Geochemistry* **4**, 343-355.

- SCHULZE, D.G. (1984): The influence of aluminium on iron oxides. VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethite and estimation of Al from them. *Clays Clay Minerals* **32**, 36-44.
- SCHWERTZMANN, U. (1984): The influence of aluminium on iron oxides. IX. Dissolution of Al-goethites in 6M HCl. *Clay Mineral.* **19**, 9-19.
- SMITH, D.K. & NEWKIRK, H.W. (1965): The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO_2) and its relations to the polymorphism of ZrO_2 . *Acta Crystallogr.* **18**, 983-991.
- SØRENSEN, H. (1974): *The Alkaline Rocks*. John Wiley & Sons, New York, N.Y.
- SOUBIÈS, F., MELFI, A.J., DELVIGNE, J. & SARDELA, I.A. (1991): Mobilidade do zircônio na bauxitização de rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas, Minas Gerais. *Revista Brasileira de Geociências* **21**(1), 17-22.
- STUCKI, J.W. (1985): Iron in soils and clay minerals. *NATO Adv. Study Inst., Ser.* **217**. Reidel, Dordrecht, The Netherlands.
- SWINDALE, L.D. & JACKSON, M.L. (1956): Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand. *Trans. Sixth Int. Congress Soil Science (Paris)* **37**, 233-239.
- TEJAN-KELLA, M.S. FITZPATRICK, R.W. & CHITTLEBOROUGH, D.J. (1991): Scanning electron microscope study of zircons and rutiles from podzol chronosequence at Cooloolia, Queensland, Australia. *Catena* **18**, 11-30.
- ZAKRUTKIN, V.E. & SHVETSIVA, I.V. (1974): Zircon in the bauxites of the southern Timan region. *Litologiya i Polznye Iskopaemye* **5**, 32-40.
- ZEISSINK, H.E. (1971): Trace element behaviour in two nickeliferous lateritic profiles. *Chem. Geol.* **7**, 25-36.

Received July 29, 1998, revised manuscript accepted March 15, 1999.

4- SÍNTESE DOS RESULTADOS DO ESTUDO DOS PERFIS BAUXÍTICOS DO MORRO DO CRISTO

O morro do Cristo apresenta um tinguaito rico em Zr (em torno de 900 ppm), o qual se encontra essencialmente no interior de duas das quatro fases minerais maiores: a hainita (fluorozirconossilicato) com teor médio de 4% ZrO_2 e a aegirina com 0,2% ZrO_2 ; nas duas outras fases maiores, ortoclásio e nefelina, o Zr encontra-se ausente. Pequenas quantidades de Zr foram detectadas em cristais de titanita e de apatita. A composição química da hainita apresenta algumas variações, podendo ser o resultado de uma cristalização tardia, que reflete, portanto, heterogeneidades de composição dos líquidos silicatados residuais, com fraco poder de difusão.

Foi encontrado um cortejo de minerais acessórios diversos, tais como a aenigmatita e outros minerais não identificados: óxidos de Fe-Ti-Mn (do tipo pirofanita-ilmenita), de Mo-Fe, carbonatos, óxidos de Sr, muitas vezes enriquecidos em La, Ce e Nd, e silicato de Pb.

O tinguaito, rocha mãe da bauxita do morro do Cristo, corresponde a um nefelina sienito microgranulado de estrutura maciça, não afetado pela alteração de origem hidrotermal dominante no maciço alcalino. Ele forma um relevo abrupto, que sob a ação de um clima tropical úmido, evolui rapidamente para um espesso manto bauxítico.

A transformação rocha-bauxita corresponde a substituição progressiva dos minerais primários por uma primeira geração de minerais supérgenos (oriundos, essencialmente, da alteração dos feldspatóides), seguida por várias fases de precipitação de produtos cristalizados ou amorfos (plasmas) em condição oxidante. Esta sucessão de eventos é ilustrada pela presença de depósitos concêntricos no seio da bauxita, que correspondem ao preenchimento ulterior dos poros criados durante o primeiro estágio de transformação, assim como no decorrer das remobilizações.

No final do processo, a rocha mãe é transformada diretamente numa bauxita, sem horizonte saprolítico intermediário, apresentando somente uma zona de transição de 4 mm de espessura (córtex), na qual subsistem ainda alguns minerais primários dispersos em uma matriz de minerais secundários. A bauxita constitui um material mais ou menos coerente, muito poroso (cerca de 60% do volume da bauxita corresponde a poros), e com densidade ($d=0,9$) muito inferior à da rocha mãe ($d=2,6$). A estrutura da bauxita corresponde a uma relíquia da estrutura magmática do tinguaito. Apresenta uma composição química muito depurada em comparação àquela do tinguaito. Al, Fe e Ti são os principais elementos concentrados na bauxita, devido sua imobilidade em condições supérgenas. Como consequência, este material possui uma paragénese simples, com dois constituintes maiores, a gibbsita $Al(OH)_3$ (35% do volume total) e a goethita $Fe(OH)_3$ (5% do volume total), e alguns minerais acessórios, tais como o anatásio, além de outros produtos mais ou menos amorfos. Estes últimos, essencialmente constituídos de Fe e/ou de Ti são portadores da maior parte dos elementos traços existente na bauxita, acumulando-se durante os processos de lateritização (V, Pb, Th) e constituem também armadilhas para as terras raras (Ce, Nd e Nb), assim como para Hf, F e Zr.

As diferentes análises efetuadas nestas alteritas (DRX, microsonda eletrônica e MEV) mostram que todos os portadores primários do tinguaito foram dissolvidos e, que apesar disso, o Zr (uma parte ou a totalidade do estoque inicial do tinguaito) ainda permanece presente na alterita, com teores variando entre 1000 e 2850 ppm de Zr. Estes teores, sempre superiores ao teor em Zr do tinguaito, sugerem uma acumulação aparente durante os processos de lateritização (mas como foi discutido antes, a distribuição aleatória da haínita no tinguaito impossibilita qualquer especulação sobre uma comparação entre as concentrações em Zr da rocha mãe e de seu produto de alteração).

No córtex de alteração do tinguaito, o Zr encontra-se no interior de fases oriundas da dissolução incongruente dos portadores primários (haínita, aegirina ou titanita): a morfologia fragmentada prova que se tratam de produtos provenientes da dissolução parcial dos minerais primários. Estas fases, compostas de Ti e Zr, apresentam traços de Fe, Ce e as vezes de Ca, K e Nb. Elas teriam tendência de liberar progressivamente estes elementos alcalinos.

Na bauxita *sensus stricto*, o Zr, com teores de cerca de 1% ZrO_2 , concentra-se nas fases de composição do tipo goethita aluminosa, enriquecidas em Ti e as vezes de Ce, Nb, Th, Pb, Mo, Zn e F. Estas fases apresentam-se com formas prismáticas nas proximidades do córtex de alteração, e tornam-se grânulos arredondados nos estágios mais evoluídos (10-50 μm de diâmetro). O Zr nunca aparece associado ao Al ou ao Mn. As análises por cartografia elementar de algumas destas fases permitem verificar que Zr, Ti e Fe concentram-se nas mesmas zonas.

Os resultados obtidos no perfil MC, discutidos com mais detalhe na presente tese, são análogos aos resultados obtidos para o perfil PCMC (Duvalliet *et al.* 1999). O estudo cristalográfico do Zr (espectroscopia de absorção X) nos produtos goethíticos, permitiu concluir que o Zr encontra-se numa forma do tipo baddeleita adsorvidos na superfície dos cristais de goethita.

O estudo da composição química efetuado em diferentes frações granulométrica do material bauxítico do perfil MC mostrou que o Zr concentra-se, preferencialmente, nas fases grosseiras (>2 μm), podendo corresponder ao tamanho dos grânulos, ou a fragmentos destes, enquanto que Fe e Ti concentram-se na fração argila (<2 μm). Hf e Nb apresentam a mesma repartição que Zr e exibem uma correlação positiva com esse elemento.

Estes resultados permitem eliminar qualquer dúvida sobre o fato do Zr não se acumular sob a forma de zircão na bauxita, como sugerido por diversos autores (Federickson 1948, Zakrutin and Shvetsiva 1974, ...) mas sim associado a um plasma hidratado de Zr, contendo traços de Hf, F e Nb. Este plasma mostra evidências de mobilização do Zr (concentração nos grânulos ou na sua periferia) e ocorre sempre em associação ou em contato com as fases goethíticas. Esta observação poderia indicar uma evolução em direção a uma segregação das zonas com Fe e Zr. O Zr, inicialmente em associação com as fases ferríferas (sob forma análoga a da baddeleita adsorvida à superfície dos cristais de goethita) tende individualizar-se para formar uma fase totalmente independente, sendo de melhor cristalinidade e mais estável.

A mudança de fase mineral e de morfologia (cristais prismáticos de haínita, aegirina e titanita no tinguaito) para formas de ZrO_2 associadas aos cristais de goethita na bauxita evidenciam a mobilização do Zr,

junto com o Fe, durante a bauxitização do tinguaito. As observações microscópicas realizadas no cortex de alteração confirmam a filiação entre estes produtos. A presença de F (agente complexante privilegiado do Zr) em quantidade notável na haínita pode ter tido um papel importante na entrada em solução deste último.

O material MC2d, que deriva de um tipo de rocha diferente (provavelmente de granulação grosseira) do tinguaito da base do perfil contém além dos constituintes minerais principais da bauxita (gibbsita e goethita), também uma certa quantidade de caolinita. A presença de um pequeno filão de cerianita, testemunha a passagem de fluidos hidrotermais.

Neste material, o Zr localiza-se, de maneira sistemática, nas microfissuras orientadas, representando o elemento maior (até 29% ZrO_2) de fases hidratadas (20-30% H_2O), contendo traços de Nb, Hf e F, e isentas de Ti e Fe, os quais estão presentes nas zonas vizinhas. A identidade mineralógica destas fases zirconíferas ainda permanece desconhecida.

Finalmente, os resultados das análises químicas realizadas nas diferentes amostras do perfil do morro do Cristo confirmam que Ga concentra-se nos produtos bauxíticos. Porém, nunca foi encontrado, no decorrer das observações microscópicas, e não conhecemos sua(s) fase(s) portadora(s), nem na rocha mãe, nem na bauxita. Valetton *et al.* (1997) encontrou o mesmo problema em bauxitas do maciço de Poços de Caldas e supõe, assim como Bardossy and Aleva (1990), que Ga (como V e U) encontra-se disperso de maneira homogênea nos plasmas goethíticos ou gibbsíticos e nos intercrescimentos de fases diversas na bauxita.

PEDRA BALÃO

1- SITUAÇÃO GEOGRÁFICA

O sítio de Pedra Balão localiza-se ao norte da cidade de Poços de Caldas, encravado no alto relevo do dique periférico do maciço de Poços de Caldas (figura PB1).

Figura PB1: Mapa geológico do maciço de Poços de Caldas (segundo Ellert 1959 e Bjönberg 1959) e localização do afloramento da Pedra Balão.

2- ESTUDO DO PERFIL DE ALTERAÇÃO PB

2-1 Estudo do lujaurito

A rocha mãe do perfil amostrado em Pedra Balão é um lujaurito. A colocação dos lujauritos de Poços de Caldas pertence a última fase da evolução magmática do maciço chibinitico (D.N.P.M. 1970, Ulbrich *et al.* 1979, Ulbrich and Gomes 1981, Ulbrich 1984). O termo de lujaurito, definido por Ramsay em 1890, designa um nefelina sienito granulado, rico em um ou mais zirconossilicatos, no qual os diferentes minerais são

visíveis a olho nu. O lujaurito estudado é muito semelhante àquele estudado por Delvigne *et al.* (1987) no próprio maciço de poços de Caldas. O zirconossilicato do lujaurito de Pedra Balão é a eudialita. No afloramento, a eudialita forma conjuntos policristalinos, com cristais centimétricos de cor rosa, que se distribuem em uma massa granulada de cor azul escura (foto PB1). Os piroxênios formam um fundo contínuo, ondulado, que englobam os demais minerais claros da rocha. A foto PB1 apresenta os dois tipos de amostras de rocha coletados na região, ilustrando de forma nítida a heterogeneidade de composição em eudialita: a amostra SPB1, de cor azul escuro, foi coletada nas imediações do perfil e a amostra SPB2 na base do perfil, apresentando numerosas manchas rosas de eudialita.

Foto PB1: Fragmentos de lujaurito de Pedra Balão (a=SPB1, b=SPB2).

2-1-a Química

A composição química global do lujaurito de Pedra Balão é apresentada na tabela PB1. Relativamente pobre em Si e Nb, quando comparada com os dados da literatura, o lujaurito estudado é muito similar aos lujauritos do Lovozero e Red Wine no Canadá. Trata-se de uma rocha rica em Fe, Zr, Sr, Ce e La. A análise das duas amostras SPB1 e SPB2 confirma a diferença de teor em Zr, sugerida pela abundância de eudialita em cada uma. Notamos, também, que esta rocha é rica em Ga, com teores entre 30 e 50 ppm.

Amostra	SPB1	SPB2	a	b	c	d	e	f	g
SiO ₂	45,25	45,11	56,15	54,9	53,5	57,41	53,11	53,12	52,52
Al ₂ O ₃	13,25	13,53	19,26	19,2	16,44	20,85	15,63	15,96	13,06
Fe ₂ O ₃	9,63	7,28	4,44	3,8	8,72	3,03	8,54	9,15	na
FeO	na	na	na	0,2	1,48	0,88	3,36	1,32	8,99
MnO	0,48	0,65	0,26	0,33	0,47	0,16	0,08	0,22	0,76
MgO	0,22	0,12	0,08	2,9	1,05	0,48	3,09	0,74	3,27
CaO	2,27	3,14	1,12	0,7	1,5	0,46	4,71	0,74	3,27
Na ₂ O	6,17	4,04	7,59	9,66	9,98	7,07	7,01	11,2	8,42
K ₂ O	5,23	5,34	7,78	7,48	4,58	6,7	3,38	3,35	5,52
TiO ₂	0,44	0,33	0,22	0,2	0,86	0,5	0,42	0,28	0,49
P ₂ O ₅	0,12	0,03	0,05	na	na	0,03	na	0,03	0,07
ΣOx	84,25	81,35	99,02	100,7	100,3	99,49	99,57	98,72	95,83

Amostra	SPB1	SPB2	a	b
As	<dl	7	Na	na
Ba	110	<dl	192	na
Co	6	<dl	5	na
Cr	33	12	5	150
Cs	26	5	na	na
Cu	2	<dl	31	5
F	1045	75	na	na
Nb	<dl	<dl	311	150
Ni	<dl	<dl	5	1200
Pb	94	54		
Rb	205	225	263	400
S	1716	4757	na	na

Amostra	SPB1	SPB2	a	b
Sr	1411	2484	2250	1200
V	192	123	81	20
Y	42	106	20	20
Zn	210	456	190	150
Zr	5808	7951	3466	1000
La	116	563	113	250
Ga	51	32	36	20
W	<dl	<dl	na	na
Hf	64	131	na	na
Th	<dl	13	14	100
Nd	46	106	14	20
Ce	123	335	100,3	350

Tabela PB1: Composição química global do lujaurito de Pedra Balão (ICP-AES); em %peso de óxidos e ppm de elemento químico.

dl=limite de detecção

(a): sienito a eudialita do maciço do Tamazeght (Khadem Allah 1993)

(b): sienito a eudialita do maciço do Tamazeght (Kadar 1984)

(c): lujaurito da península de Kola (Ramsay 1834, in Johannsen 1938)

(d) e (e) lujauritos de Karnasurt, Lovozero (Vlasov 1966)

(f) lujaurito de Illimaussaq (Fergusson 1970)

(g) lujaurito de Red Wine, Canada (Curtis *et al.* 1974)

O cálculo do coeficiente de agpaicidade (Ussing 1912) para as amostras SPB1 e SPB2 forneceram respetivamente os seguintes resultados: $[(Na+K)/Al]_{SPB1} = 1,27$ e $[(Na+K)/Al]_{SPB2} = 1,04$. Estes coeficientes são intermediários (SPB2) a agpaítico (SPB1), confirmando assim que o lujaurito de Pedra Balão corresponde a um termo evoluído da diferenciação magmática envolvida na formação do maciço de Poços de Caldas. A diferença de coeficiente entre as amostras SPB1 e SPB2 reflete o fato da amostra SPB1 ser mais rica em elemento incompatíveis.

2-1-b Petrologia e composição química dos diferentes constituintes minerais

Quatro constituintes maiores foram identificados por difração dos raios X e microscopia ótica. Por ordem de abundância são: feldspato, feldspatóide, clinopiroxênio e eudialita. Estas fases são características de uma paragênese agpaítica.

2-1-b-1 Constituintes maiores

2-2-b-1- α Feldspato

Os cristais de feldspato são automorfos (foto PB2) e grandes, da ordem centimétricos. Apresentam na maior parte geminação de Carlsbad. Os cristais são orientados paralelamente à foliação da rocha e são envolvidos por uma matriz de prismas de piroxênio. Eles contêm numerosas microinclusões de uma outra família de piroxênio, em microcristais orientados paralelamente entre-si e às bordas das prismas de feldspato. As análises químicas revelam tratar-se de cristais de ortoclásio quase puros ($\leq 0,1$ apfu de Na e $\geq 0,9$ apfu de K). Aparentemente, os cristais de ortoclásio não apresentam Zr, apesar de ter sido encontrados teores baixos em um cristal analisado. Acredita-se que esta associação corresponde a uma possível contaminação.

Foto PB2: Cristal automorfo de ortoclásio, envolvido por eudialita. Vista ao microscópio ótico em luz natural a esquerda e em luz polarizada a direita.

Ponto	M	(min-max)
Na ₂ O	0,64	(0,16-0,96)
MgO	0,00	(0,00-0,00)
Al ₂ O ₃	17,69	(17,36-17,86)
SiO ₂	64,32	(63,63-65,16)
Cl	0,01	(0,00-0,05)
K ₂ O	15,70	(15,09-16,37)
CaO	0,00	(0,00-0,01)
TiO ₂	0,00	(0,00-0,00)
MnO	0,01	(0,00-0,11)
FeO	0,56	(0,33-0,73)
ZrO ₂	0,01	(0,00-0,09)
La ₂ O ₃	0,02	(0,00-0,07)
Ce ₂ O ₃	0,03	(0,00-0,24)
O=Cl	0,00	(0,00-0,01)
ΣOx%	99,00	(98,43-100,3)

Ponto	M	(min-max)
Na	0,06	(0,01-0,09)
Mg	0,00	(0,00-0,00)
Al	0,97	(0,96-0,99)
Si	3,01	(2,99-3,02)
Cl	0,00	(0,00-0,00)
K	0,94	(0,90-0,98)
Ca	0,00	(0,00-0,00)
Ti	0,00	(0,00-0,00)
Mn ²⁺	0,00	(0,00-0,00)
Fe ²⁺	0,02	(0,01-0,03)
Zr	0,00	(0,00-0,00)
La	0,00	(0,00-0,00)
Ce	0,00	(0,00-0,00)
ΣCation	5,00	(4,99-5,02)

Tabela PB2: Composição química pontual média (M) de oito cristais de feldspato do lujauro de Pedra Balão (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 8 oxigênios.

2-1-b-β Feldspatóide

Os cristais de feldspatóide são grandes (foto PB3), prismáticos, de forma pseudohexagonal, isolados ou agrupados, ocorrendo muitas vezes associados aos feldspatos e, como eles, cercados por prismas de aegirina. Os cristais são menores que os de feldspato, e contêm numerosas inclusões de microcristais de aegirina, sem orientação preferencial.

As análises químicas pontuais (tabela PB3) mostram composições fortemente sódicas para a nefelina (Na,K)AlSiO₄. A maioria das análises apresentam um excesso de Si (0,2 a 0,3 apfu de Si em excesso) que compensa o déficit em Na. O total em peso de óxidos destas análises, relativamente baixo, ilustra um já avançado estado de alteração dos cristais de nefelina. Observa-se traços de alteração hidrotermal, manifestado pela presença de produtos amorfos, como a cancrinita Na₃CaCO₃[AlSiO₄]₃ e a natrolita [Na₂Al₂Si₃O₁₀.2H₂O] essencialmente. As análises químicas parecem, então, corresponder a uma mistura de nefelina e seus produtos de alteração.

Ponto	M	(min-max)	a	b
Na₂O	14,37	(12,70-6,26)	15,38	11,11
MgO	0,01	(0,00-0,02)	na	na
Al₂O₃	30,56	(28,17-4,41)	32,92	29,5
SiO₂	47,80	(40,67-1,32)	44,32	45,95
Cl	0,01	(0,00-0,05)	na	na
K₂O	1,25	(0,05-6,50)	6,37	0,08
CaO	0,44	0,00-1,02)	na	2,73
TiO₂	0,01	(0,00-0,04)	na	na
MnO	0,05	(0,00-0,17)	na	na
FeO	0,13	(0,01-0,29)	0,69	0,08
ZrO₂	0,01	(0,00-0,08)	na	na
La₂O₃	0,05	(0,00-0,11)	na	na
Ce₂O₃	0,09	(0,00-0,44)	na	na
O=Cl	0,00	(0,00-0,01)	-	-
ΣOx%	94,78	(93,67-8,12)	99,68	99,99

Na	0,68	(0,60-0,74)	0,59	1,36
Mg	0,00	(0,00-0,00)	na	na
Al	0,87	(0,80-0,98)	0,57	2,2
Si	1,16	(1,06-1,23)	1,39	2,91
Cl	0,00	(0,00-0,00)	na	na
K	0,04	(0,00-0,11)	0,12	0,01
Ca	0,01	(0,00-0,03)		0,19
Ti	0,00	(0,00-0,00)	na	na
Mn²⁺	0,00	(0,00-0,00)	na	na
Fe²⁺	0,00	(0,00-0,01)	0,01	0
Zr	0,00	(0,00-0,00)	na	na
La	0,00	(0,00-0,00)	na	na
Ce	0,00	(0,00-0,00)	na	na
ΣCation	2,76	(2,71-2,92)	-	-

Tabela PB3: Composição química pontual média de nove cristais de nefelina do Iujaurito (amostra SPB2) de Pedra Balão (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 4 oxigênios. (a) & (b) correspondem respectivamente à composição química média de uma nefelina e de uma natrolita do sienito a eudialita do maciço do Tamazeght (Khadem Allah 1993).

Foto PB3: Cristal subhexagonal de nefelina, cercado por prismas alongados de piroxênio, contendo numerosas pequenas inclusões deste mesmo mineral. Vista ao microscópio ótico em luz natural.

2-1-b- χ Clinopiroxênio

Distinguem-se duas famílias de piroxênios: uma, forma cristais microscópicos que ocorrem como inclusões nos cristais de nefelina, ortoclásio e eudialita, e, outra, constitui prismas milimétricos, isolados no interior da nefelina e eudialita, formando cristais bipiramidais (foto PB4) com clivagens a 93° , ou então, formando finos bastões de vários milímetros de comprimento, que cercam os outros minerais (foto PB5). Estas duas famílias possuem as mesmas características óticas e uma composição química análoga, diferenciando-se, unicamente, sob o ponto de vista da sua morfoscopia. Estes cristais apresentam um pleocroísmo nítido de verde oliva a amarelo, típico da aegirina $(\text{Na,Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$. Estes minerais apresentam-se totalmente inalterados.

Foto PB4: Cristal de nefelina cercado por numerosos prismas alongados de piroxênio, contendo numerosas finas inclusões deste mesmo mineral. Vista ao microscópio ótico sob luz natural.

Foto PB5: Cristal de eudialita cercado por numerosos prismas alongadas de piroxênio, contendo numerosas finas inclusões deste mesmo mineral. Vista ao microscópio ótico sob luz natural.

Nos prismas de feldspato, os microcristalitos de piroxênio são paralelos entre-si, paralelos às suas bordas e concentrados no seu centro, enquanto que na nefelina eles não apresentam orientação preferencial.

Os piroxênios do lujauro tem uma composição química homogênea característica da aegirina $(\text{Na,Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$ (tabela PB4). Eles são ricos em Fe e Na e situam-se próximos ao polo aegirina $\text{NaFe}^{3+}\text{Si}_2\text{O}_6$. A fórmula estrutural média (M) é $(\text{Na}_{0,83}, \text{Ca}_{0,16})_{0,98}(\text{Fe}^{3+}_{0,85}, \text{Al}_{0,03}, \text{Mg}_{0,07}, \text{Ti}_{0,03})_{1,00}\text{Si}_{1,98}\text{O}_6$; todo o ferro encontra-se sob a forma Fe^{3+} . A aegirina contém sempre Zr, em concentrações oscilando entre 0,11 e 0,25% de ZrO_2 . Estes teores são semelhantes aos observados nas aegirinas do tinguaito do morro do Cristo.

No	M		
SiO₂	52,07	Si	1,98
Al₂O₃	0,69	Al	0,03
Na₂O	11,19	Fe³⁺	0,85
K₂O	0,01	Na	0,82
CaO	3,81	K	0,00
MnO	0,65	Ca	0,15
MgO	1,16	Mn	0,02
TiO₂	1,06	Mg	0,07
ZrO₂	0,15	Ti	0,03
Fe₂O₃	29,58	Zr	0,00
Total	100,22		

Tabela PB4: Composição química pontual média (M) de 17 cristais de piroxênio do lujauro (amostra SPB2) de Pedra Balão (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 6 oxigênios.

2-1-b-δ Eudialita

A eudialita é um ciclosilicato constituído por cadeias de anéis de 3 e 9 tetraedros SiO_4 (Deer *et al.* 1986). Pertence ao sistema trigonal e cristaliza no grupo de espaço $R\bar{3}m$ (Giuseppetti *et al.* 1971, Golyshev *et al.* 1971, Johnsen and Gault 1997). Várias proposições para o cálculo da fórmula estrutural foram feitas (Giuseppetti *et al.* 1971, Deer *et al.* 1986, Mandarino 1999) e, recentemente, Johnsen and Gault (1997) completam a lista através de um procedimento mais adaptado à determinação da estequiometria deste mineral com uma base de 78 oxigênios: $\text{Na}_{15} \text{Ml}_6 \text{M}_2 \text{Zr}_3 \text{M}_3 \text{Si}_{25}\text{O}_{73}$ (O, OH, H_2O)₃ X₂, com X = F (Cl, OH, H_2O), $\text{Ml}^{\text{VI}} = \text{Ca}$ (Mn, REE, Y), $\text{M}_2^{\text{IV}} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} , $\text{M}_2^{\text{V}} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , $\text{M}_3^{\text{VI}} = \text{Nb}$ (W, Ta). É a partir deste método que efetuamos nossos cálculos.

A eudialita forma grandes placas incolores a rosa pálido, monocristalinas, contendo numerosas inclusões de aegirina (foto PB6). Estas placas não têm forma própria, e são delimitadas pelos contornos automorfos dos outros minerais. A eudialita parece impregnar todos os outros minerais, sendo a última fase a se cristalizar entre as quatro principais, o que é concordante com os trabalhos de Kogarko *et al.* (1982), que mostram que nos nefelina sienitos agpaíticos, que contém menos de 1% ZrO_2 (caso do lujauro de Pedra

Balão que contém entre 0,5 e 0,8% ZrO_2), a eudialita cristaliza mais tarde que os principais minerais formadores da rocha.

Quando fresca, a eudialita é incolor em luz natural e apresenta birefringência fraca (cinza azulado, foto PB2). Mas numerosos cristais são atravessados por uma rede irregular de fissuras limitadas por finas bandas denteadas em direção ao centro do cristal. Estes produtos apresentam uma cor violácea, altamente pleocroica, que polarizam no bege. Trata-se, provavelmente, de catapleiita (Delvigne *et al.* 1987) e sua gênese estaria ligada a um processo de alteração de origem hipógena.

Os difratogramas de raios X da eudialita apresentam variações sobretudo no que concerne a intensidade de um certo número de reflexões (de extinção a intensidades máximas). O estudo de Johnsen and Gault (1997) mostra que existem correlações entre a composição química da eudialita e a intensidade de certas reflexões. A relação (003) revelou-se ser um bom indicador da razão $\Sigma\text{Nb,REE,Mn,F}/\Sigma\text{Si,Ca,Fe,Cl}$. O diagrama de pó (Debye-Scherrer) de um fragmento de eudialita de Pedra Balão revela tratar-se de uma eudialita pobre em terras raras e evidencia também a presença de catapleiita, um silicato de Zr, $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que tanto pode ser primário, como resultar da alteração hidrotermal da eudialita.

As análises da eudialita na microsonda eletrônica mostram teores em Si, Zr, Na, Ca, Mn, Fe relativamente variáveis (tabela PB5), mas a composição química fica globalmente comparável com as composições químicas apresentadas na literatura (Harris et Rickard 1987, Mandarino et Sturman 1978, Wooley *et al.* 1992, Harris *et al.* 1982, Khadem Allah 1993, Johnsen and Gault 1997, Johnsen *et al.* 1998, Olivo and Williams-Jones 1999, Johnsen *et al.* 1999a, 1999b). A fórmula estrutural média obtida para a eudialita de Pedra Balão é: $(\text{Na}_{10,41}, \text{Ca}_{0,24})_{10,65} \text{Ca}_6 (\text{Fe}_{1,21}, \text{Mn}_{1,63})_{2,84} (\text{Zr}_{3,21}, \text{Ti}_{0,18})_{3,39} (\text{Si}_{27,85}, \text{Al}_{0,17})_{28,02} \text{O}_{73} (\text{H}_2\text{O})_{2,68} \text{F}_{0,21} \text{Cl}_{1,14}$.

De uma maneira geral, as análises mostram sempre um déficit em Na, de 3 a 9 apfu*; e teores notáveis em Sr. Johnsen and Gault (1997) sugerem que este elemento, de coordenação elevada, entra no poliedro Na. As análises químicas parecem corroborar esta hipótese, pois teores elevados em Sr são acompanhadas de déficit em Na, e inversamente, teores altos de Na corresponderiam a concentrações baixos em Sr. No entanto, os déficits de Na associados a análises químicas com baixa fechamento poderiam sugerir tratar-se de: i) minerais hidratados (como a eudialita) quando submetidos ao bombardeamento pelo feixe eletrônico da microsonda sofrem migrações dos elementos (Autefage et Fontan 1985); ii) sinais de alteração da eudialita: o sódio sendo um dos primeiros elementos lixiviados durante os processos de alteração, pode ter sido arrancado à estrutura, e sua ausência poderia ser compensada por água de umidade como a figura PB2 o sugere. Raastsvetaeva *et al.* (1990) tem encontrado uma eudialita na qual Na é parcialmente substituído por H_3O^+ (e K, mas não é o caso aqui pois as concentrações em K são quase constantes).

	M	(min-max)		M
SiO ₂	52,86	(50,46-55,31)	Si	27,85
Al ₂ O ₃	0,28	(0,07-0,07)	Al	0,17
FeO	2,75	(1,59-3,72)	Fe	1,21
Na ₂ O	10,27	(6,31-13,08)	Na	10,49
K ₂ O	0,63	(0,48-0,75)	K	0,42
CaO	11,05	(10,10-1,70)	Ca	6,24
MnO	3,66	(2,83-4,94)	Mn	1,63
MgO	0,03	(0,00-0,09)	Mg	0,03
TiO ₂	0,45	(0,33-0,53)	Ti	0,18
ZrO ₂	12,48	(11,49-3,20)	Zr	3,21
La ₂ O ₃	0,20	(0,16-0,31)	La	0,04
Ce ₂ O ₃	0,27	(0,05-0,63)	Ce	0,05
SrO	2,30	(2,01-3,11)	Sr	0,70
Cl	1,28	(1,10-1,44)	Cl	1,14
F	0,12	(0,12-0,12)	F	0,21
Soma	97,15	(93,79-100,4)		
Cl=O	-0,29	-(0,25-0,32)		
Total	97,44	(94,04-100,93)		

Tabela PB5: Composição química pontual média (M) obtida a partir de 23 cristais de eudialita do Ijuaurito (amostra SPB2) de Pedra Balão (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 78 oxigênios.

A série de análises efetuadas revela, ainda, que existem composições químicas variáveis na escala do cristal, como o mostra as imagens MEV (figuras PB3 e PB4). Observa-se uma grande gama de composições químicas. Os domínios de eudialita podem ser constituídos de numerosos enclaves micrométricos (figura PB3), que apresentam ligeiras nuances de cores. As análises EDS, destas diferentes zonas, mostram efetivamente variações de concentração em Zr, Fe, Ti, Ca, Na, Si e Mn (espectros a, b, c figura PB3). A existência de heterogeneidades de composição química na escala do cristal poderiam ser devidas à cristalização tardia, que poderiam refletir as heterogeneidades de composição dos líquidos silicatados residuais com fraco poder de difusão (hipótese proposta por Jones and Peckett (1980) para explicar as diferenças de composição das aegirinas do complexo de Motzfeldt, na Groenlândia).

No entanto, os *déficits* de átomos na estrutura da eudialita, em particular em Na, podem ser atribuídos a sua alteração: os cristais apresentam fissuras paralelas preenchidas por um material enriquecido em Zr, Ca e Ce (figura PB4 espectro b) provavelmente oriundo de um processo de alteração, de origem hidrotermal. Nota-se a presença de finas partículas de óxidos e de fosfatos de terras raras (Ce, La Nd) no seio dessas fissuras (espectro d, e, f figura PB3). Porém, a diferenciação dos elementos incompatíveis (cujas terras raras fazem parte) efetua-se tardiamente na cristalização do magma. A presença de fases minerais, ricas em terras raras, nas fissuras da eudialita, indica sua cristalização posterior, o que confirma a hipótese de um processo de alteração tardi-magmático ou hidrotermal.

Figura PB3: Domínios de eudialita do leucito de Pedra Balão. Fotos MEV (elétrons retroespalhados) e espectros WDS.

Figura PB4: Domínios de eudialita do Ijuaurito de Pedra Balão. Fotos MEV (elétrons retroespalhados) e espectros WDS.

Em resumo, a eudialita de Pedra Balão constitui uma fase tardia que forma grandes domínios impregnando o esqueleto mineral precoce, composto de ortoclásio, nefelina e aegirina. Ela apresenta uma composição química variável, particularmente rica em Zr, Ca, Cl e Sr, e pobre em Nb e Na.

A importante rede de fissuras demarcadas pela catapleiita que afeta os cristais de eudialita, assim como o déficit em Na destes cristais, são fatores que testemunham a existência de transformação de origem post-magmática ou hidrotermal.

2-1-b-2 Minerais acessórios

Em contato com a nefelina foi observada a existência de mosaicos de cristais subhexagonais de natrolita primária (foto PB7).

Foto PB7: Mosaico de cristais subhexagonais de natrolita primária.

Numerosas outras fases acessórias foram identificadas, somente após observações ao MEV ou por DRX em função de seu tamanho microscópico e propriedades óticas pouco características: catapleiita $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cancrinita $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$, molibdenita MoS_2 , fluorita, óxidos de Sr, La, Ce (figura PB5) e minerais opacos do grupo da monazita ABO_4 com $\text{A}=\text{La, Ce, Nd}$ e $\text{B}=\text{P, Si}$.

Figura PB5: Óxidos de Sr, La, Ce (fase b) do lujauroite de Pedra Balão. Fotos MEV (elétrons retroespalhados) e espectros WDS.

2-1-b-3 Sequência de cristalização

Entre os quatro maiores componentes (ortoclásio, aegirina, nefelina e eudialita), a aegirina é o primeiro mineral a se cristalizar (encontra-se em inclusão nos três outros minerais). Distingue-se, porém, dois fácies de aegirina: um, representado pelos finos bastões (alguns μm de comprimento) localizados dentro dos cristais de ortoclásio e nefelina, e outro, constituindo cristais maiores (milimétricos), prismáticos ou em bastões, organizados em feixe nos contatos entre os grãos dos outros constituintes minerais maiores, ou isolados nos cristais de eudialita. Trata-se na realidade de uma mesma geração (mesma composição química). Certos cristais foram aprisionados durante sua cristalização, pelos cristais de ortoclásio e nefelina devido a uma cinética de cristalização mais rápida (a orientação dos bastões de aegirina nos cristais de ortoclásio testemunha de uma sincristalização).

Enfim, a eudialita molda o esqueleto mineral constituído pelas outras três fases minerais maiores (Kogarko *et al.* 1982). A distribuição desigual da eudialita, na forma de uma matriz policristalina com indivíduos centimétricos, torna difícil a avaliação da composição modal da rocha, como evidenciam os teores variáveis de Zr diferentes nas amostras SPB1 e SPB2. Em certos casos, a porcentagem de eudialita pode ultrapassar 10%.

2-1-b-4 Conclusões sobre a mineralogia do lujaaurito

O lujaaurito de Pedra Balão apresenta uma paragénese mineralógica típica das rochas agpaíticas (aegirina e eudialita), de total acordo com seu coeficiente de agpaicidade em torno de 1,04-1,27.

2-1-b-5 Conclusão: estoque inicial de Zr do lujaaurito

Finalmente, o estoque inicial em Zr do lujaaurito avaliado entre 5000 e 8000ppm, distribui-se entre dois portadores primários. A eudialita é o principal vetor, tanto pela sua abundância na rocha, como pelos teores elevados em Zr (12,2% de ZrO_2 em média). Porém a aegirina também participa do estoque de Zr, com teores de até 0,3% de ZrO_2 e maior abundância na rocha.

Deve-se notar a ausência de zircão nesta rocha, o que deve ser considerado normal, de acordo com a presença de eudialita, minerais cujos domínios de estabilidade são pouco ou não compatíveis. Nenhuma das diferentes técnicas utilizadas (microscopia ótica e eletrônica

a, DRX sobre rocha total ou após ataque químico seletivo e separação densitométrica) permitiu detectar sua presença.

O estoque inicial de Zr encontra-se associado a eudialita e a aegirina, que são minerais facilmente alteráveis, permitindo dessa forma sua liberação e passagem para o meio superficial.

2-2 Estudo petrográfico da alteração do lujaaurito

O maciço de Poços de Caldas sofreu diversos episódios de alteração hidrotermal antes da lateritização. O perfil de alteração amostrado é atravessado por um filão proveniente da circulação de fluidos hidrotermais, que da mesma forma afetaram, parcialmente, o lujaaurito. A organização dos cristais de aegirina deve ter facilitado a infiltração destes fluidos que agiram unicamente sobre os cristais de nefelina e eudialita. Os processos de alteração supérgena seguiram as mesmas vias privilegiadas que os processos de alteração hidrotermal, mas sua rede pode atingir minerais magmáticos intatos. A seguir, será apresentada uma descrição minuciosa de todas as etapas de alteração da paragénese primária do lujaaurito, começando pelos processos de alteração hidrotermal.

2-2-a O filão escuro

Um filão escuro atravessa o perfil de Pedra Balão, com uma orientação oblíqua a 50 cm do lujaaurito (figura PB6). Ele corresponde ao depósito, por fluidos hidrotermais, de um material de cor cinza escuro, de 2 a 4 cm de espessura. Cada lado deste filão é cercado por bandas, de 5mm de espessura, marrons constituídas por “fantasmas” de piroxênios alterados.

Figura PB6: Localização do filão escuro do perfil laterítico de Pedra Balão.

A composição química deste filão (tabela PB6) apresenta teores elevados em Si, Al, Fe, Mn e Ti expressando-se através de uma paragénese simple: gibbsita, goethita, caolinita, assim como anatásio e litioforita $(Al,Li)Mn^{4+}O_2(OH)_2$. A fórmula da litioforita é teórica, pois este mineral não contém sempre Li. Todos estes minerais que constituem o filão, são característicos dos meios lateríticos e testemunham o reequilíbrio do material hidrotermal sob condições supérgenas.

Amostras	SPB5b
SiO ₂	22,28
Al ₂ O ₃	24,63
Fe ₂ O ₃	20,04
MnO	10,46
MgO	<dl
CaO	0,09
Na ₂ O	0,13
K ₂ O	0,59
TiO ₂	12,28
P ₂ O ₅	0,01
ΣOx	91,85
As	6
Ba	3324
Co	<dl
Cr	77
Cs	<dl
Cu	<dl
F	<dl

Amostras	SPB5b
Nb	<dl
Ni	<dl
Pb	524
Rb	89
S	1204
Sn	20
Sr	147
V	674
Y	69
Zn	2305
Zr	1163
La	609
Ga	510
W	<dl
Hf	<dl
Th	178
Nd	261
Ce	883

Este filão é constituído, na realidade, por fragmentos pretos infiltrados pela alterita encaixante (gibbsita, goethita e caolinita) sendo o Mn e o Ti os elementos de origem hidrotermal. Anatásio e litioforita, compostos tipicamente supérgenos resultam, provavelmente, da transformação de minerais portadores de Ti e Mn endógenos, tais como rutilo e criptomelana (Perseil 1972).

2-2-b Alteração hidrotermal parcial do lujaurito

No estudo da mineralogia primária do lujaurito constata-se que mesmo nas amostras mais frescas a nefelina e a eudialita exibem traços da alteração hidrotermal, enquanto a aegirina e o ortoclásio não são afetados por estas transformações. Acredita-se que são estes fluidos, responsáveis pelo depósito do filão escuro, que influenciaram a química e a mineralogia do lujaurito, sem, entretanto, afetarem sua textura e sua estrutura.

2-2-b-1 A nefelina

A nefelina é o mineral o mais sensível aos processos de alteração, sendo o primeiro a mostrar figuras de corrosão. Numerosos cristais são associados a produtos microcristalizados (foto PB8) impossível de serem caracterizados. Entretanto, os estudos realizados permitiram a identificação de alguns produtos oriundos de sua alteração.

Foto PB8: Cristal de nefelina associado a produtos da sua alteração hidrotermal microcristalizados.

2-2-b-1-α Transformação da nefelina em natrolita $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A transformação em natrolita inicia-se, geralmente, na periferia do cristal de nefelina. Esta transformação efetua-se de preferência do lado mais próximo dos prismas de aegirina, que apesar de serem insensíveis a estes processos de alteração, constituem vias privilegiadas para a penetração dos fluidos. A natrolita apresenta-se como agregados mesogranulados de grãos engrenados, sem orientação preferencial, o que lhe confere um aspecto em "mosaico" (foto PB9). A natrolita polariza nas mesmas cores que a nefelina, mas sua organização, muito desordenada, lhe dá uma extinção ondulante similar a do quartzo. Esta geração de natrolita secundária distingue-se, facilmente, da natrolita primária pela sua morfologia (foto PB9).

Foto PB9: Transformação da nefelina em natrolita. Vista em luz natural a esquerda e polarizada a direita. Distingue-se da natrolita primária que forma cristais prismáticos.

A transformação hidrotermal da nefelina em natrolita pode deduzir-se das seguintes equações:

Considerando que as reações efetuam-se a Al constante, a reação (R1) corresponde a neoformação de diasporo ($V_{\text{diasporo}}=17,76 \text{ cm}^3$) em função da dissolução da nefelina ($V_{\text{nefelina}}=54,16 \text{ cm}^3$). O diasporo, sendo uma fase instável em condição de superfície, transforma-se em gibbsita ($V_{\text{gibbsita}}=31,96 \text{ cm}^3$). No contato com a solução, ligeiramente enriquecida em $\text{SiO}_{2\text{aq}}$, graças a reação (R1), ocorre a reação (R2) de transformação da nefelina em natrolita ($V_{\text{natrolita}}=169,72 \text{ cm}^3$).

Adicionando estas duas reações calcula-se a variação de volume:

$$\begin{aligned}\Delta V_{(R1+R2)} &= (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) / V_{\text{inicial}} * 100 \\ &= (V_{\text{natrolita}} + V_{\text{diasporo}} - 3 * V_{\text{nefelina}}) / 3 * V_{\text{nefelina}} * 100 \\ &= (169,72 + 17,76 - 3 * 54,16) / 3 * 54,16 * 100 = 15\%\end{aligned}$$

Há, portanto, uma expansão de volume de 15% durante a transformação hidrotermal da nefelina em natrolita. Esta reação implica uma temperatura anormalmente elevada (entre 150 e 350°C) e uma perda de parte do Na da nefelina.

2-2-b-1-β Transformação da nefelina em analcima ($\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$), cancrinita ($\text{Na}_3\text{CaCO}_3[\text{AlSiO}_4]_3$) e outras fases não identificadas.

Na periferia de certos cristais de nefelina e ao nível dos contatos entre seus cristais e a aegirina, alguns cristais incolores informes e muito birrefringentes foram observados. Eles correspondem a diferentes produtos da alteração hidrotermal da nefelina, dificilmente identificáveis, com composição química variável, hidratada (7-15% H_2O), contendo teores importantes em Na (9-13% Na_2O), Si (47,5-51,2% SiO_2) e Al (18,5-29,4% Al_2O_3). Certas análises químicas, porém, apresentam composições semelhantes à da analcima $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6, \text{H}_2\text{O}$ (Khadem Allah 1993) (tabela PB7) contendo, porém, teores importantes em Fe e Mn.

No	8	25	212
SiO₂	51,16	50,16	47,70
Al₂O₃	29,02	29,39	26,04
FeO	1,47	1,81	2,05
Na₂O	12,93	11,85	10,24
K₂O	0,18	0,07	0,23
MnO	2,66	0,00	3,43
MgO	0,20	0,00	0,03
TiO₂	0,00	0,00	0,00
ZrO₂	0,11	na	0,00
Cl	0,01	0,02	0,00
Total	97,89	93,39	89,73

Tabela PB7: Composição química pontual de cristais incolores do lujauro de Pedra Balão (microsonda eletrônica), em %peso de óxidos. Fórmula estrutural calculada com uma base de 6 oxigênios.

(B1 e B2) composição química de um cristal de analcima (Khadem Allah 1993)

(C1 e C2) composição química de um cristal de cancrinita (Khadem Allah 1993)

na = não analisado.

Como para a transformação nefelina-natrolita, a reação de transformação nefelina-analcima deduz-se de duas reações implicando a neoformação de diasporo instável.

A cancrinita $\text{Na}_3\text{CaCO}_3[\text{AlSiO}_4]_3$, provavelmente microcristalina, detectada por DRX, não foi observada ao microscópio ótico.

Não dispomos de dados sobre os volumes molares da analcima e da cancrinita, mas podemos supor que as variações de volume, se existem, devem ser moderadas. A neoformação de analcima a partir da nefelina implica em uma perda parcial do Na enquanto que a cancrinita implica na existência de um fluido rico em íon carbonato e Ca.

Ao longo do estudo das diferentes transformações hidrotermais da nefelina, distinguem-se dois tipos de reações:

- aquelas que envolvem somente uma fonte de calor (alteração em natrolita e analcima),
- aquelas que implicam também um aporte em elemento Ca^{2+} e CO_3^{2-} (alteração em cancrinita).

Contudo, a coexistência da nefelina com a paragénesis hidrotermal neoformada em meio subsaturado e sílica, impõe uma temperatura dos fluidos hidrotermais inferior a 300°C.

Os cálculos de variação de volume promovidos por estas transformações puderam ser efetuados somente para a reação nefelina-natrolita e indicam que houve expansão. As observações petrográficas permitindo constatar que a textura da rocha inicial é preservada, pode-se pensar que existe um fenômeno compensatório entre as reações envolvidas.

2-2-b-2 Eudialita

Como sugerido pelas análises químicas dos diferentes cristais, a eudialita é parcialmente e muito irregularmente alterada para produtos marrons e opacos, ferríferos e manganésíferos, que formam uma rede irregular de manchas e bandas sinuosas (mineral Y), e de fases incolores (cujo mineral X), muitas vezes microscópicas, bem como a catapleiita, mineral rosa, identificado por DRX.

Levando em consideração a complexidade da fórmula estrutural da eudialita, não serão escritas as reações de sua transformação hidrotermal, mas somente assinaladas as trocas de elementos envolvidas nas interfaces mineral-fluido.

2-2-b-2-α Transformação em catapleiita $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nas lâminas delgadas de amostras frescas de lujauro, certos domínios de eudialita apresentam uma ampla rede de fissuras demarcadas por finas bandas rosadas quando vistas sob luz natural. Estas bandas rosadas são interdenteadas em direção ao centro do cristal de eudialita límpido, que parecem envolver progressivamente estas zonas (foto PB10). Estes produtos, cuja birefringência é mascarada pela sua cor natural, não afetam a monocristalinidade das placas de eudialita, que conservam uma extinção total e única. As fissuras constituem uma abertura para a percolação de fluidos externos e permitem trocas químicas. A cor rosa das bordas destas fissuras corresponde, provavelmente, a microinclusões de catapleiita, mineral comum na alteração da eudialita (Khadem Allah 1993, Kadar 1884, Jones and Larsen 1985). A associação íntima da eudialita com a catapleiita no lujauro de Pedra Balão foi confirmada no estudo aos raios X (difratograma de pó Debye-Scherrer) de um fragmento de eudialita que revelou a presença destes dois minerais. Numerosas imagens MEV (figuras PB7 e PB8) mostram que os cristais de eudialita possuem uma grande heterogeneidade na escala micrométrica: observou-se (figura PB1 ponto d e figura PB2 ponto c) uma zona de 5 µm de diâmetro constituída de Si, Na e Zr (catapleiita?, Fe podendo ser uma poluição). Esta fase poderia corresponder a um cristal de elpidita $[\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, outro mineral de alteração hidrotermal da eudialita (Khadem Allah 1993).

Foto PB10: Placa incolor de eudialita com fissuras demarcadas por produtos rosados interdenteados em direção ao centro do cristal. Vista em luz natural (a esquerda) e em luz polarizada (a direita).

Durante a transformação da eudialita em catapleiita, uma grande parte de seus elementos constituintes, tais como Ca, Fe, Mn e Ti, e uma parte de Na e Si são lixiviados, enquanto que o Zr concentra-se residualmente.

2-2-b-2- β Transformação em mineral X (georgechaoita?) + mineral Y + outros minerais não identificados

A observação ao MEV (elétrons retroespalhados) das lâminas delgadas do lujauro (figuras PB7 e PB8) mostra a presença de fases mais claras (compostas por elementos mais pesados) que a eudialita ao nível dos contatos de grãos entre esta última e cristais de ortoclásio assim como nas fissuras intracristalinas. As diferentes análises EDS destes produtos permite distinguir globalmente três composições:

- uma a base de Si, Zr e K (fase X),
- uma rica em Mn, contendo Fe, Si e as vezes traços de Ca, Pb, Zr e K (fase Y),
- e uma outra de óxidos de La, Sr e Ce.

As análises a microsonda eletrônica e as observações ao microscópio ótico destas zonas trazem informações suplementares. A fase X corresponde a uma fase incolor (por vezes acinzentada) de relevo mais baixo que a eudialita (foto PB11), possuindo cores de birefringência muito altas e sendo biaxial negativo. Sua

composição química (tabela PB8) é formada de 30% ZrO_2 , 8% K_2O , 43,5% SiO_2 , 5% Na_2O e 13% H_2O . A composição química e as propriedades óticas deste mineral X sugerem tratar-se de georgechaoita ($\text{KNaZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). O cálculo das fórmulas estruturais com uma base de 9 oxigênios são concordantes para Zr e Si, e mostram déficits (0,3 apfu) para Na e K.

No	39	40	d
SiO₂	43,69	43,27	43,17
Al₂O₃	0,34	0,00	na
FeO	0,00	0,48	na
Na₂O	5,16	4,74	7,42
K₂O	8,11	7,75	11,28
CaO	0,09	0,25	na
MnO	0,17	0,11	na
MgO	0,04	0,01	na
TiO₂	0,19	0,05	na
ZrO₂	29,85	30,28	29,51
SrO	0,04	0,02	na
Cl	0,00	0,04	na
Total	87,67	87,00	77,72

No	39	40
Si	3,07	3,08
Al	0,03	0,00
Fe²⁺	0,00	0,03
Na	0,70	0,65
K	0,73	0,70
Ca	0,01	0,02
Mn	0,01	0,01
Mg	0,00	0,00
Ti	0,01	0,00
Zr	1,02	1,05
Sr	0,00	0,00
Cl	0,00	0,00

Tabela PB8: Composição química pontual do mineral X do Ijuarito (amostra SPB2) de Pedra Balão (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 9 oxigênios.

na = não analisado

Xm = composição química média

(d) composição química da georgechaoita (Boggs and Ghose 1985).

Foto PB11: Desenvolvimento nas placas de eudialita de produtos incolores de alta refringência (mineral X) e produtos marrom -avermelhados (mineral Y). Vista sob luz natural a esquerda e sob luz polarizada a direita.

A fase Y corresponde a um produto marrom opaco disperso em pequenos núcleos na fase X (foto PB11). A tabela PB9 engloba as análises efetuadas em vários cristais e são relativamente heterogêneas. Não foi possível identificar esta fase.

No	3	17	23	1	Ym
SiO ₂	23,41	21,20	20,88	21,27	21,69
Al ₂ O ₃	4,75	5,64	5,79	4,83	5,25
FeO	13,89	17,29	12,92	13,25	14,34
Na ₂ O	0,03	0,06	0,11	0,25	0,11
K ₂ O	0,65	0,83	0,58	0,60	0,67
CaO	0,52	0,64	9,75	4,61	3,88
MnO	33,27	34,34	32,49	35,67	33,94
MgO	5,64	2,50	1,37	3,13	3,16
TiO ₂	0,00	0,05	0,14	0,00	0,05
ZrO ₂	0,00	0,05	0,10	0,00	0,04
SrO	0,27	0,85	0,31	0,00	0,36
Cl	0,11	0,04	0,05	0,04	0,06
Total	82,53	83,49	84,49	83,66	83,54

Tabela PB9: Composição química pontual do mineral Y do lujauro (amostra SPB2) de Pedra Balão (microsonda eletrônica). Fórmula estrutural calculada sobre uma base de 9 oxigênios.

Ym = composição química média.

A cartografia elementar de algumas destas zonas heterogêneas são apresentadas nas figuras PB9 e PBN10. Na figura PB9 observa-se a existência de reliquias de eudialita (associação Si, Zr, Ca, Na) e de uma fase (Si, K) no seio do mineral X (Si, Zr, K e Na). A fase Si-K pode ser adularia (ortoclásio de origem hidrotermal). Na figura PB10 vê-se o mineral Y (Mn, Fe, Al, Ca e Si) no centro do mineral.

Estas observações revelam que os minerais X e Y são os produtos resultantes de um processo de alteração da eudialita, sob a influência de fluidos ricos em K, Mn e Mg. O mineral X herda Si e Zr da eudialita e Mg do fluido. No mineral Y, desprovido de Zr, Si, Fe, Ca e parte do Mn são provenientes da eudialita, contribuindo os fluidos hidrotermais como maior fonte do Mn.

Constata-se que durante estes processos de liberação dos elementos constituintes da eudialita, exist uma segregação entre o Zr e o par Fe-Mn.

Figura PB7: Minerais X e Y do lujaurito de Pedra Balão (imagens MEV em modo elétrons retroespalhados) e espectros EDS.

Figura PB8: Minerais X e Y do lujauro de Pedra Balão (imagens MEV em modo elétrons retroespalhados) e espectros EDS.

Figura PB9: Cartografia em Si, Zr, K, Na, Mn, Fe e Ca de uma zona de transformação da eudialita em minerais X e Y (imagens obtidas por microsonda eletrônica).

Figura PB10: Cartografia em Si, Al, Zr, K, Na, Mn, Fe e Ca de uma zona de transformação da eudialita em minerais X e Y (imagens obtidas por microsonda eletrônica).

A figura PB11 apresenta imagens de cartografia elemental efetuadas na eudialita possuindo fissuras. Estas imagens, associadas a análises pontuais (figura PB12) mostram que a alteração da eudialita gera diferentes fases minerais de abundância e de composição química distintas. A fase mais importante apresenta os mesmos constituintes que a eudialita, mas em proporções diferentes: observa-se um nítido aumento de Zr e Ca (ponto 6 figura PB12). Dentro desta fase, porém, pode-se encontrar localmente zonas particularmente ricas em Ca (ponto 4 figura PB12). A fase menor concentra Fe e Mn, e as vezes Pb. Trata-se provavelmente do mineral Y. Esta figura PB12 ilustra perfeitamente a exclusão de Zr com Mn-Fe a partir da alteração da eudialita.

Vemos também que os processos de alteração da eudialita são complexos, pois não se limitam a neoformação de catapleiita e minerais X e Y, mas gera, também, outras fases ricas em Zr, microscristalizadas cuja composição química é difícil de determinar. A tabela PB10 apresenta análises destas fases, sendo que algumas correspondem, provavelmente, a composições mistas, e outras, talvez, a composição de uma fase única.

No	2	4	7	9	11	13	20	21	32	36	38
SiO ₂	49,54	51,65	49,93	49,60	52,73	44,60	48,83	50,46	44,23	48,51	46,52
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,08	0,00	0,00	1,42	0,01	0,04	0,00	0,01	12,07
FeO	1,17	2,19	1,14	0,74	1,79	0,41	0,52	0,59	0,03	0,28	0,09
Na ₂ O	2,55	2,55	2,59	3,53	2,08	4,22	2,19	2,71	3,97	2,04	4,36
K ₂ O	2,91	4,06	3,77	3,07	2,30	5,91	3,27	4,88	5,57	3,29	6,54
CaO	0,05	0,32	0,94	0,17	0,21	1,28	3,25	0,46	0,06	0,03	0,22
MnO	0,39	0,39	0,23	0,38	2,02	0,46	0,68	0,53	0,21	0,32	0,62
MgO	0,02	0,00	0,00	0,02	0,02	0,62	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	1,62	0,98	0,70	0,32	1,23	0,97	1,69	0,56	0,14	0,38	0,49
ZrO ₂	30,14	30,74	30,90	32,39	30,20	26,69	29,62	29,88	33,44	34,07	29,96
SrO	0,10	0,08	0,13	0,00	0,21	0,26	0,32	0,00	0,08	0,02	0,14
Cl	0,04	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01	0,00	0,00
Soma	88,53	92,96	90,42	90,23	92,79	86,87	90,44	90,13	87,74	88,94	101,02
Si	3,26	3,26	3,25	3,239	3,30	3,08	3,18	3,29	3,09	3,22	2,72
Al	2E-05	1E-05	0,01	2E-05	1E-05	0,12	8E-04	0,00	2E-05	9E-04	0,83
Fe ²⁺	0,06	0,12	0,06	0,04	0,09	0,02	0,03	0,03	0,00	0,02	0,00
Na	0,33	0,31	0,33	0,447	0,25	0,56	0,28	0,34	0,54	0,26	0,49
K	0,24	0,33	0,31	0,256	0,18	0,52	0,27	0,41	0,50	0,28	0,49
Ca	0,00	0,02	0,07	0,012	0,01	0,09	0,23	0,03	0,00	0,00	0,01
Mn	0,02	0,02	0,01	0,021	0,11	0,03	0,04	0,03	0,01	0,02	0,03
Mg	0,00	2E-05	1E-04	0,002	0,00	0,06	0,00	1E-04	2E-05	2E-05	2E-05
Ti	0,08	0,05	0,03	0,016	0,06	0,05	0,08	0,03	0,01	0,02	0,02
Zr	0,97	0,95	0,98	1,031	0,92	0,90	0,94	0,95	1,14	1,10	0,86
Sr	0,00	0,00	0,00	4E-06	0,01	0,01	0,01	4E-06	0,00	6E-04	0,00
Cl	0,00	6E-04	1E-05	1E-05	2E-04	0,00	0,00	9E-04	7E-04	1E-05	5E-04

No	7	42	106	111	112	113	206	208	211	213	218	220
SiO ₂	50,32	47,82	45,56	46,14	48,87	49,23	34,80	51,06	49,17	48,14	51,40	50,28
Al ₂ O ₃	0,00	0,35	0,32	0,12	5,67	0,04	4,29	0,06	0,01	0,00	0,00	0,22
FeO	0,48	0,22	0,53	2,06	1,51	3,56	0,89	0,38	0,35	0,79	1,02	0,63
Na ₂ O	5,75	0,76	2,70	2,17	3,10	2,80	3,03	1,54	1,70	3,49	3,37	3,59
K ₂ O	3,33	0,43	4,16	2,35	4,31	5,66	3,27	1,98	3,77	4,20	4,06	4,61
CaO	0,64	5,85	3,11	4,28	1,83	0,24	0,86	2,34	4,30	0,53	0,18	2,56
MnO	0,22	1,09	0,77	2,43	2,95	3,82	0,21	0,25	0,39	0,98	0,83	0,25
MgO	0,00	0,00	0,03	0,16	0,01	0,00	0,89	0,01	0,02	0,08	0,02	0,01
TiO ₂	1,13	0,45	1,24	1,15	0,52	0,90	0,79	0,61	1,44	0,79	1,31	1,90
ZrO ₂	31,23	30,70	29,14	27,61	27,47	26,09	30,81	32,17	26,84	29,14	29,37	27,51
SrO	na	0,21	na	na	na	na	0,05	0,17	0,32	0,03	0,10	0,38
Cl	0,02	0,05	0,18	0,04	0,00	0,02	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,00
Soma	93,13	87,93	80,27	80,09	78,80	79,78	76,80	76,98	76,21	75,71	76,13	78,63
Si	3,36	3,178	3,11	3,113	2,9953	3,208	2,686	3,275	3,253	3,23	3,279	3,22
Al	0,00	0,027	0,026	0,01	0,4096	0,003	0,39	0,004	7E-04	2E-05	2E-05	0,017
Fe ²⁺	0,03	0,012	0,03	0,116	0,0776	0,194	0,057	0,021	0,02	0,045	0,054	0,034
Na	0,74	0,098	0,357	0,283	0,3683	0,353	0,453	0,191	0,219	0,454	0,417	0,446
K	0,28	0,036	0,362	0,202	0,3372	0,47	0,322	0,162	0,318	0,36	0,331	0,377
Ca	0,05	0,417	0,227	0,309	0,1204	0,017	0,071	0,161	0,305	0,038	0,012	0,175
Mn	0,01	0,061	0,044	0,139	0,1533	0,211	0,014	0,013	0,022	0,056	0,045	0,013
Mg	0,00	0	0,003	0,016	0,0010	3E-05	0,103	8E-04	0,002	0,008	0,001	8E-04
Ti	0,06	0,022	0,064	0,058	0,0239	0,044	0,046	0,029	0,072	0,04	0,063	0,092
Zr	1,02	0,995	0,97	0,908	0,8210	0,829	1,159	1,006	0,866	0,954	0,914	0,859
Sr	na	0,008	na	na	na	na	0,002	0,006	0,012	0,001	0,004	0,014
Cl	0,00	0,005	0,019	0,005	0,0000	0,002	1E-05	0,003	8E-04	1E-05	0,003	1E-05

No	5	12	19	28	29	31	34	35	37	107	109	204	205	207	216	225	41	222
Na ₂ O	0,41	6,80	1,08	13,75	4,97	2,26	4,26	0,59	2,68	3,39	3,01	1,75	2,78	1,03	3,11	3,92	0,05	3,29
MgO	0,33	0,20	0,02	0,03	0,32	0,00	0,02	0,09	0,03	0,04	0,04	0,00	0,28	0,95	1,41	0,11	0,02	0,03
Al ₂ O ₃	0,20	2,84	0,11	18,59	4,51	15,98	5,79	0,39	1,45	0,13	1,34	0,02	1,06	4,63	10,15	1,00	18,62	0,14
SiO ₂	45,20	37,85	44,04	55,19	44,21	60,90	40,81	45,69	47,15	51,03	51,30	42,30	47,56	31,57	51,89	42,75	64,99	52,95
Al ₂ O ₃	0,20	2,84	0,11	18,59	4,51	15,98	5,79	0,39	1,45	0,13	1,34	0,02	1,06	4,63	10,15	1,00	18,62	0,14
FeO	10,67	3,08	5,92	0,06	1,77	0,01	0,33	0,90	0,17	2,15	1,44	0,28	2,94	11,54	1,37	0,45	0,00	1,99
Na ₂ O	0,41	6,80	1,08	13,75	4,97	2,26	4,26	0,59	2,68	3,39	3,01	1,75	2,78	1,03	3,11	3,92	0,05	3,29
K ₂ O	1,31	0,24	1,56	0,12	3,12	13,19	0,42	0,15	11,09	1,08	1,62	1,43	3,13	1,66	2,93	3,23	16,60	0,63
CaO	9,04	1,90	9,94	9,57	1,99	0,05	5,89	2,42	0,22	9,95	7,44	11,84	1,03	1,53	0,85	2,16	0,02	10,95
MnO	9,86	3,60	10,83	1,12	6,77	0,20	0,98	0,74	0,35	5,00	1,95	1,37	4,64	23,98	3,00	8,02	0,04	1,55
MgO	0,33	0,20	0,02	0,03	0,32	0,00	0,02	0,09	0,03	0,04	0,04	0,00	0,28	0,95	1,41	0,11	0,02	0,03
TiO ₂	0,33	0,01	0,55	0,00	0,80	0,00	0,10	2,25	0,28	0,55	0,41	0,18	1,31	0,37	1,81	1,29	0,00	0,34
ZrO ₂	18,02	1,18	19,53	3,18	22,67	7,52	1,55	16,81	16,66	15,41	22,35	26,70	26,05	7,79	25,80	20,27	0,01	5,47
SrO	0,57	0,59	0,62	0,00	0,81	0,00	1,43	0,00	0,00	na	na	0,77	0,04	0,29	0,23	0,17	0,00	1,38
Cl	0,02	0,11	0,03	0,02	0,09	0,02	0,03	0,02	0,02	1,14	0,82	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	1,10
Total	95,95	58,38	94,25	101,6	92,02	100,1	61,60	70,05	80,11	90,05	93,09	88,41	94,93	91,97	117,2	88,40	100	83,28

Tabela PB10: Composição química pontual de algumas fases não identificadas ricas em Zr encontradas no lujauroto (amostra SPB2) de Pedra Balão (microsonda eletrônica).

Figura PB11: Cartografia em Zr, Mn, Fe, Ti, Pb e Ca de uma fissura encontrada no interior de um cristal de eudialita (imagens MEV).

Figura PB12: Espectros EDS das diferentes fases da zona cartografiada figura PB11 (imagem MEV).

2-2-b-3 Conclusões

Além da importância do fator rocha na compreensão dos processos de transformação supérgena das rochas, é necessário assinalar que o estudo da mineralogia do lujauro de Pedra balão evidenciou a existência de duas gerações de minerais que formam a paragênese pre-laterítica: uma paragênese primária magmática

constituída por nefelina, ortoclásio, aegirina e eudialita, e uma paragênese oriunda da alteração hidrotermal de parte desta última, composta pelos seguintes minerais hidratados: natrolita, analcima, catapleiita, minerais X, Y e outros minerais zirconíferos não identificados.

As observações morfológicas e as análises químicas permitem evidenciar as modalidades destas transformações hidrotermais: i) não há substituição dos minerais existentes; ii) o processo de alteração da paragênese primitiva do lujauro afeta a rocha de maneira descontínua (a eudialita possui um sistema de fissuras, na qual localizam-se produtos da sua transformação tais como óxidos e fosfatos de terras raras, a nefelina e a eudialita são alteradas parcialmente, a aegirina e o ortoclásio permanecem inalterados; iii) os elementos que pertencem à paragênese hidrotermal são compatíveis com as fases finais do processo de cristalização magmática; iv) finalmente, os minerais que preenchem os veios e as zonas de alteração são em continuidade com o esqueleto de minerais primitivos do lujauro e correspondem a cristalização de um fluido confinado.

Estas observações e a diversidade dos minerais de origem hidrotermal observados permitem evidenciar a existência de um amplo domínio de transformação, com ou sem metasomatose (Bailey 1987, Jones and Larsen 1985), que se estende dos domínios de alteração tardi-magmático (450°C) aos domínios de alteração hidrotermal tardia (Utada 1980), até 50°C. Algumas destas transformações envolvem aporte em elementos pelos fluidos ricos em Ca, Mn e CO_3^{2-} (alteração da nefelina em cancrinita e da eudialita em minerais X e Y e outros), como foi também observado por Salvi and Williams-Jones (1995) no Strange Lake (Canadá) para a transformação de um zirconossilicato sódico por um fluido rico em Ca, num zirconossilicato cálcico. Apesar desta nítida distinção, continuaremos no resto deste trabalho a juntar todas estas reações sob o nome de alteração hidrotermal.

2-2-c Alteração supérgena

Submetidas às condições climáticas e topográficas da região montanhosa do maciço de Poços de Caldas, as rochas de Pedra Balão alteram-se principalmente através de um mecanismo ferralítico, que conduz à formação de gibbsita, óxi-hidróxidos de ferro e argilominerais do tipo 1/1.

Todos os minerais do lujauro são alteráveis, mas existe um certo deslocamento no tempo e no espaço. A nefelina é o primeiro mineral a sofrer a ação dos processos supérgenos. A eudialita, assim como a catapleiita, e os demais zirconossilicatos (não identificados) de origem hidrotermal sofrem o mesmo tipo de ação, mas não foi possível acompanhá-la. Realmente, apesar de menos intensos que no morro do Cristo, os processos de alteração supérgena são aqui também muito agressivos e promovem uma rápida alteração dos minerais. As reações de transformação hidrotermal multiplicaram o número de fases, num espaço reduzido, através de associações íntimas e de tamanho microscópico, o que torna difícil o acompanhamento da alteração supérgena. O piroxênio, altera-se após a nefelina e o ortoclásio se destabiliza posteriormente.

2-2-c-1 A nefelina

A nefelina, preservada da ação hidrotermal e portanto não transformada em natrolita, analcima ou cancrinita, é o primeiro mineral a se alterar em gibbsita. Apesar de rápida e completa pode-se distinguir várias etapas. A primeira consiste na transformação para um material amorfo (foto PB12). Este vai, progressivamente, se fendilhar e, em seguida, as fendas são invadidas por gibbsita granulada dando um aspeto em ninho de abelha (foto PB13). Finalmente, o material amorfo transforma-se numa matriz de gibbsita microgranulada cercada por aureolas de gibbsita granulada. A transformação não modifica a organização estrutural do material original e nem seus limites: os minerais vizinhos, nesta etapa, ainda permanecem intatos e gera-se uma certa porosidade. Considerando que estas reações efetuam-se a Al constante, a transformação da nefelina em gibbsita obedece á reação seguinte:

Ocorre então conservação do Al e liberação de Na e Si em solução. A variação de volume resultante pode ser calculado:

$$\begin{aligned} \Delta V_{(\text{R5})} &= (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) / V_{\text{inicial}} * 100 \\ &= (V_{\text{gibbsita}} - V_{\text{nefelina}}) / V_{\text{nefelina}} * 100 \\ &= (31,96 - 54,16) / 54,16 = - 41\% \end{aligned}$$

Assim, vê-se que a transformação supérgena da nefelina em gibbsita gera uma diminuição de 41% do volume ocupado pelas fases minerais produzindo uma porosidade importante, cuja existência foi confirmada por observações microscópicas.

Foto PB12: Transformação da nefelina em natrolita e material amorfo.

Foto PB13: O material amorfo, oriundo da alteração supérgena da nefelina, adquire uma estrutura em ninho de abelha.

As inclusões de aegirina na nefelina não são alteradas no mesmo tempo e persistem. Elas alteram-se posteriormente para dar origem a microagregados de hidróxidos de ferro e minerais titaníferos, disseminados em manchas difusas na matriz de gibbsita.

2-2-c-2 A *natrolita*

A natrolita, oriunda da transformação da nefelina, altera-se, também, em gibbsita, de maneira mais rápida ainda. A matriz gibbsítica, resultante desta transformação, é porém distinguível daquela derivada da alteração direta da nefelina. Ela é formada de cristais grandes, arranjados em agregados compactos, sem inclusões.

Da mesma forma, a transformação da natrolita em gibbsita preserva integralmente o Al e promove a liberação do Na e Si, em solução. A variação de volume resultante é de 81%:

$$\begin{aligned} \Delta V_{(\text{R6})} &= (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) / V_{\text{inicial}} * 100 \\ &= (V_{\text{gibbsita}} - V_{\text{natrolita}}) / V_{\text{natrolita}} * 100 \\ &= (31,96 - 169,72) / 169,72 = - 81\% \end{aligned}$$

2-2-c-3 A *aegirina*

No início da alteração da aegirina somente os limites entre cristais aciculares e algumas fraturas são demarcadas por deposições de hidróxidos de ferro (foto PB14). Com o avanço da alteração, as fraturas transversais multiplicam-se e preenchem-se de hidróxidos de ferro mal cristalizados, marrom escuro. Um vazio perinuclear forma-se rapidamente ao redor dos pequenos fragmentos de piroxênio, adquirindo extremidades irregulares sem contato com os hidróxidos de ferro neoformados. O tamanho do núcleo inalterado do piroxênio diminui de forma mais rápida que a formação dos depósitos de hidróxidos de ferro. No fim da alteração, tem-se uma estrutura complexa composta de um conjunto de pseudomorfozes, constituídos cada um de um poro vazio, muito alongado, fino, regular, cujas bordas são demarcadas por hidróxidos de ferro, formando cristais finos, ao longo das paredes, que correspondem às faces das prismas

originais, e perpendicularmente a estas, depósitos espessos correspondendo às fraturas que tinham dividido o cristal no início da alteração.

Foto PB14: Prismas de aegirina em via de alteração supérgena.

A transformação da aegirina em goethita escreve-se:

A variação de volume gerada por esta reação é:

$$\begin{aligned} \Delta V_{(\text{R7})} &= (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) / V_{\text{inicial}} * 100 \\ &= (V_{\text{goethita}} - V_{\text{aegirina}}) / V_{\text{aegirina}} * 100 \\ &= (20,82 - 64,59) / 64,59 * 100 = - 68\% \end{aligned}$$

Como sugere as observações microscópicas, a transformação supérgena da aegirina em goethita gera grandes espaços vazios, libera Na e Si e contribui para a acumulação de Fe no seio dos produtos lateríticos.

2-2-c-4 O ortoclásio

O feldspato potássico, muito pouco afetado pelos processos de alteração hidrotermal, é o último mineral a se alterar. Muito resistente, deixa relíquias cercadas de gibbsita ao longo do perfil laterítico de Pedra Balão. O feldspato começa por fraturar-se, os espaços assim criados, como os planos de clivagem, são em seguida preenchidos por cristais orientados de gibbsita (foto PB15). Posteriormente, os fragmentos de ortoclásio diminuem de volume e adquirem uma estrutura com buracos. No final de sua alteração, o ortoclásio é substituído por uma pseudomorfose gibbsítica, arranjada em lineamentos sub-paralelos de cristais, devido a sua posição nas clivagens e fraturas no início da alteração (estrutura “box-work”).

Foto PB15: Cristal de ortoclásio em via de alteração supérgena (preenchimento das fraturas por gibbsita).

A transformação do ortoclásio em gibbsita pode ser representada pela equação:

A variação de volume calcula-se:

$$\begin{aligned}\Delta V_{(R8)} &= (V_{\text{final}} - V_{\text{inicial}}) / V_{\text{inicial}} * 100 \\ &= (V_{\text{gibbsita}} - V_{\text{ortoclásio}}) / V_{\text{ortoclásio}} * 100 \\ &= (31,96 - 108,92) / 108,92 * 100 = - 70\%\end{aligned}$$

A transformação do ortoclásio em gibbsita leva a diminuição de 70% do volume ocupado pela fase mineral, gerando uma grande porosidade, devido a saída de Si e K.

2-2-c-5 Eudialita, catapleiuta, Mineral X e outros minerais zirconíferos não identificados oriundos da alteração da eudialita

Não foi possível observar a transformação supérgena da eudialita, nem de seus produtos da alteração hidrotermal. No entanto, nenhum destes minerais encontra-se presente na alterita, o que sugere uma alteração rápida e completa.

As variações de volume implicadas nas transformações dos minerais magmáticos pelos processos de alteração hidrotermal e supérgena não impedem a conservação da estrutura da rocha mãe pois estas transformações ocorrem através de pseudomorfoses do tipo “box-work” (Delvigne 1965; Eswaran et Wong Chaw Bin 1977; Eswaran 1979).

2-3 Os horizontes de alteração

A alteração supérgena do lujaúrito de Pedra Balão gera uma laterita marrom manchada, que conserva a estrutura orientada da rocha mãe (figura PB12), com a qual se encontra em contato direto. Esta alterita, de composição gibbsítica, porosa, com espessura aproximada de 2 metros, não é explorada. Em um perfil vertical, foram amostrados, a rocha mãe na base do perfil, e fragmentos diversos da alterita em diferentes níveis de maneira a representar todos os fácies presentes (figura PB13).

2-3-a Apresentação da alterita

2-3-a-1 Descrição macroscópica e microscópica

A alterita de Pedra Balão mostra uma grande herança da sua rocha mãe graças as pseudomorfoses dos minerais primários que conservam os limites originais dos cristais.

A amostra SPB4 (foto PB16), coletada na base do perfil, ilustra perfeitamente a conservação da estrutura da rocha mãe. Reconhecem-se relíquias de feldspatos e produtos oriundos da alteração dos piroxênios, segundo suas morfologias alongadas e cores ligeiramente esverdeada.

Foto PB16: Lâmina delgada da amostra SPB4.

Amostragem da base ao topo do perfil:

SPB2: Rocha mãe na base do perfil

SPB3: Rocha em via de alteração, em contato com a alterita

SPB4: Alterita acima do contato com a rocha

SPB5: Filão de Mn atravessando o perfil:

SPB5b: fragmentos do filão

SPB5c: alterita dos contatos superiores e inferiores com o filão

SPB6: Alterita sobrejacente ao filão

SPB7: Alterita mais evoluída, topo do perfil

Figura PB13: Perfil de Pedra Balão e localização das diferentes amostras.

Nos níveis superiores da alterita (amostras SPB5, SPB6 e SPB7) a difusão dos produtos ferríferos no conjunto do material, assim como o efeito da compactação, geram modificações nos contornos originais dos minerais, que adquirem progressivamente uma forma amendoada. A alterita conserva assim, ao longo do perfil, até o horizonte de solo, um aspecto foliado composto pelo empilhamento regular de alvéolos em forma de amêndoa, de cor alternativamente branco, laranja, marrom ou vermelho. Os alvéolos brancos correspondem a relíquias dos minerais félsicos (feldspatos e pseudomoses de nefelina), os vermelhos consistem numa matriz silico-aluminosa homogênea muito fina. Dependendo da quantidade de ferro, estas zonas são mais alaranjadas ou amarelados. Localmente existem concentrações de Mn (nódulos de 1/10 a 1 mm de diâmetro), as vezes associadas a Ce, Pb e K.

A amostra SPB5 (foto PB17), coletada a 50 cm da rocha mãe, corresponde ao filão escuro que atravessa o perfil.

Foto PB17: Lâmina delgada da amostra SPB5.

A amostra SPB6 (foto PB18) foi coletada a 1 m da base do perfil. As bandas de cor marrom são constituídas por esqueletos de aegirina alterada, cujos planos de clivagem e fissuras são materializados por produtos secundários, essencialmente, compostos de ferro (foto PB19), e em quantidade menor de Ti e Mn. As zonas alaranjadas correspondem à matriz argilosa, ligeiramente ferrífera, que se infiltra progressivamente nos esqueletos.

Foto PB18: Lâmina delgada da amostra SPB6.

Foto PB19: Lâmina delgada da amostra SPB6.

A amostra SPB7 (foto PB20) foi coletada no topo da alterita, e corresponde a um material mais evoluído; com estrutura foliada afetada pela presença de bolsas de material argiloso ferrífero, de cor marrom, granulometria fina e textura grumosa.

**reliquia da laterita
subjacente**

**matriz marrão com
textura granulada**

Foto PB20: Amostra SPB7 vista em lâmina delgada.

2-3-a-2 Evolução da composição química na escala do perfil

As análises químicas de cada uma das amostras coletadas no perfil de Pedra Balão (SPB3 a SPB7) são apresentadas na tabela PB11. Mostram globalmente uma variação dos teores em Si, Al, Fe, Mn, Ti, V, Pb, Zn, Ga, Ba, Th, Ce, Nd e Zr.

Amostras	SPB1	SPB2	SPB3	SPB4	SPB5b	SPB5c	SPB6	SPB7
SiO₂	45,25	45,11	34,57	23,7	22,28	34,81	31,8	39,55
Al₂O₃	13,25	13,53	23,3	30,5	24,63	29,77	29,42	31,57
Fe₂O₃	9,63	7,28	10,22	21,85	20,04	20,31	20,47	18,3
MnO	0,48	0,65	0,31	1,42	10,46	0,66	0,91	1,44
MgO	0,22	0,12	0,04	<dl	<dl	<dl	<dl	0,06
CaO	2,27	3,14	0,67	0,07	0,09	0,05	0,06	0,07
Na₂O	6,17	4,04	0,9	0,17	0,13	0,16	0,17	0,21
K₂O	5,23	5,34	5,17	1,16	0,59	0,97	0,98	2,39
TiO₂	0,44	0,33	1,21	1,47	12,28	1,26	1,3	1,18
P₂O₅	0,12	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,02
ΣOx	84,25	81,35	76,98	81,55	91,85	88,75	86,02	95,99
As	<dl	7	<dl	8	6	1	7	17
Ba	110	<dl	403	1017	3324	1166	869	<dl
Co	6	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Cr	33	12	25	46	77	51	48	21
Cs	26	5	16	18	<dl	<dl	10	20
Cu	2	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
F	1045	75	<dl	<dl	<dl	50	<dl	<dl
Nb	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	4	2	4
Ni	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	4	2	4
Pb	94	54	74	245	524	235	280	156
Rb	205	225	242	114	89	95	98	194
S	1716	4757	1802	1447	1204	1748	1838	1254
Sn	10	<dl	13	10	20	4	10	<dl
Sr	1411	2484	159	92	147	73	80	452
V	192	123	208	401	674	358	362	314
Y	42	106	21	88	69	55	116	188
Zn	210	456	383	880	2305	896	758	385
Zr	5808	7951	1865	5483	1163	1322	3467	5621
La	116	563	86	284	609	273	302	788
Ga	51	32	70	282	510	259	243	235
W	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl	<dl
Hf	64	131	<dl	95	<dl	1	50	103
Th	<dl	13	64	130	178	235	107	326
Nd	46	106	90	201	261	162	156	339
Ce	123	335	296	677	883	537	504	1170

Tabela PB11: Composição química global de cada uma das amostras do perfil de Pedra Balão (ICP-AES): em peso% de óxidos e ppm de elementos químicos: na = não analisado.

A partir dos dados da tabela acima, foi construído o diagrama ternário para determinação do tipo de alterita (Valeton *et al.* 1997) (figura PB14).

Figura PB14: Diagrama ternário de determinação do tipo de alterita construído a partir das análises químicas dos diferentes materiais do perfil de Pedra Balão (tabela PB11). O losango verde representa as amostras do lujauro (SPB1 e SPB2), as cruzes correspondem as diferentes amostras de alterita (SPB3 a SPB7). A amostra SPB3 tem uma posição intermediária entre o lujauro e o restante da alterita. A seta materializa o caminho da evolução clássica de um processo de saprolitização.

A figura PB14 mostra que trata-se de uma laterita silicosa, com teor em Si, varia segundo os níveis, mas que se encontram sempre abaixo do lujauro, com uma diminuição de 20 a 50%. A quantidade de Si está ligada à presença de argila, e não de quartzo, como poderia ser esperado em alterita derivada da alteração de uma rocha granítica.

A construção do diagrama de igual concentração em óxidos, comparando a química da rocha fresca com a dos diferentes produtos de lateritização (método de Grant (1986) permite visualizar a evolução química durante o processo de alteração supérgena e identificar os elementos mobilizados e os concentrados. A figura PB15 corresponde ao diagrama construído para a amostra SPB4, representativa do perfil inteiro (exceto no filão SPB5b).

Figura PB15: Diagrama de igual concentração em elementos maiores e traços comparando a química da rocha fresca (SPB2) com seu produto de lateritização (SPB4) (método de Grant (1986). A linha contínua corresponde à de igual massa, os eixos medem a concentração dos diferentes elementos em peso% de óxidos, e os números na frente de certos elementos são fatores de multiplicação. Os elementos presentes, situados acima da linha são concentrados, enquanto que os localizados abaixo são mais ou menos lixiviados, segundo sua distância da linha.

Observa-se uma acumulação em Fe, Al, V, Th, Ba, Pb, Nd, Ce, Zn, Ga e Ce, típica dos produtos de alteração laterítica (Bardossy and Aleva 1990). O Ti e o Mn são igualmente concentrados durante os processos de lateritização, sendo seus teores constantes ao longo do perfil, exceto no filão SPB5b, onde são multiplicadas por 10. Notamos que o teor em Ga também é multiplicado por 5 (tabela PB11). Si aparece menos lixiviado do que na bauxita do morro do Cristo e apresenta um caráter parcialmente residual, devido à sua incorporação nos minerais argilosos. A presença destes minerais testemunha condições de drenagem menos intensas (morfologia e textura da rocha mãe). Como na bauxita do morro do Cristo, o Ce distingue-se das outras terras raras e concentra-se no saprolito de Pedra Balão.

O teor em Zr na laterita de Pedra Balão é, de uma maneira geral, mais baixa do que na rocha mãe, o que representa uma contradição com a maioria dos dados da literatura, que mostram uma acumulação residual nos produtos de alteração supérgena (Goldschmidt 1937, Goldschmidt 1954, Gordon and Murata 1952, Degenhardt 1975, Adams and Richardson 1960, Zeistink 1971, Benelavskii 1963, Erlank *et al.* 1978).

nos produtos de alteração supérgena (Goldschmidt 1937, Goldschmidt 1954, Gordon and Murata 1952, Degenhardt 1975, Adams and Richardson 1960, Zeistink 1971, Benclavskii 1963, Erlank *et al.* 1978). Entretanto, tal concentração pode ser considerada, assim mesmo, elevada, com teores entre 1100 e 5600 ppm de Zr, superiores aos teores comumente encontrados nos materiais lateríticos. Mas, como foi assinalado anteriormente, a heterogeneidade da distribuição da eudialita no lujauro não permite comparar as concentrações em Zr entre os diferentes horizontes lateríticos e nem mesmo com a rocha mãe, pois estas diferenças podem ser oriundas de diferenças existentes na composição de origem magmática.

Finalmente, tanto a estrutura, como sua composição química, relativamente homogênea na escala do perfil (exceto no filão SPB5b), indica a existência de uma filiação genética entre esta alterita e o lujauro. Somente a abundância em Zr pode ter sofrido variações, gerando zonas mais ou menos enriquecidas.

2-3-a-3 Estudo da mineralogia

O perfil laterítico proveniente da alteração supérgena dos constituintes primários do lujauro, é, principalmente, constituído por gibbsita, goethita e argila do tipo da caolinita e illita. No entanto, outras fases foram detectadas (por DRX e microsonda eletrônica) tais como o anatásio e a litioforita no filão SPB5b, e a pirofanita (TiMnO_3) disseminada na alterita (tabelas PB12 e PB13). A pirofanita já foi descrita em veios hidrotermais (Hamberg 1890, Smith and Claringbull 1947, Lee 1955, Žák 1971, Haggerty 1976, Craig *et al.* 1985), assim como em riolitos hipercalinos na França (Brousse et Maury 1976), em nefelina sienitos pegmatíticos (Portnov 1965, Neumann and Bergstøl 1964, Chukhrov and Bonshtedt-Kupletskaya 1967) e em depósitos de dolomitos a Zn-Fe-Mn (Craig *et al.* 1985).

	SPB5c	1	2a	2b
F	0,12			
Na₂O	0,11	0,12	0,1	0,1
Al₂O₃	0,07		0,1	0,0
SiO₂	0,10		0,2	0,0
Cl	0,02		0,0	0,0
K₂O	0,01			
CaO	0,01		0,1	0,3
TiO₂	56,24	54,03	50,5	54,3
MnO	37,79	44,32	42,8	44,4
FeOtot	0,77	0,64	2,7	2,4
MgO		0,07	0,1	0,0
ZnO	0,16		1,6	1,3
Y₂O₃	0,01			
ZrO₂	0,07			
Nb₂O₅	1,89	0,85		
La₂O₃	0,00			
Ce₂O₃	0,00			
HfO₂	0,66			
PbO	0,00			
ThO₂	0,00			
Soma	97,28	100,04	98,4	102,8

	SPB5c	2a	2b
Ti	1,08	0,98	1,00
Mn	0,81	0,93	0,92
Fe	0,02	0,06	0,05
Zn	0,00	0,03	0,02
Al	0,00	0,00	0,00
Mg	0,00	0,00	0,00
Si	0,00	0,00	0,00
K	0,00	0,00	0,00
Ca	0,00	0,00	0,10
Na	0,01	0,01	0,00
Nb	0,00		

Tabela PB12: Composição química pontual de alguns cristais de pirofanita TiMnO₃ (microsonda eletrônica).

Fórmula estrutural calculada numa base de 3 oxigênios.

SPB5c: pirofanita do horizonte SPB5c de Pedra Balão.

1: pirofanita do maciço alcalino do Tamazeght, Maroc (Kadar 1984).

2a e 2b: pirofanita de Sterling Hill, New Jersey (Craig *et al.* 1985).

O Mn encontra-se, igualmente, na maioria dos horizontes, sob a forma de finas partículas não identificadas mineralogicamente, acompanhadas de traços de Fe, Ni, Pb, Zn e Ba. Tais produtos poderiam ser considerados genericamente como wad, termo utilizado para definir substâncias cujo principal constituinte é um ou mais óxidos de Mn hidratados de identidade desconhecida (Palache et Berman 1944). Estes produtos observados somente na alterita poderiam derivar da alteração do mineral Y, da litioforita e/ou da pirofanita, livre de Si.

Além disso, nas zonas pretas das amostras SPB5, SPB6 e SPB7 encontra-se concentrações de produtos titaníferos com altos teores em Mn e Ce, apresentando também teores elevados em Zn, Ca e Mg. Estes produtos são, provavelmente, os resíduos da alteração de minerais magmáticos titaníferos, ricos em Mn e terras raras. Numerosos entre eles contêm quantidades notáveis de Nb. Algumas partículas milimétricas de fosfatos de La, Ce e mais raramente Nd, assim como óxidos destes mesmos elementos aparecem localmente, em especial ao redor de relíquias de aegirina.

A molibdenita, presente no lujauro SPB2, se concentra na laterita subjacente.

Finalmente o estudo da mineralogia do perfil mostra o desaparecimento de todos os minerais primários, inclusive das fases zirconíferas, sem o aparecimento de novas fases portadoras desse elemento, apesar dos altos teores encontrados. Portanto, o estudo concentra-se na determinação da localização do Zr nas estruturas minerais secundárias.

2-3-b Localização do Zr no saprolito de Pedra Balão

A localização do Zr no material saprolítico oriundo da alteração do lujauro de Pedra Balão foi analisada através de estudos de lâminas delgadas ao MEV, de cada uma das amostras coletadas, e quando possível da análise da composição química das fases zirconíferas por microsonda eletrônica e **identificação mineralógica por DRX sobre microamostragem.**

2-3-b-1 SPB4

A alterita SPB4 possui um teor em Zr de 5480 ppm, um dos mais elevados do perfil. Apesar disso, o Zr foi encontrado de maneira muito pontual dentro de relíquias de cristais de aegirina, assim como na matriz gibbsítica-argilosa do horizonte. As relíquias de aegirina são formadas por óxi-hidróxidos de ferro, contendo traços de Ti e Mn que se localizam nos antigos planos de clivagem e de fratura. O Zr encontra-se no interior de raras partículas, do tamanho do μm , cujo espectro EDS é essencialmente composto de Si e Zr, em quantidades similares, contendo ainda pequenas quantidades de Fe, Al, Ca e Ti (figura PB16).

Figura PB16: Relíquia de um mineral prismático contendo partículas zirconíferas (p). Amostra SPB4 (imagens MEV e espectros EDS).

Na matriz aluminosa que envolve estas relíquias de aegirina, foram encontradas ainda concentrações de partículas micrométricas, tendo Zr como constituinte maior, associado a La e Ce (figura PB17).

Figura PB17: Partícula zirconífera (p) encontrada na matriz aluminosa da amostra SPB4 (imagens MEV e espectros EDS).

Os elevados teores em Zr e o pequeno número de fases portadoras encontradas ilustram a heterogeneidade da repartição deste elemento na alterita, que reflete a heterogeneidade observada no lujaúrito.

2-3-b-2 SPB5c

A alterita encaixante do filão escuro possui um teor em Zr de 1320 ppm, muito inferior ao da rocha mãe (7950 ppm de Zr). O Zr localiza-se em fases difusas ao nível das quais concentram-se igualmente Si e Ce (foto PB21, figura PB18 e tabela PB13). O Zr aparece ainda concentrado ao longo dos planos de clivagem e de fraturas, materializados por produtos ferríferos, cercados por uma fina matriz argilosa, de antigos cristais prismas de piroxênio pseudomorfizados (foto PB21).

Foto PB21: Presença de Zr em fases microscópicas disseminadas nas zonas brancas da alterita SPB5c (imagens MEV e espectros EDS).

A figura PB18 apresenta uma partícula zirconífera isolada na alterita SPB5c. Esta partícula, de 30 μm , é composta de Si e Zr e localiza-se próxima de uma fase manganesífera, ligeiramente ferrífera, cercada por uma matriz sílico-aluminosa.

Figura PB18: Partícula zirconífera (p) encontrada na amostra SPB5c (imagens MEV e espectros EDS). A fase cinza clara é manganesífera.

As análises pontuais destes produtos (tabela PB13), efetuadas com microsonda eletrônica, mostram uma composição extremamente rica em Zr e Si, com razões $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ entre 1,6 e 2,6 mas sempre diferente daquela encontrada no zircão, que é igual a dois.

No	1	2	3	4	5	6	7	8	10	11	111	112
F	0,50	0,25	0,11	0,29	0,03	0,18	0,73	0,21	0,29	0,00	0,11	0,18
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	7,94	7,59	4,64	4,32	3,61	3,83	3,91	4,28	3,69	3,49	4,71	3,29
SiO ₂	19,80	20,61	19,33	20,22	16,19	17,97	20,62	22,62	20,49	19,28	13,11	19,04
Cl	0,03	0,04	0,05	0,04	0,05	0,01	0,01	0,10	0,02	0,02	0,03	0,01
K ₂ O	0,04	0,13	0,06	0,04	0,05	0,01	0,14	0,01	0,00	0,01	0,09	0,02
CaO	0,01	0,04	0,07	0,09	0,03	0,08	0,03	0,04	0,02	0,00	0,07	0,04
TiO ₂	0,10	0,40	0,66	0,32	1,09	0,24	0,97	0,34	0,20	0,25	0,25	0,28
MnO	0,11	0,27	6,16	2,77	2,08	0,45	0,21	0,22	0,05	0,35	4,20	0,19
FeOtot	0,86	1,35	5,81	1,49	8,56	0,87	1,07	1,02	0,76	1,51	2,81	1,14
ZnO	0,15	0,00	0,05	0,00	0,00	0,26	0,08	0,00	0,10	0,00	0,00	0,15
Y ₂ O ₃	0,00	0,08	0,00	0,22	0,16	0,18	0,00	0,25	0,10	0,05	0,00	0,00
ZrO ₂	31,93	41,02	45,03	50,61	37,45	46,55	49,48	56,18	50,10	49,44	26,66	46,94
Nb ₂ O ₅	0,76	1,62	1,74	1,64	2,27	1,83	7,88	1,59	1,28	1,33	1,63	2,07
La ₂ O ₃	0,06	0,22	0,14	0,24	0,29	0,18	1,20	0,00	0,00	0,13	0,05	0,11
Ce ₂ O ₃	1,72	2,90	3,07	3,38	2,59	3,00	5,33	3,35	2,91	2,77	1,61	2,95
HfO ₂	0,50	0,77	0,75	0,78	0,46	0,72	0,70	0,66	0,72	0,60	0,24	0,65
PbO	0,00	0,00	0,00	0,50	0,17	0,18	0,85	0,04	0,00	0,00	0,21	0,00
ThO ₂	0,00	0,14	0,00	0,18	0,09	0,12	0,04	0,00	0,11	0,00	0,05	0,00
Soma	64,53	77,42	87,67	87,13	75,16	76,66	93,26	90,93	80,82	79,22	55,84	77,08

Tabela PB13: Composição química pontual (microsonda eletrônica) de algumas fases enriquecidas em Zr encontradas na alterita SPB5c.

As análises WDS da composição química das fases zirconíferas demonstram a existência de fortes correlações positivas entre Zr e Ce, Si (e Hf), assim como com a soma total dos óxidos (figura PB19). O valor desta soma testemunha um baixo grau de hidratação das fases zirconíferas, que, provavelmente, possuem uma “cristalinidade” importante. As concentrações em Zr são independentes das de Nb (e de F).

Figura PB19: Correlações positivas do Zr com o total de óxidos das análises das fases zirconíferas encontradas na alterita SPB5c, e do Zr com Si, Hf e Ce.

A cartografia dos elementos químicos, realizada nestas zonas enriquecidas em Zr, mostra, porém, que estas fases zirconíferas tem um caráter fortemente difuso. Por exemplo, os pontos de análise 1, 2, 3, 4 e 111 correspondem a uma mesma zona (cartografia figura PB20), assim como os pontos 5, 6, 7 e 112 (cartografia figura PB21) e os pontos 8 a 11. Estas análises mostram sempre uma dominante Zr-Si, mas também a participação de numerosos outros elementos tais como Al, Fe, Mn, Nb e Ce. Entretanto, as imagens de cartografia elementar revelam que na realidade estes diversos elementos não estão intimamente associados. As análises pontuais correspondem a zona mistas (mistura de fases), sendo as diferentes fases de tamanho inferior ao volume analisado pelo feixe da microsonda (em torno de $2\text{ }\mu\text{m}^3$) e imbricadas umas às outras. A fase zirconífera é composta de Zr e Si. Apesar de localizar-se nas mesmas zonas que o Zr, o Ce apresenta zona de concentração máxima isenta de Zr. As imagens de cartografia mostram também que na zona de acumulação em Zr, a concentração deste elemento e do Si não é constante, o que sugere tratar-se, provavelmente, de um plasma. Apesar destas observações não foi possível identificar a composição individualizada da fase zirconífera.

Figura PB20: Cartografia elemental em Zr, Si, Fe, Ce, Mn e Al de uma zona enriquecida em Zr encontrada na alterita SPB5c (imagens MEV).

Figura PB21: Cartografia elemental em Zr, Si, Fe, Ce, Mn, Al e Nb de uma zona enriquecida em Zr encontrada na alterita SPB5c (imagens MEV).

2-3-b-3 SPB7

A alterita SPB7 possui um teor médio em Zr de 5620 ppm, sendo a mais elevada do perfil, porém inferior ao teor do lujauro (7950 ppm de Zr). O Zr, nesta amostra, encontra-se sob diferentes tipos de ocorrência.

- i) Em uma ampla zona enriquecida em Zr (em torno de 4 mm²) em forma de bisel. Ela é constituída de um material fino, de cor vermelha, opaco ao microscópio ótico (figura PB22) e situada em uma zona argilosa rosada.

Figura PB22: Zona zirconífera em bisel (delimitada pelo contorno vermelho) encontrada na amostra SPB7 (foto ao microscópio ótico a esquerda e imagem MEV a direita).

A figura PB23 apresenta as imagens de cartografia elemental desta zona. A primeira vista, a zona de concentração em Zr corresponde igualmente a uma zona de acumulação em Fe e Si, mas quando observada em detalhe verifica-se que nas zonas onde a intensidade em Zr é máxima o Fe, está praticamente ausente, e inversamente, as zonas enriquecidas em Fe não contém Zr. Por outro lado, o Si parece estar associado ao Zr. O material que constitui o bisel enriquecido em Zr foi coletado por microamostragem diretamente na lâmina delgada, e sua análise por DRX revela tratar-se de zircão.

Figura PB23: Cartografia elemental em Zr, Si, Fe e K da zona em bisel enriquecida em Zr encontrada na alterita SPB7 (imagens MEV).

- ii) Em zonas de composição semelhante a precedente (Zr-Si) encontra-se fases de textura maciça na matriz argilosa (figuras PB24 e PB25).

Figura PB24: Fases zirconíferas encontradas na amostra SPB7 (imagens MEV e espectro EDS).

Figura PB25: Fase Zr-Si (branca) encontrada na amostra SPB7. A fase cinza escuro é gibbsítico-aluminosa (imagem MEV).

As imagens de cartografia elementar em Zr, Si, Ce, Mn e Ti (figura PB26) da fase apresentada na figura PB25 confirmam que Zr e Si estão intimamente associados.

Figura PB26: Cartografia elemental em Zr, Si, Ce, Mn e Ti de uma zona enriquecida em Zr encontrada na alterita SPB7 (imagens MEV).

As análises pontuais das zonas enriquecidas em Zr efetuadas na microsonda eletrônica (tabela PB14) mostram, como visto anteriormente, uma composição variável em Zr e Si, mas pouco afetada pela presença de outros elementos oriundos das fases vizinhas. Nota-se a presença de traços de Ca, Nb, Hf, F, Th, Zn e Pb. As razões Zr/Si das diferentes análises oscilam entre 1,7 e 2,1, e o ponto de análise 16 corresponde à composição química do zircão.

No	14	15	16
F	0,48	0,66	0,00
Na₂O	0,00	0,00	0,00
Al₂O₃	1,18	2,13	0,30
SiO₂	22,09	27,48	31,93
Cl	0,06	0,06	0,00
K₂O	0,02	0,01	0,02
CaO	0,89	0,92	0,14
TiO₂	0,52	0,38	0,07
MnO	0,98	0,18	0,01
FeOtot	1,81	1,35	0,71
ZnO	0,00	0,06	0,00
Y₂O₃	0,00	0,00	0,00
ZrO₂	46,28	54,60	63,83
Nb₂O₅	2,89	2,44	0,41
La₂O₃	0,01	0,00	0,11
Ce₂O₃	0,14	0,43	0,26
HfO₂	0,77	1,20	1,08
PbO	0,10	0,20	0,00
ThO₂	0,04	0,05	0,18
Soma	78,23	92,16	99,04

Tabela PB14: Composição química pontual (microsonda eletrônica) de algumas fases enriquecidas em Zr encontradas na alterita SPB7.

Os gráficos de correlação ZrO₂-SiO₂ e ZrO₂-soma de óxidos (figura PB27) mostram que existe uma perfeita correlação para cada um destes grupos e sugerem que o plasma zirconífero evoluiria para uma fase com composição mais próxima do zircão e mais cristalizada, como evidencia o baixo grau de hidratação. Poderia corresponder efetivamente a um plasma precursor do zircão.

Figura PB27: Gráficos de correlação ZrO₂-SiO₂ e ZrO₂-soma de óxidos de uma fase zirconífera da alterita SPB7.

- iii) zonas onde o Zr encontra-se igualmente dentro de nódulos de Mn, correspondendo provavelmente a fragmentos de filão SPB5b, transportados na matriz argilosa. Estes nódulos são formados de uma fina matriz de Mn (entrelaçamento desordenado de microcristais) na qual Zr localiza-se no seio de finas cutãs, zonadas, preenchendo antigas cavidades (figuras PB28 e PB29).

Figura PB28: Localização do Zr em cutãs (fases cinza clara) no seio de um nódulo manganésífero da alterita SPB7 (imagem MEV).

Figura PB29: Localização do Zr nas cutãs (fases cinza clara) no seio da matriz de um nódulo manganésífero da alterita SPB7 (imagem MEV). Finas partículas de Ce encontram-se na borda de poros.

O fácies representado por cutãs nos nódulos de Mn sugere tratar-se de um depósito tardio em um material poroso. O preenchimento tardio por Zr evidencia sobre sua mobilização e permanência em solução por um tempo relativamente longo. O Ce apresenta-se na forma de óxidos, muitas vezes de tamanho microscópico (figura PB29), e corresponde, provavelmente, a cerianita.

Tentativas de análise da composição química da fase zirconífera foram efetuadas, fixando-se o feixe da microsonda nas zonas particularmente enriquecidas em Zr (tabela PB15). Como nos casos precedentes, os resultados obtidos testemunham a existência de misturas nas zonas analisadas, compostas de fases microscópicas. Nota-se teores elevados em Zr e a quase onipresença de pequenas quantidades de Ce, Ca, Nb, Hf, F, Th, Zn e Pb nestas fases, sem que seja possível estabelecer correlações entre estes elementos e o Zr.

As imagens de cartografia elementar da zona analisada e representada pela figura PB29 (figura PB30) confirmam que Zr e Si estão intimamente ligados no interior das fases difusas, que cercam uma matriz essencialmente manganesífera, contendo partículas micrométricas de Ti e Ce.

Figura PB30: Cartografia elementar em Zr, Si, Ce, Mn, Ti e Nb de uma zona enriquecida em Zr encontrada na alterita SPB7 (imagens microsonda eletrônica).

No	17	18	19	20	21	113	114	115
F	0,37	0,30	0,25	0,63	0,52	0,00	0,47	0,00
Na₂O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al₂O₃	4,06	1,48	1,56	1,53	1,03	0,71	0,99	1,07
SiO₂	24,00	28,45	22,66	21,49	24,01	17,65	26,34	25,42
Cl	0,01	0,00	0,09	0,00	0,01	0,02	0,16	0,03
K₂O	0,07	0,00	0,06	0,06	0,14	0,00	0,06	0,00
CaO	0,55	0,72	0,66	0,77	0,71	0,43	0,58	0,70
TiO₂	0,43	0,47	0,41	0,50	0,45	0,53	0,33	0,63
MnO	0,10	0,08	7,88	14,08	7,13	0,07	0,00	0,20
FeOtot	1,18	1,28	2,52	1,78	1,06	0,60	1,08	2,12
ZnO	0,08	0,00	0,23	0,22	0,19	0,11	0,00	0,00
Y₂O₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00
ZrO₂	40,76	56,99	43,89	41,75	48,57	38,26	55,42	53,20
Nb₂O₅	2,42	3,31	2,70	2,36	3,24	2,26	3,00	3,77
La₂O₃	0,16	0,08	0,04	0,00	0,17	0,03	0,19	0,05
Ce₂O₃	0,31	0,46	9,85	3,36	4,09	0,35	0,20	0,42
HfO₂	0,60	0,65	0,63	0,58	0,89	0,51	1,16	0,93
PbO	0,00	0,00	0,28	0,45	0,13	0,06	0,00	0,19
ThO₂	0,20	0,00	0,09	0,00	0,07	0,18	0,11	0,09
Soma	75,29	94,26	93,81	89,56	92,42	61,76	90,13	88,82

Tabela PB15: Composição química pontual (microsonda eletrônica) de algumas fases enriquecidas em Zr encontradas na alterita SPB7.

- iv) zonas onde Zr localiza-se também em partículas constituídas essencialmente de Zr. Estas partículas encontram-se numa matriz Si-Al, ou somente aluminosa, e tem tamanhos variando do 1 a 20 μm de diâmetro. A figura PB31 apresenta imagens de algumas destas partículas e seus espectros EDS.

Figura PB31: Partículas zirconíferas encontradas na amostra SPB7 (imagens MEV e espectro EDS).

Conclusões:

- 1- O Zr mostra uma afinidade para Si e forma com ele fases mais ou menos difusas. Esta associação testemunha, provavelmente, um processo de dissolução incongruente dos zirconossilicatos primários (eudialita).
 - estas fases localizam-se em zonas de acumulação de Fe ou Mn, mas nunca aparecem intimamente associadas a estes dois elementos.
 - Al não aparece jamais associado a estas fases zirconíferas, o que significa que o Zr não se liga à fase gibbsítica nem às fases argilosas, não havendo, portanto, adsorção de Zr na superfície das argilas.
 - Estas fases Zr-Si possuem uma razão Zr/Si oscilando entre 1,6 e 2,6. A detecção de zircão ($Zr/Si=2$), localizado em uma zona enriquecida em Zr em forma de bisei, lembrando a de eudialita na rocha mãe, indica que estas fases Zr-Si constituem um plasma em via de cristalização, precursor do zircão. As correlações positivas Zr-Si, Zr-Hf e Zr-soma dos óxidos que assinalam o aumento da cristalinidade junto com a evolução da composição química do plasma para a composição do zircão constituindo mais uma prova.
- 2- Encontramos também fases unicamente compostas de Zr, testemunhando a existência, ora de uma evolução das fases Zr-Si para uma fase somente composta de Zr por lixiviação de Si, ora de condições geoquímicas locais implicando comportamento diferente do Zr, às vezes formando zirconossilicato, outras formando fases zirconíferas puras (possivelmente do tipo encontrado na bauxita do morro do Cristo).

2-3-c Análises químicas de frações granulométricas da amostra SPB5c

Separações granulométricas efetuadas a partir da amostra total do horizonte laterítico SPB5c permitiram obter três classes granulométricas: argila ($<2\ \mu m$), silte (entre 2 e $20\ \mu m$) e areia ($>20\ \mu m$). A composição química de cada uma destas frações foi analisada (tabela PB16). A comparação das concentrações dos diferentes constituintes nas diferentes frações de uma mesma amostra permite observar sua distribuição no seio de cada uma. Neste estudo, o foco de interesse foi a distribuição do Zr.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%
SPB5c argila	35,96	31,67	7,43	0,24	1,62	-0,01	0,08	0,08	0,54	3,32	17,31	98,27
SPB5c silte	30,13	29,32	20,83	0,50	0,02	0,02	0,21	0,43	1,43	0,14	15,24	98,27
SPB5c areia	30,47	33,39	14,80	0,51	0,01	0,03	0,25	1,51	0,99	0,22	16,13	98,30

Amostra	Ba	Sr	Y	Hf	Zr	Nb	Ba	Ce
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm
SPB5c argila	1468	8	28	13	218	168	1409	291
SPB5c silte	1204	22	20	43	1914	609	1154	450
SPB5c areia	1148	43	12	26	1096	390	1072	403

Tabela PB16: Composição química das diferentes frações granulométricas compoendo o material SPB5c.

Constata-se globalmente que as diferentes classes granulométricas do horizonte SPB5c possuem uma composição química homogênea em Si, Al, teores variáveis em Fe, ocorrendo empobrecimento em Zr na fração argila, a mais pobre em Fe. A fração areia contém a quase totalidade de K presente no material o qual se encontra associado à existência de relíquias de cristais de feldspato. A correlação linear K-Sr (figura PB32) testemunha, provavelmente, um enriquecimento em Sr dos cristais de ortoclásio.

Figura PB32: %K₂O-ppm Sr para o material SPB5c (amostra total e diferentes classes granulométricas). Emlever total

A fração silte fino é a mais rica em Fe e Ti, e possuem uma repartição semelhante, que se reflete na forte correlação positiva que existe entre eles (figura PB33).

Figura PB33: %Fe₂O₃-%TiO₂ para o material SPB5c (amostra total e diferentes classes granulométricas).
Emlever total

Zr concentra-se preferencialmente na fração silte fino, mas aparece bem representado também na fração areia estando quase ausente na fração argila. O Zr é fortemente correlacionado com Hf, Nb e Ce e apresenta uma afinidade notável com Ti e Fe (figura PB34).

Figura PB34: Correlações de Zr com Hf, Nb, Ce, Fe e Ti para o material SPB5c (amostra total e diferentes classes granulométricas). Emlever total

Conclusões:

O estudo da distribuição do Zr nas diferentes frações granulométricas do horizonte SPB5c, representativo do material do perfil de Pedra Balão, permite deduzir dois pontos importantes:

- Zr acumula-se preferencialmente nas frações granulométricas grosseiras,
- As correlações positivas do Zr com Fe, Hf, Ce, Nb e Ti testemunham a afinidade de todos esses elementos para as frações grosseiras (>2 μ m).

Os resultados das análises químicas das frações granulométricas e as observações microscópicas levam as conclusões seguintes:

- chama atenção a localização preferencial do Zr nas frações areia e silte, enquanto que o fato deste elemento formar plasma implicaria que ele se encontrasse na fração argila;
- a identificação de zircão no saprolito, apesar da sua presença no hiparito ter sido negada, indica que trata-se, provavelmente, de zircão supérgeno;
- as zonas de acumulação de Zr são dissociadas da matriz argilosa, não havendo, portanto, adsorção do Zr na superfície dos minerais argilosos. Elas correspondem a zonas onde Fe e T também se acumulam, o que testemunha um comportamento similar;
- Zr, Hf, Nb e Ce apresentam a mesma afinidade para as fases grosseiras, o que corrobora a opinião geral de que estes elementos acumulam-se nos plasmás (Soubiès *et al.* 1991, Valetton *et al.* 1997).

2-3-d Localização do Zr no filão que atravessa o perfil saprolítico de Pedra Balão

O material filoniano apresenta um teor em Zr de 1160 ppm, sendo o mais baixo do perfil de alteração.

Numerosas pequenas concentrações de finas partículas (1 µm em média), constituídas de Zr e Si foram encontradas na matriz, cercando fantasmas de minerais prismáticos, contendo por vezes traços de Nb, Ce, Mn e Fe, sendo que o Nb pode também tornar-se um componente maior. A figura PB35 apresenta uma destas partículas.

Figura PB35: Partícula zirconífera (p) encontrada na matriz Si-Al cercando o conjunto de esqueletos de minerais ferromagnesianos prismáticos da amostra SPB5b (imagens MEV e espectro EDS).

O Zr foi também encontrado em uma zona enriquecida associado ao material escuro do filão. Esta zona apresenta uma forma particular em bisel (semelhante a observada na alterita SPB7), de cor cinza escuro, opaca ao microscópio ótico (figura PB36).

Figura PB36: Zona zirconífera em bisel (delimitada em vermelho) encontrada na amostra SPB5b (imagem MEV a esquerda e ao microscópio ótico a direita).

A figura PB37 corresponde a cartografia dos elementos químicos constituintes da zona enriquecida em Zr e a figura PB38 a cartografia de um detalhe desta zona. A figura PB37 mostra claramente a segregação entre as zonas aluminosas e as zonas zirconíferas. O Zr encontra-se numa onde aparecem igualmente concentrados Fe, Mn, Ti e Nb. A figura PB38 evidencia que o Zr não ocorre associado ao Fe, Mn ou Ti, os quais se associam entre-si, da mesma forma que Zr e Nb se associam intimamente; Ce e Si associam-se ao par Zr-Nb. A análise por DRX sobre microamostragem do material em forma de bisel enriquecido em Zr mostra que trataria-se de “zektzerite” ($\text{Li}_2\text{Na}_2\text{ZrSi}_6\text{O}_{15}$). Este mineral foi encontrado dentro de cavidades miarolíticas em granitos no batolito de Golden Horn, Estados Unidos (Dunn et al. 1977), o que poderia indicar um mineral tardio, que corroborado pela presença de Li, sugere tratar-se de formação ligada a um processo metassomático tardio ou mesmo supérgeno.

Estes resultados mostram que, neste filão, o Zr está presente em um produto semelhante ao que ocorre no restante da alterita de Pedra Balão, isto é num plasma Zr-Si, que pode conter traços de Nb e Ce. Esta observação evidencia então que os fluidos hidrotermais, responsáveis pela deposição do filão, não contribuíram para o enriquecimento em Zr da alterita encaixante, sendo portanto evidente que o Zr presente na alterita provém da dissolução dos minerais do lujauro, portadores de Zr (eudialita, aegirina, catapleiita, mineral X e outros minerais zirconíferos não identificados). Porém, a presença de um zirconossilicato de Na (em vez de zircão como no horizonte SPB7) constituiria mais um argumento de que há influência de condições geoquímicas locais no diferente comportamento do Zr.

Figura PB37: Cartografia elemental em Zr, Fe, Nb, Mn, Al e Ti de uma zona enriquecida em Zr encontrada no filão SPB5b (imagens MEV).

Figura PB38: Cartografia elemental em Zr, Fe, Nb, Si, Mn, Ce, Al e Ti de um detalhe da zona enriquecida em Zr da figura PB37 (imagens MEV).

3- SÍNTESE DOS RESULTADOS DO ESTUDO DO PERFIL SAPROLÍTICO DE PEDRA BALÃO

O estudo do perfil saprolítico de Pedra Balão conduz à obtenção de informações interessantes sobre o comportamento do Zr durante os processos de alteração hidrotermal e supérgena, em condições de clima tropical úmido, de um nefelina sienito rico em eudialita.

A rocha mãe é um lujaurito rico em Zr (entre 5600 e 7900 ppm de Zr). Além de duas fases principais, ortoclásio e a nefelina, este lujaurito possui uma mineralogia do Zr particularmente rara: o Zr localiza-se principalmente na eudialita, um zirconossilicato complexo, e de maneira menos importante na aegirina. Nota-se também a presença de óxidos e fosfatos de terras raras (La, Ce, Nd e Sm), além de cancrinita, natrolita e molibdenita. Observações ao MEV da alterita mostraram que existem igualmente portadores de Nb não identificados, sendo que este elemento poderia estar, na rocha original, associado à eudialita, já que este mineral pertence a uma série contínua entre pólos Zr e Nb. Como este mineral cristaliza tardiamente, ele é tributário da composição dos líquidos residuais, sendo portanto, susceptível de estar localmente enriquecido em Nb (polo eucolito). Entretanto, não fica descartada a possível existência de outros minerais de Nb.

Esta rocha sofreu um ou vários episódios de alteração hidrotermal. Este processo manifesta-se pela intrusão de um filão escuro e pela alteração parcial de alguns minerais primários do lujaurito. O filão escuro constitui um material rico em Mn, intensamente afetado pelos processos de lateritização: apresenta uma paragênese supérgena composta de litioforita e anatásio, infiltrados pela matriz saprolítica (gibbsita, goethita e caolinita). A alteração parcial do lujaurito materializa-se pela transformação de parte da nefelina em natrolita, cancrinita e analcima, e parte da eudialita em catapleita, minerais X, Y e outros minerais zirconíferos não identificados. Estas transformações revelam a existência de processos de alteração hidrotermal sem metasomatose, ou seja “processos de alteração post-magmático” e com metasomatoses (com aportes de K, Ca, Mg e Mn).

Como para o tinguaito do morro do Cristo, os processos de lateritização transformam o lujaurito do ponto de vista químico e mineralógico. No entanto, as condições de drenagem sendo menos intensas (percolação dos fluidos menos rápida), a textura gnaíssica da rocha mãe e os traços de alteração hidrotermal (rocha menos permeável por causa da substituição de uma parte da nefelina por minerais mais resistentes à dissolução) freia a cinética das reações de transformação. Assim forma-se um manto laterítico pouco espesso com uma fração argilosa, no qual alguns minerais primários ainda subsistem. Este manto constitui um material poroso (cerca de 50% do volume do saprolito corresponde a poros), de densidade ($d=1.2$) muito inferior à do lujaurito ($d=2.6$), mais ou menos coerente, com estrutura da rocha mãe preservada.

A composição química desta alterita é mais heterogênea que a da bauxita do morro do Cristo. A Si é apenas parcialmente lixiviada enquanto Al, Fe, Ti e Mn são os principais elementos concentrados, por

possuírem um caráter imóvel em condição supérgena. A paragênese mineral, relativamente simples, compõe-se por três constituintes maiores, gibbsita (35% do volume de sólidos), goethita (5% do volume de sólidos) e caolinita, além de vários produtos amorfos de Fe, Ti, Mn e elementos traços, e mais raramente pirofanita MnTiO_3 .

Apesar do desaparecimento de todos os portadores primários e de origem hidrotermal do Zr, a alterita apresenta teores em Zr relativamente elevados e variáveis, oscilando entre 1100 e 5600 ppm de Zr, poré, inferiores aos apresentados pelo lujaurito. Este fato representa uma certa contradição do que é afirmado na literatura, em favor da acumulação residual do Zr nos produtos da alteração laterítica (Goldschmidt 19937, 1954, Gordon and Murata 1952, Degenhardt 1975, Adams and Richardson 1960, Zeitsink 19971, Benelavskii 1963, Erlank *et al.* 1978). A heterogeneidade de concentração em Zr na alterita é atribuída, neste caso, à repartição aleatória da eudialita no lujaurito original, não sendo possível saber se parte do estoque de Zr inicial foi lixiviado ou se a totalidade deste reside no produto laterítico. **Porém, o estudo da alterita e do filão escuro permite afirmar pela semelhança das fases zirconíferas encontradas, que os fluidos hidrotermais, fonte do depósito, não contribuiu para o enriquecimento em Zr da sua encaixante, e que todo o Zr presente na alterita de Pedra Balão provém unicamente da dissolução dos minerais do lujaurito.**

Nesta alterita duas ocorrências de Zr foram identificadas. A mais importante consiste num plasma Zr-Si (mais ou menos difuso, ou em cutã) que pode conter, ainda, traços de Hf, F, Nb e Ce. A composição química deste plasma, pouco hidratado, é variável e apresenta uma razão Zr/Si oscilando entre 1,6 e 2,6 (40-50% ZrO_2 para 20% SiO_2). Foi encontrado uma análise com a composição do zircão (razão Zr/Si=2). Estas observações sugerem que este plasma é precursor do zircão, fato que ficou confirmado pela **identificação por DRX (microamostragem) de cristais de zircão em uma destas fases**. Todavia a existência desta fase Zr-Si evoca um processo de dissolução incongruente dos portadores primários do Zr.

Uma segunda fase é representada por partículas micrométricas compostas somente de Zr. Estas partículas (até 5 μm de diâmetro), localizadas geralmente dentro de pseudomorfoses de óxi-hidróxidos de ferro, correspondem à precipitações supérgenas de Zr provenientes dos minerais prismáticos primários do lujaurito (aegirina), e/ou da evolução do plasma Zr-Si, que, perdendo progressivamente a sílica, evoluiria para uma fase do tipo baddeleita (como no caso do morro do Cristo), o que somente poderia ser comprovado através da utilização de técnicas mais sofisticadas de análise (Espectroscopia de absorção X).

Portanto, este trabalho mostra o interesse do sítio de Pedra Balão, pois ele traz evidências do caráter móvel do Zr durante os processos de alteração supérgena do lujaurito. Realmente, o Zr entra nas fases secundárias oriundas da dissolução incongruente dos minerais portadores primários (eudialita, aegirina, ...). Estas fases secundárias, tendo uma morfologia plásmica, testemunham processos de dissolução precipitação e

transporte, pelo menos a curta distancia. Sua mobilização efetua-se graças a alterabilidade dos seus portadores primários. As observações permitem afirmar que pelo menos uma parte do estoque inicial do Zr da rocha mãe foi mobilizado, isto é colocado em solução. Entretanto, não foi possível saber se a totalidade do estoque magmático está presente na alterita, pelo fato da concentração inicial ser mal conhecida. Os estudos por cartografia elementar de algumas das zonas enriquecidas em Zr mostram uma nítida segregação do Zr e Fe, Mn e Ti, assim com a sua dissociação da matriz argilosa, o que permite concluir que não existe adsorção de Zr na superfície dos minerais argilosos ou ferríferos, como tinha sido anteriormente sugerido por diversos outros autores. A associação do Zr com Si é por um fato a ser assinalado.

Finalmente, as análises químicas das amostras do perfil saprolítico de Pedra Balão confirmam que Ga concentra-se nos produtos lateríticos, como no caso do morro do Cristo.

MORRO DO TAQUARI

Um quarto da superfície do maciço de Poços de Caldas é constituído por rochas alteradas por soluções hidrotermais as quais se encontram principalmente concentradas na porção centro-sul do maciço. As soluções hidrotermais são responsáveis pela transformação dessas rochas tanto do ponto de vista químico, como mineralógico.

Este episódio de alteração hidrotermal é fonte das mineralizações do maciço, que despertaram, desde o início do século, o interesse econômico da região. As principais mineralizações associadas a este episódio são: Zr, U, Mo, Th e terra raras.

Nesta pesquisa, serão retidas, para estudos, as mineralizações de Zr do tipo “caldasito”. Os fluidos hidrotermais, fonte dos depósitos de caldasito, são verdadeiramente portadores de Ca e K; eles transformam por metasomatose as rochas preexistentes com um halo de difusão. A assinatura geoquímica característica consiste de perda em Na_2O e sobretudo enriquecimento importante em K_2O (até 17% K_2O na rocha total). Por esta razão, o minério de Zr encontra-se sempre encaixado em rochas alteradas, chamadas “rochas potássicas” ou no seu produto de lateritização (Garda 1990, Valetton *et al.* 1997). Estas rochas alteradas são tipicamente de cor creme e de textura semelhante a um arenito. É freqüente encontrar-se filões escuros (Fe-Mn) nas proximidades dos filões de caldasito.

É em Poços de Caldas, Caldas e Andradadas que foram encontradas as jazidas de Zr mais importantes do Brasil (Abreu 1973). As principais ocorrências localizam-se nos sítios de Serrote, Brígidias, Cercado, Taquari, Itororó, Três Barras e Vilela (Garda 1990). O morro do Taquari constitui um local de estudo bastante interessante, por possuir numerosas relíquias de filões de caldasito, encaixados na rocha metasomatizada ou na alterita derivada da sua alteração supérgena. O morro do Taquari permite então um estudo comparativo dos diferentes materiais gerados ou afetados pelos processos de alteração hidrotermal, e seu comportamento durante a alteração supérgena.

1- SITUAÇÃO GEOGRÁFICA E APRESENTAÇÃO DO MORRO DO TAQUARI

O morro do Taquari, situado no centro-sul do maciço de Poços de Caldas (figura T1) a meio caminho entre Poços de Caldas e Caldas, faz parte da estrutura circular centro-leste sublinhada pela morfologia da região (altitude 1400-1600m no meio do platô interior do maciço de altitude média 1100m). A esta estrutura associa-se a alteração hidrotermal e as principais mineralizações do distrito. Constitui um morro cortado por numerosas trincheiras de orientação geral leste-oeste e norte-sul, que correspondem a antigas trincheiras de exploração do caldasito. Atualmente, somente algumas relíquias destes filões subsistem no sítio abandonado.

Figura T1: Mapa geológico do maciço de Poços de Caldas (segundo Ellert 1959 e Bjönberg 1959), localização do afloramento do morro do Taquari.

O morro do Taquari é constituído principalmente por um espesso manto saprolítico, que recobre de forma quase contínua a rocha magmática fresca original, que se encontra em profundidades superiores a 10 metros. Esta rocha bege, intensamente metasomatizada, ocupa o topo do morro. Corresponde verdadeiramente ao que foi definido como uma rocha potássica e constitui assim um produto intermediário de transformação hidrotermal do sienito original que em seguida foi lateritizado para formar um saprolito, contendo filões de caldasito e de Fe-Mn mais ou menos intemperizados.

2- ESTUDO DO MATERIAL DO MORRO DO TAQUARI

A heterogeneidade e a variedade dos materiais presentes no morro obrigaram à realização de uma amostragem sistemática representativa.

Cada uma das letras A, B e D em sufixo da raiz TAQ (alterita comum) ou TAQU (filão) corresponde a uma trincheira de coleta, A situa-se no topo do morro, B e D distribuem-se ao longo da vertente, sendo D situado em posição mais baixa. Os números e as letras minúsculas diferenciam as amostras de uma mesma trincheira.

Dois filões de caldasito (TAQUA1 e TAQUD1), assim como quatro filões escuros (TAQUB1f, TAQUB11, TAQUB4 e TAQUD4) foram amostrados; todos eles apresentam uma radioatividade detectável.

O saprolito encaixante foi coletado em diferentes níveis altimétricos do morro, notadamente em contato com os filões de caldasito e escuros. Enfim, diversas amostras da rocha potássica, presente no topo do morro, foram coletadas, sendo algumas em contato com um filão de caldasito bastante fresco.

2-1 Apresentação dos diferentes afloramentos

2-1-a Trincheira A

A trincheira A, de orientação leste-oeste, localiza-se no topo do morro. Esta trincheira contém restos de um filão de minério de Zr, relativamente fresco, compacto, denso e muito duro, com estrutura maciça. Este filão é encaixado em uma rocha de cor bege clara, de textura arenítica, porém coerente, apesar de se encontrar em via de alteração. Esta rocha aflora somente no topo do morro, apresenta uma importante rede de fraturas, tipo diaclases, recoberta por uma película ocre avermelhada de oxidação (figura T2). Estes diferentes materiais foram amostrados como o mostra a figura T2.

Figura T2: Foto do afloramento TAQUA coletado na trincheira A apresentando a localização das diferentes amostras.

Caldasito (TAQUA1) - Textura microcristalina. Cor azul cinza escuro. Material muito denso, duro e compacto. São freqüentes pequenas fraturas que invadem sem descontinuidade a encaixante. Geodos de pequenos zircãos de coloração mel aparecem associado ou não a um material rico em Mn e Fe (goethita).

Rocha dura, homogênea relativamente fresca (TAQUA2) - Textura microgranulada cinza azulada, com finos cristais opacos de cor violeta, provavelmente fluorita.

Rocha heterogênea muito alterada (TAQUA3) - Textura conglomerática, granulada, pouco resistente ao impacto. Bolsas de rocha cinza-azulada com pequenos cristais opacos de coloração violeta, em via de alteração, envolvidos em uma matriz porosa ocre, que corresponde, provavelmente, a um termo avançado da rocha alterada (alteração supérgena e metasomática por efeito do calor liberado pela intrusão do filão de caldasito). Presença de pequenos cristais de pirita.

Rocha com fluorita (TAQUA4) - Textura microcristalina, granulada. Rocha homogênea de cor violeta escura.

Rocha encaixante (TAQUA5) - Textura homogênea, cinza esverdeada clara, contendo minúsculos cristais opacos de fluorita. Rocha densa, muito fraturada de aspecto conchoidal que se fragmenta facilmente. Os planos de fratura são recobertos por uma película ferruginosa ocre.

2-1-b Trincheira B

Na trincheira B, localizada topograficamente abaixo da trincheira A, na vertente leste do morro, dois afloramentos foram amostrados, TAQUB e TAQB, distantes de cerca de 8 m. Cada um contém relíquias compactas e duras de filões escuros lenticulares (até 15 cm de espessura) em via de desagregação. Estes filões encontram-se encaixados em uma alterita porosa, de cor bege amarela. Apresentam radioatividade detectável e desagrega-se mecanicamente por fraturação subhorizontal, perpendicular ao eixo do filão e por infiltração das águas meteóricas, na estrutura em casca de cebola, separando as camadas por penetração e deposição de produtos ferruginosos.

2-1-b-1 Afloramento TAQUB

A figura T3 apresenta o afloramento e as diferentes amostras coletadas.

Figura T3: Foto do afloramento TAQUB na trincheira B, apresentando a localização das diferentes amostras coletadas.

Filão de caldasito (TAQUB11) - Textura compacta, dura e microcristalina. Estrutura com alternâncias de camadas ocre e camadas cinzas. Material denso.

Filão de caldasito (TAQUB1f) - Textura compacta, dura e microcristalina ou geodal. Estrutura fragmentada, definindo cavidades separadas por materiais argilosos.

Alterita fina desenvolvida entre as camadas do material filoniano (TAQUB1). Textura argilosa, branca (caolinita), porosa e pouco densa. Contem numerosas pequenas vênulas de produtos ferruginosos ocre.

Alterita em contato com o filão (TAQUB2, TAQUB22) - Textura argilosa, porosa, branca a bege rosada.

Alterita encaixante (TAQUB3, TAQUB33) - Textura argilosa, branca a rosada, heterogênea contendo numerosos veios de infiltração de argilas bege rosada.

2-1-b-2 Afloramento TAQB

O afloramento TAQB situa-se na mesma trincheira B, onde subsistem apenas restos dos filões TAQUB1-TAQUB11.

Alterita encaixante (TAQB1) coletada a 20 cm da base do perfil - Textura argilosa, amarela a ocre, homogênea contendo numerosos microagregados brancos de caolinita (tamanho milimétrica)

Material argiloso (TAQB1f) - branco a rosado contendo pequenos veios de produtos ferruginosos (3-7 mm de espessura). Este material atravessa a alterita TAQB1.

Filão de Fe-Mn (TAQB2 et TAQB2f) coletado a 100 cm da base do perfil - Estrutura concêntrica: o núcleo (TAQB2f, 1 cm de espessura) constitui um material ocre-amarelo contendo numerosos pequenos veios marrons de óxi-hidróxidos de Fe (diâmetro < 1 mm), e as bordas (TAQB2, 6-8 mm de espessura) apresentam uma textura mais argilosa, marrom.

Alterita encaixante (TAQB3, TAQB3a e TAQB3c) - TAQB3 corresponde a alterita coletada a 120 cm da base do perfil - Textura igual à de TAQB1, mais clara. Ela contém várias bolsas (3*6 cm) de argila marrom (TAQB3a) e algumas concreções brancas (TAQB3c), muito duras, oldando espaço deixado por antigas raízes.

Filão de Fe-Mn (TAQB4) - filão cinza metálico, com orientação oblíqua, similar as amostras TAQB1f e TAQUB11.

2-1-c Trincheira D

A última trincheira (D) situa-se a meia vertente. É atravessada por um filão de caldasito com orientação oblíqua e é superposto por um filão escuro de inclinação ligeiramente superior. Estes dois filões são encaixados em uma alterita homogênea e porosa de cor ocre (figura T4).

Figura T4: Afloramento TAQUD na trincheira D, apresentando a localização das diferentes amostras coletadas.

Filão de caldasito (TAQUD1) - filão radioativo de orientação N120° e caimento 50°W. Material denso e heterogêneo composto de uma camada de material poroso, coerente, cinza, apresentando numerosos geodos, centimétricos, de inúmeros cristais de zircão verdes, de tamanho variável, mas sempre visíveis a olho nú. Este material está infiltrado por produtos ferruginosos.

Alterita encaixante (TAQUD2<) em contato com a parte inferior do filão de caldasito - Textura argilosa, branca e ocre.

Alterita encaixante (TAQUD2>) em contato com a parte superior do filão de caldasito - Textura argilosa, branca e ocre contendo veios ferruginosos espessos (3-4mm de espessura).

Alterita encaixante (TAQUD3) - Textura argilosa, branca e ocre contendo agregados amarelos de óxidos-hidróxidos de Fe.

Filão de Fe-Mn (TAQUD4) - filão cinza metálico, duro e compacto, muito fragmentado, similar ao material TAQUB1f, TAQUB11 e TAQB4. Os espaços inter-fragmentos estão ocupados por uma matriz argilosa, pulverulenta, marrom.

2-2 conclusão

Ao termo do inventário das diversas amostras coletadas no morro do Taquari, distinguem-se 4 grupos de material:

- amostras de caldasito
- amostras de filão escuro
- amostras de rocha potássica
- amostras de saprolito

2-3 Estudo químico e petrográfico dos diferentes materiais encontrados no morro do Taquari

2-3-a O caldasito

Devido ao grande interesse econômico do Zr, numerosos autores estudaram a mineralogia, a petrografia e a geologia da região de Poços de Caldas, onde ocorrem jazidas secundárias de silicatos e óxidos de Zr (Derby 1887, Machado 1888, Saschsen-Coburg 1889, Hussak 1899, Hussak and Reitingger 1903, Silva 1928, Guimarães 1933, Teixeira 1943, Freitas 1943, Barbosa 1934 & 1936, Guimarães 1948, Oliveira e Leonardos 1943, Franco 1945, Franco e Loewenstein 1948, Dirksen 1964). Alves Teixeira localizou, em 1935, as principais jazidas de minerais de Zr do Planalto de Poços de Caldas, que foram exploradas desde o início do século, com a iniciativa do engenheiro Paiva de Oliveira, até 1962.

2-3-a-1 Definição

As jazidas secundárias de Zr apresentam-se sob a forma de veios, lentes e depósitos aluvionários e eluvionares (Oliveira *et al.* 1971). Os veios e lentes constituem o minério chamado de caldasito *sensu stricto* e corresponde, essencialmente, a uma mistura de zircão e baddeleita. Os dois outros tipos de depósitos consistem em seixos oriundos da desmantelamento dos veios e transportados pela água ou por gravidade, gerando “favas”, assim chamadas por sua forma e superfície lisa. Encontram-se veios, muito irregulares, nas zonas alteradas, desde a superfície até uma profundidade de 50 metros. Estas zonas alteradas podem ser constituídas pela rocha potássica ou pela alterita oriunda da sua alteração. A forma do minério em veios e lentes (de 1cm a 1 m de espessura), disseminados na rocha, evidencia um depósito formado a partir de

soluções mineralizantes nas fendas e fraturas das rochas encaixantes. Guimarães (1948) e Franco e Lowenstein (1948) pensam que sua origem estaria ligada a um depósito rítmico de material alternativamente deficitário ou rico em sílica. A colocação dos filões de caldasito ao longo das fendas de orientação geral NW-SE e NE-SW testemunha um forte controle estrutural. O minério é geralmente radioativo pelo fato dos processos hidrotermais, que geraram os depósitos do caldasito, serem associados às mineralizações em urânio. O U pode entrar na rede cristalina do zircão e da baddeleita, graças a existência de uma solução sólida parcial que permite substituições Zr-U (Fujimori and Sardela 1980). Os teores em U no caldasito são baixos, entre 0,15 e 1% U_3O_8 , e não podem ser recuperado economicamente pelo fato do caldasito apresentar um forte caráter refratário.

Os diferentes autores que estudaram este material concordam que o Zr no caldasito deriva dos minerais primários das rochas alcalinas, atravessadas pelos fluidos hidrotermais (eudialita-eucolita, rosenbuchita, zircão, e as vezes acmita). Estes minerais, atacados pelos fluidos hidrotermais, liberam o Zr, o qual precipita posteriormente nas fendas e fraturas durante o resfriamento sob a forma de uma íntima mistura de zircão e baddeleita em proporções variáveis. A jazida de Serrote, a mais antiga, possui veios de 30 cm de espessura e várias dezenas de metros de comprimento, com teores que podem atingir 85% ZrO_2 .

Os depósitos eluvionares concentram-se no sopé dos morros onde afloram os veios e lentes de caldasito. Eles formam depósitos com espessura média de 0,5 metros, compostos de 5 a 10% de pequenos fragmentos angulosos de caldasito associados a limonita, bauxita e laterita manganésifera. O teor em ZrO_2 destes depósitos varia entre 65 e 80%.

Os depósitos aluvionares aparecem nas margens dos rios onde predominam as “favas” de baddeleita, de cor cinza escuro a preto, de aspeto muitas vezes botrioidal e de diâmetro 2-3 cm, com teores em ZrO_2 que podem atingir 95%.

2-3-a-2 Estudo petrográfico

As amostras de filão de caldasito apresentam fácies distintos. TAQUA1 e TAQUDI são amostras coletados *in situ*, TAQ2e' e CNEN3 são amostras isoladas coletadas respetivamente, ao acaso, no solo do morro do Taquari e em um estoque deste material na área da CNEN.

2-3-a-2-α TAQUA1

O filão TAQUA1, apresentando forma lenticular, encontra-se em contato com o plano superior de uma fratura (figura T2). Constitui um material duro, denso e compacto, com textura maciça cripto- a microcristalina, de cor azul muito escuro. Quando fraturado, observa-se a presença de inclusões de bolsas centimétricas da rocha encaixante “digerida”, assim como pequenas drusas (diâmetro 0,5 a 1 cm) forradas por zircões cor de mel ($\leq 1\text{mm}$), isolados ou associados a produtos cinza escuro (tipo Mn) e ocre (tipo goethítico).

O difratograma dos RX mostra três fases, por ordem de abundância: baddeleita, zircão e fluorita, com reflexões muito finas e bem definidas, testemunhas de uma excelente cristalinidade.

A baddeleita forma uma matriz compacta marrom que mascara os caracteres óticos do mineral, exceto nas cavidades botrioidais, onde distinguem-se um assembleia de finas agulhas com estrutura radial (fotos T1 e T2). Os espaços livres são preenchidos por microcristais ($0,8 \times 1,2 \text{ mm}$) ou mosaicos de cristais ($0,4 \times 0,8 \text{ mm}$) de zircão, acompanhados ou não por cristais prismáticos de fluorita.

Foto T1: Cristal de zircão milimétrico, invadido por baddeleita botrioidal. Observação ao microscópio ótico em luz natural a esquerda, e ao MEV em modo elétrons retroespalhados a direita (a fase branca corresponde a baddeleita e a fase cinza claro a zircão).

Foto T2: Cristal de zircão milimétrico, invadido por baddeleita botrioidal. Observação ao MEV em modo elétrons retroespalhados. A direita a fase branca corresponde a baddeleita, a fase cinza claro ao zircão e a fase preta são poros.

Existe também zonas do filão de caldasito nas quais as proporções baddeleita-zircão são inversas (foto T3), sendo a matriz baddeleítica menos abundante e os pequenos cristais de zircão translúcidos formam a maior parte do material; estes últimos apresentam por vezes figuras de dissolução associadas às estrias de crescimento dos cristais (foto T4).

Foto T3: Caldasito TAQUA1 visto ao MEV em modo elétrons retroespalhados a direita (a fase branca corresponde a baddeleita e a fase cinza claro a zircão, a fase cinza escuro a fluorita e as fases pretas são poros). Distingue-se uma zona rica em zircão e fluorita (a esquerda) de uma zona rica em baddeleita e pobre em zircão e fluorita (a direita).

Foto T4: Caldasito TAQUA1: microcristais de zircão com estrias de crescimento (fase cinza claro) mergulhados em uma matriz de agulhas de baddeleita (fase branca). Vista ao MEV em modo elétrons retroespalhados.

Neste material, encontra-se finos leques de ilita e produtos ferruginosos.

Finalmente, este material é constituído por várias gerações de zircão e baddeleita embricadas umas nas outras, ou mesmo em intercrescimento. Nenhuma das observações petrográficas realizadas permite concluir sobre as relações cronológicas entre estas duas fases mineralógicas. No entanto, a fluorita apresenta-se sempre como cristais automorfos, testemunhando uma cristalização precoce.

2-3- α -2- β TAQUD1

O filão TAQUD1 apresenta uma orientação inclinada, subhorizontal e espessura bastante constante em torno de 3-4 cm (foto T5). Possui uma estrutura particular (foto T6), caracterizada por um substrato criptocristalino de um material claro, em via de desagregação, contendo geodos forrados por uma grande quantidade de zircões verdes, de tamanho variável, de alguns micros a 1 mm de lado.

Foto T5: Caldasito TAQUD1: microcristais de zircão verde em geodo encaixados em uma matriz constituída por baddeleita e zircão. Amostra impregnada na resina.

O difratograma dos RX deste material mostra a existência de duas fases: zircão e baddeleita.

Os grandes cristais de zircão nos geodos apresentam-se muito fraturados, e vários entre eles são sublinhados por auréolas brunas (foto T6).

Foto T6: Caldasito TAQUD1: Cristais de zircão verde exibindo auréolas marrons de baddeleita, cujo núcleo é composto por pequenos cristais de zircão globulares. Vista ao microscópio ótico.

Estas auréolas marrons são constituídas por uma íntima associação de zircão e baddeleita. As análises efetuadas a microsonda eletrônica mostram uma composição mista com preponderância de zircão (tabela T1). A baddeleita parece ter modificado a morfologia do zircão hóspede. Realmente, o núcleo dos macrocristais de zircão são constituídos por zircões microscópicos globulares, oriundos da desagregação dos macrozircões hóspedes ou neoformados, e foram em seguida, infiltrados por produtos ferruginosos marrons. Os limites das auréolas de baddeleita constituem uma coroa com estrutura radial, semelhante a morfologia da baddeleita observada na amostra TAQUA1. Esta morfologia lembra, fortemente, um processo de injeção de fluidos a partir de fraturas, de tal maneira que o material baddeleítico marrom parece ter sido originado da difusão de um fluido no seio do zircão.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	U ₂ O ₃	MnO	Total
32,2	0,0	66,5	0,0	0,7	0,1	0,0	0,0	99,5
29,7	0,0	68,0	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	98,4
27,1	1,6	75,1	0,0	0,6	0,1	0,0	0,0	104,5
31,7	0,0	65,7	0,0	0,5	0,1	0,0	0,1	98,1
27,8	0,1	69,2	0,0	0,7	0,2	0,0	0,0	98,0
24,3	0,2	71,7	0,0	0,6	0,1	0,0	0,1	97,0
31,1	0,1	67,3	0,0	0,6	0,3	0,0	0,0	99,4
28,5	0,1	70,4	0,0	0,5	0,3	0,0	0,0	99,8
29,3	0,4	68,1	0,0	0,5	0,0	0,0	0,0	98,3
28,6	4,0	60,8	0,0	0,6	0,2	0,3	0,0	94,5

Tabela T1: Composição química pontual de alguns cristais de zircão da amostra TAQUD1 (microsonda eletrônica) em %peso de óxidos. Cada conjunto de linhas separado por uma linha descontínua representa uma série de análises de um mesmo cristal de zircão, da borda ao centro do cristal afetado por baddeleita.

Os baixos teores em HfO_2 destes zircões estão de acordo com os observados por Rubin *et al.* (1989) em zircões hidrotermais (~1,6% HfO_2), quando comparados com zircões magmáticos (~5% HfO_2). No entanto, outros autores (Fontan *et al.* 1980, Wang *et al.* 1996, Uher 1998) concordam que o Hf constitui na realidade a assinatura da acidez do magma, e quanto maior o teor em Hf do zircão mais o magma aproxima-se de uma composição granítica. Pode-se concluir, então, que os baixos teores em Hf dos zircões do caldasito indica uma origem alcalina.

2-3-a-2- χ TAQ2e'

A amostra TAQ2e' é um fragmento de caldasito coletado no solo do morro do Taquari, provavelmente originado do dismantelamento de um filão. Possui uma forma nodular, sendo o núcleo composto por um material cinza metálico, que corresponde a um fragmento de caldasito, o qual se encontra envolvido por uma camada ferruginosa ocre porosa (foto T7).

Foto T7: Nódulo ferruginoso contendo um fragmento de caldasito. Corte de uma amostra impregnada na resina.

No microscópio ótico, este material aparece, essencialmente, constituído por uma matriz baddeleítica marrom alaranjada, maciça, com contornos mamelonares que delimitam zonas de zircões (prismáticos ou alongados). Esta matriz baddeleítica corta as estrias de crescimento dos zircões (foto T8). As análises pontais desta matriz (tabela T2) revela a presença de dois minerais (zircão pontos 11 e 12, baddeleita pontos 1, 6, 7, 10 e 13), e talvez a existência de uma fase intermediária (pontos 2, 3, 4, 5, 8 e 9).

Foto T8: Caldasito TAQ2e': Cristais de zircão com estrias de crescimento interrompidas pela matriz baddeleítica marrom. Observação ao microscópio ótico.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	U ₂ O ₃	MnO	Total
1	0,3	1,0	94,3	0,0	0,7	0,0	0,0	0,2	96,5
2	27,8	0,1	69,5	0,1	0,8	0,1	0,0	0,0	98,4
3	6,9	0,4	86,9	0,0	0,7	0,1	0,1	0,2	95,3
4	16,5	0,5	75,1	-	-	-	-	0,1	92,2
5	26,8	0,2	70,2	-	-	-	-	0,0	97,2
6	0,2	2,2	92,0	0,0	0,9	0,0	0,0	0,2	95,5
7	0,5	3,3	92,4	0,0	0,9	0,1	0,0	0,1	97,3
8	22,7	0,5	72,3	0,5	0,8	0,3	0,0	0,0	97,1
9	15,3	0,5	76,3	0,0	0,5	0,0	0,4	0,2	93,2
10	0,3	5,6	88,8	0,0	0,7	0,2	0,0	0,1	95,7
11	31,01	0,84	62,37	1,49	0,6	0,0	0,0	0,07	96,35
12	31,67	0,14	65,55	0,0	0,73	0,0	0,11	0,04	98,24
13	0,3	1,2	94,0	0,0	0,8	0,1	0,0	0,2	96,6

Tabela T2: Composição química pontual da matriz baddeleítica da amostra TAQ2e' (microsonda eletrônica) em %peso de óxidos.

Existe ainda, uma outra família de zircões, pequenos, prismáticos, angulosos, automorfos, cujo núcleo é geralmente acinzado (foto T9). A análise WDS de um destes núcleos mostra uma ligeira perda em Si (27% SiO₂), uma diminuição mais importante em Zr (49% ZrO₂) e um enriquecimento em Fe (13% FeO). Estes zircões são cercados por cristais de ilita contendo teores notáveis em Ba (tabela T3).

Foto T9: Caldasito TAQ2e': Pequenos cristais de zircão com núcleo acinzentado cercados por cristais de illita. Vista ao microscópio ótico.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	MnO	Ba ₂ O ₃	Na ₂ O	Total
40,9	37,1	9,6	3,6	0,0	-	0,0	1,1	0,4	92,7
43,2	37,2	10,3	2,1	0,0	-	0,1	1,3	0,5	94,7
44,1	37,4	10,1	1,4	0,0	-	0,0	1,1	0,3	94,4
42,4	37,0	10,2	1,3	0,0	-	0,0	1,3	0,4	92,6
43,4	35,9	8,6	2,2	0,0	-	0,0	0,6	0,3	91,0
43,7	37,3	9,2	0,7	0,0	-	0,0	0,6	0,5	92,0
42,6	39,4	11,1	0,4	0,0	-	0,1	0,0	0,4	94,0
42,3	36,7	10,6	2,4	0,0	-	0,0	0,8	0,3	93,1

Tabela T3: Composição química pontual de alguns cristais de illita da amostra TAQ2e' (microsonda eletrônica) em %peso de óxidos.

2-3-a-2-δ CNEN3

A amostra de caldasito CNEN3 foi coletada em um estoque de minério da “Companhia Nacional de Energia Nuclear” de Poços de Caldas, que no passado explorou este material. Ele apresenta um aspeto em “favas” mostrando a mesma organização zircão-baddeleita opaca: a matriz opaca apresenta sempre uma composição variável (baddeleita pura ou mistura baddeleita-zircão, tabela T4).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	U ₂ O ₃	Total
25,6	-	0,3	-	73,1	0,0	0,5	0,0	0,0	100,0
11,4	-	0,5	-	86,5	0,0	0,7	0,1	0,0	99,9
22,9	0,0	0,0	0,0	76,2	0,0	0,7	0,1	0,0	100,6
22,9	0,0	0,0	0,0	76,2	0,0	0,7	0,1	0,0	100,6

Tabela T4: Composição química pontual da matriz opaca da amostra CNEN3 (microsonda eletrônica) em %peso de óxidos.

Observa-se igualmente zonas muito mais ricas em zircão (foto T10): um material constituído por uma grande quantidade de pequenos cristais de zircão globular, de gibbsita e goethita. No meio desta paragênese distinguem-se alguns cristais de forma quadrática, incolores com núcleo ou cantos acinzentados. A tabela T5 apresenta a composição química de alguns destes cristais.

Foto T10: Caldasito CNEN3: Fenocristais de zircão quadráticos mergulhados em uma matriz de pequenos cristais de zircão globulares, gibbsita e goethita. Vista ao microscópio ótico em luz natural.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	U ₂ O ₃	Total
30,3	0,0	0,0	0,0	68,9	0,0	0,4	0,2	0,0	100,3
30,5	0,0	0,0	0,0	66,3	0,0	0,5	0,2	0,0	98,0
29,9	0,0	0,0	0,0	66,2	0,0	0,4	0,1	0,0	97,0
30,5	0,0	0,0	0,0	66,1	0,0	0,5	0,2	0,0	97,8
30,3	0,0	0,0	0,0	66,3	0,0	0,5	0,2	0,0	97,8
29,9	0,0	0,0	0,0	67,0	0,0	0,6	0,0	0,0	98,1
25,2	0,0	0,0	0,0	69,7	0,0	0,6	0,0	0,0	96,1
29,9	0,0	0,0	0,0	65,9	0,3	0,7	0,0	0,0	97,8
31,8	0,0	0,0	0,0	66,6	0,0	0,0	0,0	0,0	98,4
31,8	0,0	0,0	0,0	66,0	0,0	0,6	0,2	0,0	99,2
31,1	-	0,2	-	66,2	0,0	0,6	0,0	0,3	99,0
31,7	-	0,4	-	65,7	0,0	0,6	0,0	0,1	99,1
31,7	-	0,0	-	65,3	0,0	0,7	0,0	0,0	98,4
32,1	-	0,6	-	65,6	0,0	0,6	0,1	0,0	99,6
30,2	-	0,0	-	68,3	0,0	0,6	0,0	0,0	99,7

Tabela T5: Composição química pontual de alguns cristais de zircão da amostra CNEN3 (microsonda eletrônica) em %peso de óxidos.

Além disso, foi identificada uma nova fase mineral no caldasito, inserida em uma matriz opaca preta correspondendo provavelmente a micropartículas de cerianita (tabela T6). Nota-se a onnipresença de Mn e Fe dentro destas partículas.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	ThO ₂	U ₂ O ₃	Cl	MnO	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	Total
0,6	1,0	6,3	0,0	0,4	-	-	-	-	0,2	2,4	0,0	71,2	82,1
0,3	2,9	3,2	0,0	0,4	-	-	-	-	-	2,5	0,0	72,7	82,0

Tabela T6: Composição química pontual de algumas fases enriquecidas em Ce encontradas na amostra CNEN3 (microsonda eletrônica) em %peso de óxidos.

2-3-a-3 Composição química global

A tabela T7 apresenta a composição química em elementos maiores e traços das amostras de caldasito TAQUA1 e TAQUD1 coletados no morro do Taquari.

		TAQUD1	TAQUAI
SiO ₂	%	29,03	17,00
Al ₂ O ₃	%	0,80	0,86
Fe ₂ O ₃	%	3,05	1,46
MnO	%	0,25	0,10
MgO	%	-0,01	-0,01
CaO	%	0,15	10,33
Na ₂ O	%	0,05	0,07
K ₂ O	%	0,02	0,14
ZrO ₂	%	40,40	36,44
TiO ₂	%	1,47	0,23
P ₂ O ₅	%	0,40	0,34
LOI	%	1,22	3,38
Total	%	76,60	70,13

		TAQUD1	TAQUAI
Ba	ppm	128	232
Sr	ppm	586	388
Y	ppm	3486	642
Sc	ppm	279	353
V	ppm	222	719
Zn	ppm	103	43
Nb	ppm	4814	2083
Mo	ppm	54	36
La	ppm	1200	520
Ce	ppm	1482	879
Pr	ppm	161	75,4
Nd	ppm	459	245
Sm	ppm	79,9	49,6
Hf	ppm	3717	3006
Pb	ppm	323	38
Th	ppm	1340	335
U	ppm	1634	4477

Tabela T7: Composição química total das amostras de caldasito TAQUAI e TAQUD1 (ICP-AES) em %peso de óxidos.

A amostra TAQUD1 é mais rico em Zr, porém a razão $(Zr/Si)_{TAQUD1} = 1,39$ é menor que $(Zr/Si)_{TAQUAI} = 2,14$. Isto reflete um dos aspetos da composição mineralógica destes dois fácies, TAQUAI sendo mais rico em baddeleita (ZrO₂) que TAQUD1 mais rico em zircão (ZrSiO₄). Além disso, TAQUAI contém cerca de 10% CaO presente na fluorita CaF₂, mineral ausente em TAQUD1. Estes dois filões contém baixos teores em Ti e Mn e traços de Hf, Pb, U, Th, Nb, La e Ce; sendo Hf, Th e U constituintes do zircão(foto T11), e Ce das partículas de cerianita e/ou é associado a fases ferríferas e manganésíferas.

Foto T11: Cristal de zircão apresentando traços de Th (zona delimitada pela linha descontínua) em uma matriz composta de baddeleita em agulhas (fase branca). Observação ao MEV em modo elétrons retroespalhados.

Não foi possível estudar as correlações Zr-Hf, Zr-Si, Zr-U-Th, pois apenas dois pontos foram analisados. Entretanto, as composições químicas obtidas para as amostras coletadas no morro do Taquari puderam ser comparadas aos dados da literatura. As amostras de caldasito mostram uma ampla gama de composição química. A tabela T8 apresenta a composição química média obtida a partir de amostras dos campos de Serrote, Taquari e Brígida estudados por Fujimori e Sardela (1980).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	TiO ₂	ZrO ₂	HfO ₂	Nb ₂ O ₅	ThO ₂	U ₃ O ₈	Y ₂ O ₅
20,00	5,00	7,50	0,78	-	1,13	63,00	0,60	0,04	0,10	0,30	0,03

Tabela T8: Composição química total média de várias amostras de caldasito (Fujimori e Sardela 1980) em %peso de óxidos. Além desses elementos, traços de Sr, Pb, Zn, Cr, P, Mo, Ce e terras raras foram detectados.

Quando comparadas àquelas estudadas por Fujimori e Sardela (1980), as duas amostras TAQUA1 e TAQUD1 possuem teores muito menos elevados em Zr (Al e Fe), sendo de interesse econômico menor por serem menos ricos em baddeleita.

Paralelamente, o teor em Hf é igualmente elevado para cada uma das amostras: $(Zr/Hf)_{TAQUA1} = 121,2$, $(Zr/Hf)_{TAQUD1} = 108,7$ e $(Zr/Hf)_{literatura} = 105$, mas nenhuma relação linear evidente liga os teores em Zr

com os de Hf. Estas razões são diferentes e muito superiores às conhecidas nas rochas graníticas, $(\text{Zr}/\text{Hf}) = 50$ e sieníticas, $(\text{Zr}/\text{Hf}) = 25$ (Deer *et al.* 1992), a razão, Zr/Hf da crosta terrestre sendo de 40 (Speer *et al.* 1982).

Enfim, as duas amostras de caldasito TAQUA1 e TAQUD1 são ricas em U, Th, Pb Nb, La e Ce, mas os teores nestes elementos não são correlacionáveis com o teor em Zr. No entanto, apesar das amostras de caldasito coletadas terem uma radioatividade notável, os teores elevados em Th e U são inferiores aos citados na literatura.

2-3-a-4 Conclusões

O estudo petrográfico do caldasito permitiu mostrar que este material é essencialmente constituído por zircão e baddeleita, e as vezes por fluorita, ilita e cerianita, que a associação zircão-baddeleita é muito íntima. A composição química deste material, muito variável, reflete diferentes proporções das duas fases minerais principais (zircão e baddeleita), assim como a existência de fácies variados. As características petrográficas e texturais da paragenese zircão-baddeleita, constituindo o caldasito, evidenciam que este minério é o resultado de uma série de injeções de fluidos, alternativamente ricos e pobres em Si.

O teor em Hf dos cristais de zircão e da matriz baddeleítica são da mesma ordem de grandeza e próximas aos teores das formações alcalinas.

O minério de Zr apresenta um carácter radioativo devido a presença de pequenas quantidades de U em substituição ao Zr na rede cristalina do zircão e da baddeleita.

Este minério constitui uma prova suplementar da mobilidade do Zr em condições hidrotermais (Salvi and Williams-Jones 1995, Salvi and Williams-Jones 1990, Grégoire 1986, Vard and Williams-Jones 1990). A presença de fluorita automórfica, e portanto precoce, testemunha a existência de um fluido rico em F, reconhecido como sendo um elemento que aumenta a probabilidade de mobilidade dos HFSE (Watson 1979, Collins *et al.* 1982, Collinson 1982, Scarfe 1977, Ruben *et al.* 1993, Pan and Fleet 1996, Maine *et al.* 1997 & 1998, Aja *et al.* 1995, Salvi *et al.* 1996 & in press). A presença desse elemento favorece ainda a cristalização do zircão ou da baddeleita, fases estas cuja estabilidade depende do teor em sílica do fluido (Marr *et al.* 1998).

O caldasito constitui um material resistente aos processos de alteração supergênea. Ele sofre unicamente uma fragmentação parcial e infiltração de produtos ferríferos, e talvez uma dissolução local de alguns dos cristais de zircão.

-3-b Filão escuro Fe-Mn

As amostras do filão escuro foram coletadas no saprolito do morro do Taquari, geralmente nas proximidades dos filões de caldasito (amostras TAQUD4, TAQUB1f, TAQUB1I e TAQB4).

2-3-b-1 Composição química global

A tabela T9 apresenta as análises químicas totais das diferentes amostras. Elas são essencialmente compostas de Fe (40-70% Fe₂O₃) e contém teores variáveis em Mn (0-31% MnO). Todas as amostras contém traços de Zr (300-840 ppm), Ce, Ba, Sr, Pb, Zn, Mo, Nb, La, assim como de Th e U, que testemunham a presença destes elementos nas mineralizações de origem hidrotermal encontradas no maciço de Poços de caldas. Nota-se, também, pequenas quantidades de Hf.

		TAQUD4	TAQUB1f	TAQUB1I	TAQB4
SiO ₂	%	3,03	8,75	2,89	12,56
Al ₂ O ₃	%	6,57	9,61	6,18	15,69
Fe ₂ O ₃	%	40,20	39,84	68,47	53,75
MnO	%	31,46	24,41	4,78	0,04
MgO	%	0,04	0,10	0,01	0,08
CaO	%	0,09	0,02	0,02	0,02
Na ₂ O	%	0,04	0,06	0,02	0,02
K ₂ O	%	1,74	1,83	0,15	1,41
TiO ₂	%	0,29	0,55	0,22	0,44
P ₂ O ₅	%	1,34	0,18	0,23	0,16
LOI	%	13,95	13,44	16,60	14,77
Total	%	98,74	98,79	99,57	98,94
Zn	ppm	2480	1099	917	573
Sr	ppm	1159	255	264	131
Y	ppm	431	232	243	39
Zr	ppm	842	592	334	458
Hf	ppm	10	9	5	9
Nb	ppm	133	248	115	264
Mo	ppm	3092	1402	1670	781
Ba	ppm	8775	20977	5567	32
La	ppm	7556	4540	5803	547
Ce	ppm	18124	10268	7393	1143
Pr	ppm	660	564	681	73,6
Nd	ppm	1693	1552	1859	211
Sm	ppm	175	172	205	28,2
Pb	ppm	2717	5511	714	135
Th	ppm	640	552	315	249
U	ppm	391	273	461	379

Tabela T9: Composição química total média das amostras de filões escuros coletadas no morro do Taquari (ICP-AES).

Produtos pretos opacos, de composição semelhante a dos filões escuros, têm sido encontrados nas fissuras que cortam o caldasito (foto T10 e tabela T10).

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ThO ₂	MnO	Ba ₂ O ₃	Total
1,5	-	19,1	-	45,2	-	65,8
3,3	-	80,5	0,2	-	-	84,0
1,8	8,1	66,7	-	0,2	-	76,8
3,8	8,0	68,4	-	0,1	-	80,3
0,9	6,6	0,1	-	63,3	-	70,9
6,4	9,6	46,3	-	14,4	1,9	78,6
7,0	9,3	2,0	-	51,0	8,8	78,1
0,6	-	0,1	0,0	68,9	-	69,6
0,9	6,8	0,1	-	61,8	7,5	77,1

Tabela T10: Composição química pontual de produtos pretos opacos encontrados na amostra TAQ2e' de caldasito (microsonda eletrônica).

Os filões escuros e os produtos pretos opacos associados ao caldasito apresentam uma composição química muito semelhante. Isto sugere que estes dois materiais têm a mesma origem, sendo assim possível definir uma ordem cronológica dos eventos hidrotermais na região:

- 1- injeção dos fluidos portadores de Zr, alternativamente ricos ou pobres em Si.
- 2- depósito de filões de caldasito,
- 3- injeção de fluidos Fe-Mn,
- 4- depósito dos filões escuros Fe-Mn e preenchimento das fissuras abertas afetando o caldasito.

2-3-b-2 Composição mineralógica

O difratograma dos RX obtido para o material TAQUD4 evidencia a presença de três fases minerais maiores, a goethita (FeOOH), a criptomelana ((K,Ba)(Mn⁴⁺,Mn²⁺)₈O₁₆) e a bastnaesita (CeCO₃F).

A bastnaesita encontra-se na zonas associadas as rochas alcalinas, ou nos depósitos hidrotermais ligados aos nefelina sienitos (Palache *et al.* 1951). A associação bastnaesita-psilomelana já foi assinalada na literatura, por exemplo em pegmatitos sieníticos de Madagascar (Lacroix 1922).

2-3-b-3 Estudo microscópico da amostra TAQUD4

O filão TAQUD4 coletado acima do filão de caldasito TAQUD1 apresenta uma textura heterogênea composta por grandes fragmentos densos e pretos de criptomelana e zonas constituídas por uma fina matriz goethítica ocre contendo nódulos enriquecidos em Mn. Estes nódulos (foto T12) são compostos de uma matriz de Fe, compacta bastante infiltrada por depósitos de Mn ao longo das fissuras. Esta íntima associação

goethita-criptomelana e a presença de zonas unicamente constituídas por criptomelana aparecem nitidamente nas análises químicas pontuais deste material (tabela T11).

Foto T12: Filão escuro TAQUD4 visto ao MEV: os dois nódulos brancos são manganésíferos e a matriz cinza é essencialmente constituída por Fe.

No	24	27	28	29	a	b
F	0,21	0,00	0,35	0,00		
Na ₂ O	0,06	0,00	0,00	0,44	0,48	0,44
Al ₂ O ₃	5,19	2,63	1,68	1,26	0,39	0,37
SiO ₂	3,13	1,27	0,35	0,38	0,18	0,58
Cl	0,08	0,06	0,00	0,01		
K ₂ O	0,37	2,90	3,87	3,67	3,10	3,50
CaO	0,03	0,25	0,11	0,07		0,27
TiO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00		0,01
MnO	7,45	51,35	64,66	71,75	2,49	2,08
MnO ₂					87,09	83,13
Fe ₂ O ₃	75,5466	12,987	5,2392	1,554	0,19	0,46
ZnO	0,18	0,00	0,28	0,52	1,69	5,23
Y ₂ O ₃	0,03	0,17	0,09	0,00		
ZrO ₂	0,00	0,00	0,01	0,00		
Nb ₂ O ₅	0,19	0,06	0,03	0,09		
La ₂ O ₃	0,00	2,15	0,05	0,00		
Ce ₂ O ₃	0,73	3,71	0,59	0,33		
HfO ₂	0,00	0,00	0,00	0,02		
PbO	0,21	0,00	0,00	0,00		
ThO ₂	0,11	0,00	0,00	0,00		
Soma	86,02	76,26	76,81	79,95	95,61	96,07

Tabela T11: Composição química pontual do filão escuro TAQUD4 (microsonda eletrônica).
a e b = composição química criptomelana (Richmond and Fleischer 1942).

A bastnaesita apresenta-se sob a forma de agulhas mais ou menos finas, bem definidas, muitas vezes agregadas ou mesmo formando leques (foto T13).

Foto T13: Diferentes ocorrências de bastnaesita (agulhas brancas), oriundas do filão TAQUD4, mergulhadas na matriz goethítica. Imagens ao MEV.

A matriz goethítica possui uma textura nitidamente porosa (foto T14).

Foto T14: Matriz goethítica constituinte do filão escuro TAQUD4: a fase cinza clara é composta de goethita e as agulha brancas são de bastnaesita. A foto da direita corresponde a um detalhe da foto da esquerda (imagens ao MEV).

2-3-b-4 Localização do Zr no filão escuro

Neste material, diferentes ocorrências de Zr foram observadas.

- i) nódulos enriquecidos em Mn. contendo numerosos cristais de zircão (tabela T12).

No	22	23	26
F	0,00	0,11	0,00
Na ₂ O	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00
SiO ₂	32,60	32,68	33,04
Cl	0,00	0,01	0,03
K ₂ O	0,03	0,01	0,01
CaO	0,02	0,07	0,00
TiO ₂	0,00	0,00	0,01
MnO	0,55	0,31	0,23
FeOtot	1,57	0,63	0,50
ZnO	0,00	0,00	0,08
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	66,35	67,05	66,70
Nb ₂ O ₅	0,00	0,04	0,00
La ₂ O ₃	0,07	0,00	0,09
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00
HfO ₂	0,39	0,39	0,42
PbO	0,00	0,00	0,00
ThO ₂	0,00	0,27	0,04
Soma	101,60	101,57	101,15

Tabela T12: Composição química pontual de alguns cristais de zircão oriundos do filão escuro TAQUD4 (microsonda eletrônica).

O teor em Hf destes cristais é análogo aos observados nos zircões do caldasito, cujas morfologias são bastante semelhantes (foto T15 e T16), o que pode testemunhar uma mesma origem.

- α) a maioria tem formas geométricas, mas incompleta (foto T15);

Foto T15: Cristais geométricos de zircão (fase branca) mergulhados em uma matriz manganésífera. Imagens ao MEV.

β) alguns cristais apresentam golfos de corrosão ou de dissolução (foto T16), com ou sem fraturação (foto T17). Os golfos de corrosão são muitas vezes forrados por produtos ceríferos, provavelmente bastnaesita (foto T16).

Foto T16: Cristal automorfo de zircão possuindo golfos de corrosão, forrados por pequenas partículas de Ce (fase branca grumulosa). A matriz é manganésífera (imagens ao MEV).

Foto T17: Cristal de zircão fraturado (fase branca) em uma matriz manganesífera (fase cinza clara) (imagens MEV).

De uma maneira geral, os cristais de zircão são automorfos. Todavia nota-se que, muitas vezes, eles apresentam uma zona sem forma própria, que corresponde à zona de junção na matriz baddeleítica do caldasito. Parece então, que os cristais de zircão presentes nos filões escuros foram arrancados do caldasito durante a passagem dos fluidos hidrotermais manganesíferos.

- ii) no restante da alterita, encontra-se fases enriquecidas em Zr compostas de Zr e Si em proporção variáveis, sempre diferente da do zircão (tabela T13).

No	31	116	32	33
F	0,12	0,47	0,07	1,37
Na ₂ O	0,00	0,01	0,00	0,05
Al ₂ O ₃	2,17	2,70	5,53	1,02
SiO ₂	9,78	11,29	23,73	14,25
Cl	0,01	0,01	0,02	0,00
K ₂ O	0,01	0,00	0,31	0,02
CaO	0,12	0,22	0,19	0,19
TiO ₂	24,26	2,25	0,07	28,67
MnO	0,15	0,14	0,00	0,12
FeOtot	23,66	31,49	7,68	14,86
ZnO	0,17	0,08	0,07	0,33
Y ₂ O ₃	1,00	1,52	0,65	2,03
ZrO ₂	16,32	21,64	39,72	28,94
Nb ₂ O ₅	0,98	0,19	0,07	2,53
La ₂ O ₃	0,09	1,05	0,70	0,00
Ce ₂ O ₃	0,36	1,85	0,82	0,18
HfO ₂	0,66	0,23	0,17	0,91
PbO	0,00	0,16	0,23	0,16
ThO ₂	0,10	0,05	0,16	0,00
Soma	79,93	75,36	80,20	95,60

Tabela T13: Composição química pontual das zonas enriquecidas em Zr encontradas no filão escuro TAQUD4 (microsonda eletrônica).

A pesar das análises químicas pontuais das fases enriquecidas em Zr apresentarem teores em Ti e Al notáveis, as imagens de cartografia elemental (figuras T5, T6, T7) mostram que as fases zirconíferas não contem nenhum desses dois elementos. Na realidade, estas fases são compostas somente por Zr-Si, as análises químicas pontuais correspondendo a análises mistas, de várias fases entrelaçadas umas nas outras, testemunhando assim o seu tamanho microscópico. Além disso, os baixos teores em Ca, F, Y, Ce, Hf, Pb, Th e Nb não podem ser cartografiadas, e não podemos concluir sobre sua localização exata. Hf, provavelmente, pertence à fase rica em Zr.

As diversas ocorrências destas fases são as seguintes:

α - em auréola, ao redor de núcleo de Ti na matriz Fe porosa (figuras T5 e T6);

Figura T5: Cartografia elemental de uma zona enriquecida em Zr encontrada no filão TAQUD4 (imagens microsonda eletrônica).

Figura T6: Cartografia elementar de uma zona enriquecida em Zr encontrada no filão TAQUD4 (imagens microsonda eletrônica).

β - nos nódulos das zonas argilosas (matriz Si-Al) (figura T7).

Figura T7: Cartografia elementar de uma zona enriquecida em Zr encontrada no filão TAQUD4 (imagens microsonda eletrônica).

2-3-b-5 Conclusões

Os exames ao MEV, em modo elétrons retroespalhados, permitiram reconhecer os diferentes constituintes do material preto opaco que constituem os filões escuros (para as quais as técnicas de observação clássicas em microscopia ótica são inúteis) e obter informações sobre a textura e o seu arranjo, as quais permitem, em seguida, determinar a composição química de cada um deles.

A morfologia filoniana e a composição química (rica em terras raras e elementos traços) deste material escuro confirmam sua origem hidrotermal.

Como no caso do caldasito, este filões apresentam uma composição química muito variável.

Nestes filões, Fe e Mn entram em duas fases distintas, goethita e criptomelana, podendo se entrelaçar intimamente ou formar zonas bem distintas. Nota-se, ainda a presença abundante de bastnaesita.

Apesar dos baixos teores em Zr, os filões escuros possuem diferentes fases zirconíferas, com repartição heterogênea. Observa-se zonas de acumulação de numerosos cristais de zircão no seio da criptomelana, enquanto que na matriz goethítica o Zr forma microgrãos ou aureolas compostas de Zr-Si em proporção diferente da do zircão. As características morfológicas e a composição química dos cristais de zircão presentes, unicamente, nas zonas compostas de criptomelana indicam que eles são provenientes do caldasito, do qual eles foram arrancados. As fases Zr-Si presentes nas zonas goethíticas ou argilosas, possuem as características morfológicas e químicas dos produtos cristalizados *in situ*, a partir de uma solução (hidrotermal ou supérgena): depósitos em culãs ou microgrão de composição química variável, diferente da do zircão. Elas lembram os produtos zirconíferos encontrados no saprolito de Pedra Balão.

Estas observações contribuem para a distinção no seio do material dos filões escuros, da paragénese puramente hidrotermal, constituída por criptomelana, bastnaesita e zircão aloctone, da paragénese supérgena composta de goethita e de fases Zr-Si, não identificadas tendo em vista seu tamanho micrométrico.

2-3-c Rocha potássica

A rocha do topo do morro do Taquari, de textura granulada e de cor cinza claro azulada a bege, contém numerosos pequenos cristais violáceos de fluorita, inferiores ao milímetro e apresentam as características comuns das rochas metasomatizadas, abundantes na região e chamadas na literatura “rochas potássicas”. Esta rocha com textura coerente encontra-se em vias de alteração. Ela é recoberta por uma película ferruginosa no afloramento e envolve o filão de caldasito TAQUAI.

2-3-c-1 Composição química global

No topo do morro aflora uma rocha de composição química semelhante as rochas potássicas encontradas no maciço de Poços de Caldas (tabela T14).

Amostra		TAQUA2	TAQUA3	TAQUA5	A	B	C
SiO ₂	%	39,32	51,76	34,61	53,87	52,48	54,83
Al ₂ O ₃	%	28,75	21,97	23,24	23,36	20,43	20,20
Fe ₂ O ₃	%	3,05	3,52	5,42	2,95	3,98	4,34
MnO	%	0,50	0,07	5,08	0,06	0,23	0,25
MgO	%	0,28	0,20	0,24	0,10	0,27	0,51
CaO	%	4,17	2,56	5,30	0,25	1,65	1,99
Na ₂ O	%	0,24	1,62	0,23	0,53	7,90	6,48
K ₂ O	%	8,24	9,44	6,72	11,01	8,37	8,23
TiO ₂	%	0,10	0,38	0,11	0,58	0,49	0,87
P ₂ O ₅	%	0,19	0,21	0,18	0,05	0,03	0,13
LOI	%	7,35	4,85	9,99	5,61	2,73	1,88
Total	%	92,19	96,58	91,11	98,37	98,56	99,71

Amostra		TAQUA2	TAQUA3	TAQUA5	A	B	C
Ba	ppm	476	614	465	739	323	479
Sr	ppm	639	555	837	335	1808	2709
Y	ppm	36	147	32	126	42	44
Sc	ppm	79	153	6	-	-	<ld
Zr	ppm	37311	34678	51580	1136	988	932
V	ppm	313	153	240	197	67	72
Zn	ppm	137	224	230	164	195	165
Nb	ppm	800	1760	892	307	201	239
Mo	ppm	43	119	206	-	-	-
La	ppm	556	715	466	657	231	265
Ce	ppm	733	1119	645	696	351	357
Pr	ppm	54	107	49	-	-	-
Nd	ppm	127	339	116	-	-	110
Sm	ppm	9	63	7	-	-	-
Hf	ppm	410	2221	551	-	-	14
Pb	ppm	14	45	11	138	49	6
Th	ppm	27	313	22	71	25	9
U	Pp	763	3284	1480	47	2	<ld
	m						

Tabela T14: Composição química global das amostras de rochas do topo do morro do Taquari (TAQUA2, TAQUA3 e TAQUA5).

A= composição química média das rochas potássicas presentes no maciço de Poços de Caldas (Valeton *et al.* 1997).

B= composição química média dos fonolitos e nefelina sienitos presentes no maciço de Poços de Caldas (Valeton *et al.* 1997).

C= composição química de um nefelina sienito do maciço de Poços de Caldas (Schorscher and Shea 1992).

Esta rocha possui teores em K, Na e terras raras características da assinatura endógena dos processos de transformação metasomática. No entanto, os teores em Sr, Nb, Zr e U são particularmente elevados, em comparação à média apresentada por Valeton *et al.* (1997). Os teores elevados em Zr e U podem ser explicados pela proximidade do filão de caldasito. Durante sua colocação, os fluidos teriam permitido a difusão destes elementos formando um halo que engloba as amostras TAQUA2, TAQUA3 e TAQUA5. Foi notado igualmente que Zr e Hf não apresentam, neste caso, nenhuma correlação.

Esta rocha é provavelmente a origem do saprolito regional. Ela subsistiu aos processos de lateritização somente no topo do morro, talvez por causa da presença de um substrato impermeável que limitou a drenagem localmente (presença do lençol freático em superfície a um metro sob o nível de amostragem na trincheira TAQUA).

2-3-c-2 Composição mineralógica

A rocha coletada no topo do morro do Taquari apresenta uma paragênese simple, composta por ordem de abundância de ilita, fluorita, zircão, pirita, e rutilo.

A ilita, contendo traços de Ba (tabela T15), constitui uma matriz de finas agulhas organizadas em leques.

No	1	2	3	4	5	6	7	10
F	0,00	0,00	0,00	0,58	0,01	0,58	0,48	0,31
Na ₂ O	0,78	0,71	0,78	0,48	0,18	0,46	0,57	0,19
MgO	0,23	0,06	0,38	0,49	0,36	0,40	0,08	0,51
Al ₂ O ₃	38,04	39,54	37,82	36,83	35,31	36,67	37,94	34,10
SiO ₂	44,67	44,58	44,25	45,65	43,98	46,28	42,91	45,98
Cl	0,07	0,03	0,05	0,09	0,07	0,04	0,03	0,00
K ₂ O	9,14	10,00	9,86	10,01	10,88	9,56	10,34	11,06
CaO	0,05	0,01	0,04	0,09	0,04	0,11	0,04	0,06
TiO ₂	0,06	0,07	0,10	0,14	0,09	0,06	0,17	0,66
MnO	0,02	0,00	0,01	0,15	0,06	0,00	0,11	0,03
FeO	0,70	0,51	1,70	1,48	0,78	1,73	2,30	3,94
NiO	0,00	0,02	0,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
ZnO	0,00	0,00	0,04	0,21	0,00	0,00	0,32	0,00
BaO	0,01	0,08	0,63	0,32	0,00	0,00	0,03	0,00
Total	93,79	95,62	95,71	96,52	91,76	95,88	95,34	96,94

Tabela T15: Composição química pontual (microsonda eletrônica) de alguns cristais de ilita da rocha do topo do morro do Taquari (TAQUA2, TAQUA3 e TAQUA5).

A fluorita constitui agrupamento de cristais, raramente automorfos, de cor violácea. Os cristais milimétricos de pirita, muitas vezes automorfos (cubos), são muito fraturados, e geralmente associados aos cristais de rutilo envolvidos por auréolas de produtos ferríferos, o que torna sua identificação difícil.

O zircão forma cristais entre 10 e 50 micros, com teores em UO₂ da ordem de 1% (tabela T16) responsável por sua metamictização e enriquecimento em água evidenciada pelos baixos totais das análises químicas pontuais.

No	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃	1,12	4,78	7,25	1,00	1,36	6,64
SiO ₂	28,98	32,78	26,41	29,89	30,12	31,11
P ₂ O ₅	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,16
CaO	0,66	0,45	0,52	0,59	0,67	0,58
Fe ₂ O ₃	0,55	1,18	0,85	0,52	0,51	1,03
Y ₂ O ₃	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ZrO ₂	56,25	50,82	35,80	57,84	56,28	43,60
Ce ₂ O ₃	0,39	0,20	0,17	0,24	0,48	0,09
HfO ₂	0,45	0,31	0,25	0,58	0,55	0,47
ThO ₂	0,03	0,12	0,04	0,00	0,07	0,00
UO ₂	1,13	0,09	0,58	1,13	0,88	0,89
Total	89,92	90,72	71,88	91,80	90,93	84,57

Tabela T16: Composição química pontual (microsonda eletrônica) de alguns cristais de zircão da rocha do topo do morro do Taquari (TAQUA2, TAQUA3 e TAQUA5).

Os zircões tem uma forma ameboidal (figura T8) e sua amorfização explica os teores em elementos estranhos como Al, Fe e Ca provenientes da matriz. Nota-se que os teores em Hf, relativamente baixos, indicam uma origem alcalina.

Figura T8: Cartografia elementar (imagens microsonda eletrônica) em Zr, Si, K, Al e Fe dos cristais de zircão oriundos da rocha do topo do morro do Taquari (TAQUA2, TAQUA3 e TAQUA5).

2-3-c-3 Conclusão

A rocha potássica estudada, enriquecida em K em relação aos nefelina sienitos da região, constituída por uma paragéne mineral de baixa temperatura composta de ilita, fluorita, pirita, zircão (em via de metamictização) e rutilo. Ela contém teores notáveis em terras raras. Suas composições química e mineralógica indicam que ela provém da transformação metasomática de um nefelina sienito por um fluido rico em K, Ca, F, S e Zr.

2-3-d Saprolito desenvolvido sobre a rocha potássica

2-3-d-1 Composição química global

As tabelas T17 e T18 apresentam a composição química das diferentes amostras de saprolito coletadas no morro do Taquari.

Amostra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI	Total
TAQUD2<	34,74	22,55	7,22	0,83	-0,01	0,10	0,05	2,52	2,31	0,71	9,18	80,18
TAQUD2>	42,60	35,52	5,80	0,01	0,06	-0,01	0,05	2,29	0,59	0,17	12,26	99,36
TAQUD3	44,53	37,30	3,32	-0,01	0,04	-0,01	0,04	2,14	0,25	0,10	12,45	100,19
TAQUB1	42,32	34,69	6,29	0,04	0,15	0,01	0,06	2,82	1,08	0,16	11,93	99,56
TAQUB2G	30,16	30,58	17,12	0,14	0,13	0,02	0,08	2,54	0,53	0,09	14,27	95,65
TAQUB2D	34,64	34,18	12,85	0,10	0,19	-0,01	0,08	3,65	0,68	0,10	12,60	99,08
TAQUB3	35,72	33,20	10,93	0,03	0,14	0,02	0,09	2,64	0,68	0,10	13,53	97,07
TAQUB22	30,18	30,95	15,18	0,99	0,13	0,01	0,07	2,80	1,19	0,13	13,84	95,46
TAQUB33G	34,45	35,58	5,65	0,04	0,16	0,02	0,07	3,24	1,23	0,11	14,01	94,56
TAQUB33D	36,21	37,53	5,70	0,02	0,18	0,03	0,07	3,98	0,79	0,12	13,32	97,95
TAQB1	39,73	37,62	3,75	0,01	0,17	0,04	0,06	3,00	0,98	0,52	13,04	98,92
TAQB1F	39,68	35,73	5,28	0,01	0,15	0,08	0,04	2,67	0,85	0,76	15,22	100,46
TAQB2	42,71	35,96	4,84	0,03	0,21	-0,01	0,07	4,50	0,99	0,11	10,46	99,88
TAQB2F	31,71	28,08	19,60	0,14	0,14	0,04	0,04	2,53	0,90	0,30	12,80	96,28
TAQB3	42,11	36,23	3,86	0,01	0,19	-0,01	0,07	3,96	1,10	0,16	11,41	99,10
TAQB3A	36,22	37,47	6,05	0,07	0,16	0,01	0,06	3,26	1,24	0,23	14,44	99,21

Tabela T17: Composição química global em %peso de elementos maiores (ICP-AES) do saprolito do morro do Taquari.

Amostra	Ba	Sr	Y	Sc	Zr	V	Zn	Nb
TAQUD2<	296	853	3066	185	115500	528	319	2787
TAQUD2>	94	231	129	8	4512	360	209	621
TAQUD3	125	138	46	2	649	277	122	327
TAQUB1	141	149	157	2	963	116	111	656
TAQUB2G	205	132	572	3	854	59	215	349
TAQUB2D	86	90	102	2	803	113	157	283
TAQUB3	55	185	482	3	1204	59	169	466
TAQUB22	1473	198	371	13	1905	164	189	627
TAQUB33G	85	152	732	6	2602	217	122	695
TAQUB33D	70	118	198	2	825	127	88	575
TAQB1	141	1318	239	3	1351	114	90	602
TAQB1F	143	1584	534	6	1643	-5	110	681
TAQB2	113	168	142	4	2268	209	99	473
TAQB2F	147	286	379	6	896	239	271	861
TAQB3	93	282	152	3	1186	263	57	527
TAQB3A	114	322	187	7	3062	149	77	608

Amostra	Mo	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Hf	Pb	Th	U
TAQUD2<	147	2953	3013	376	1009	141	1269	533	783	1513
TAQUD2>	77	1135	441	136	347	32,9	61	40	146	75,0
TAQUD3	51	979	353	110	293	29,5	9,6	16	141	34,0
TAQUB1	81	1267	1088	193	549	66,6	17	85	193	85,4
TAQUB2G	1016	13504	2153	2023	5720	652	19	355	219	145
TAQUB2D	188	614	1116	97,5	276	31,0	17	297	135	98,1
TAQUB3	1164	9298	2081	1333	3687	397	24	124	183	118
TAQUB22	600	7244	12246	1139	3236	378	35	1025	225	237
TAQUB33G	162	16772	2806	2810	7376	885	63	258	287	150
TAQUB33D	97	3605	804	623	1749	205	21	132	124	90,2
TAQB1	714	2629	1920	330	990	121	31	182	418	121
TAQB1F	2085	7779	4834	1106	3323	428	47	257	744	256
TAQB2	410	614	785	75,5	210	24,5	40	56	138	111
TAQB2F	692	12018	7627	1637	4402	488	18	528	568	190
TAQB3	276	2982	812	460	1282	145	26	109	161	69,9
TAQB3A	595	1290	3059	212	544	64,7	46	156	353	109

Tabela T18: Composição química global em ppm de elementos traços (ICP-AES) do saprolito do morro do Taquari.

A composição em elementos maiores das diversas amostras do saprolito é variável, mas apresenta globalmente um mesmo perfil: Si e Al são os principais constituintes, juntamente com Fe, K e Ti, enquanto que Mn, Mg, Ca e Na são quase ausente, devido a uma intensa lixiviação. A presença de K é notável, pois este elemento é normalmente um dos primeiros elementos lixiviados durante os processos de alteração supérgea. Este saprolito é particularmente enriquecido em elementos traços e terras raras tais como Sr, Zr, Nb, Ba, Pb, Th, U, V, Zn, Y, Mo, La, Ce, Pr e Nd que são menos lixiviados que nas bauxitas. A química particular deste saprolito se aproxima daquela da rocha potássica do topo do morro do Taquari, da qual ele representa seu produto de lateritização.

Nota-se que certos elementos (Zr, Nb, Sr, Hf, Pb, Th, U, V, Zn e Y) são particularmente concentrados na amostra TAQUD2<, imediatamente sub-jacente ao filão de caldasito, na qual eles são igualmente concentrados.

2-3-d-2 Composição mineralógica global

As amostras de alterita coletadas no morro do Taquari são essencialmente formadas por gibbsita, goethita e minerais argilosos do tipo caolinita e ilita. A presença de ilita, em quantidade notável, testemunha o fato de ser este saprolito desenvolvido a partir de uma rocha alterada por metasomatismo ("rocha potássica"). Waber *et al.* (1991) encontraram saprolitos nos quais a ilita constitui 1/3 da composição modal, sendo sua concentração tanto mais elevada quanto mais o saprolito situa-se em zona rica em veios de caldasito. Estes mesmos autores sugerem que cerca da metade da ilita presente no saprolito é de origem puramente

hidrotermal. Os minerais acessórios, os mais freqüentemente encontrados, são precipitados de terras raras, e sobretudo de Ce sob forma de cerianita e/ou bastnaesita e de anatásio.

O saprolito na proximidade dos filões escuros, pode conter fragmentos de produtos manganésíferos, os quais se apresentam forrados por finas partículas de bastnaesita (foto T18). Trata-se, provavelmente, de fragmentos do filão escuro (criptomelana), e sua dispersão no saprolito explicaria os baixos teores em Mn observados.

Foto T18: Imagens MEV dos produtos manganésíferos (fase cinza) encontrados no saprolito do morro do Taquari, preenchidos por finas partículas de bastnaesita (fase branca).

No restante do saprolito do morro do Taquari, Ce aparece sob forma de cerianita dentro de três fácies:

- acumulações de cristais de forma globular (foto T19),
- acumulações de cristais de cristais automorfos (foto T20),
- acumulações de fases difusas (foto T21).

Foto T19: Acumulações de cristais de cerianita globulares em preenchimento de cavidades do saprolito do morro do Taquari (imagens MEV).

Foto T20: Cristais automorfos de cerianita encontrados no saprolito do morro do Taquari (imagens MEV).

Foto T21: Acumulações de fases difusas de cerianita encontradas no saprolito do morro do Taquari (imagens MEV).

2-3-d-3 Localização do Zr no saprolito do morro do Taquari (amostras TAQUD2>, TAQUB1 e TAQUB22)

O estudo ao MEV e na microsonda eletrônica do material saprolítico do morro do Taquari mostra que existem diversas fases hospedeiras do Zr.

Na proximidade dos filões de caldasito (amostra TAQUD2>) o saprolito contém acumulações de pequenos cristais de zircão (tabela T20), prismáticos, mais ou menos automorfos (foto T22), apresentando as vezes golfos de dissolução (foto T23).

No	F	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeOtot
35	0,00	0,00	0,02	31,67	0,02	0,00	0,00	0,11	0,00	0,57
123	0,69	0,03	0,41	29,22	0,03	0,03	0,18	0,00	0,00	0,35

No	ZnO	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	La ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	HfO ₂	PbO	ThO ₂	Total
35	0,05	0,00	65,74	0,00	0,04	0,00	0,72	0,22	0,00	99,17
123	0,22	0,08	63,30	0,26	0,00	0,00	0,49	0,00	0,00	95,28

Tabela T19: Composição química pontual (microsonda eletrônica) dos cristais de zircão encontrados na amostra TAQUD2> do saprolito do morro do Taquari.

Foto T22: Acumulações de pequenos cristais de zircão encontrados na amostra TAQUD2> do saprolito do morro do Taquari (imagens MEV).

Foto T23: Cristal prismático de zircão, apresentando golfos de dissolução, encontrado na amostra TAQUD2> do saprolito do morro do Taquari (imagens MEV).

Assim como os cristais de zircão encontrados nos filões escuros eles apresentam as mesmas características morfológicas dos zircões do caldasito.

Afastando-se dos filões de caldasito, os cristais de zircão desaparecem do saprolito e são substituídos por fases Zr-Si difusas (foto T24) de composição variável (tabela T20), mas diferente daquela do zircão.

Foto T24: Fase Zr-Si difusa (branca) encontrada no saprolito do morro do Taquari (imagens ao MEV).

No	34	117	118	119	120	122	124
F	0,15	0,65	0,32	0,00	0,25	0,00	0,00
Na ₂ O	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Al ₂ O ₃	7,32	9,83	9,29	1,64	0,32	15,17	0,00
SiO ₂	6,37	25,34	27,19	19,29	20,81	30,42	31,49
Cl	0,08	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	0,29	0,72	1,09	0,07	0,05	0,86	0,00
CaO	0,17	0,03	0,10	0,06	0,07	0,07	0,00
TiO ₂	0,06	0,05	0,15	0,05	0,07	0,00	0,00
MnO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeOtot	59,51	5,24	5,74	0,60	0,88	0,22	0,37
ZnO	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Y ₂ O ₃	0,33	0,23	0,61	0,40	0,36	0,12	0,17
ZrO ₂	3,95	14,98	32,24	41,07	45,42	23,23	65,66
Nb ₂ O ₅	0,59	0,25	0,10	0,16	0,00	0,06	0,12
La ₂ O ₃	0,00	0,17	0,13	0,26	0,14	0,00	0,06
Ce ₂ O ₃	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,04	0,00
HfO ₂	0,00	0,30	0,26	0,42	0,38	0,29	0,62
PbO	0,02	0,00	0,00	0,08	0,00	0,02	0,00
ThO ₂	0,40	0,00	0,21	0,19	0,41	0,02	0,37
Soma	79,24	57,82	77,69	64,29	69,17	70,52	98,86

Tabela T20: Composição química pontual (microsonda eletrônica) das fases Zr-Si encontradas no saprolito do morro do Taquari.

A heterogeneidade das análises químicas destas fases zirconíferas (tabela T20) evidencia seu tamanho microscópico, que impedem a determinação exata de sua composição e de sua identificação, se bem que estas fases poderiam ser plasmas mal cristalizados. As cartografias elementares destas fases mostram que

o Zr forma microgrãos compostos de Zr e Si muitas vezes entrelaçados com outras fases (figura T9). Um deste microgrão zirconífero, isolado no interior de um poro (figura T10), deve apresentar a composição química mais próxima da composição real (ponto 120 da tabela T20). Aparece essencialmente composto por Si e Zr, sendo o teor em Zr um dos mais elevados analisados, e o grau de hidratação alto (30% H_2O). Nota-se, ainda, o ponto de análise 124 da tabela T20 que mostra uma composição química muito semelhante à do zircão. Esta observação confirma que a fase Zr-Si, não identificada mineralogicamente, provém da transformação dos zircões metamictos.

Figura T9: Cartografia elemental (imagens microsonda eletrônica) em Zr, Si, Al, Ti e Fe de uma zona localmente enriquecida em Zr.

Figura T10: Cartografia elemental (imagens microsonda eletrônica) em Zr, Si, Al e Ti de uma zona localmente enriquecida em Zr.

O Zr localiza-se também em fases unicamente constituídas por Zr. A cartografia de uma desta fase (figura T11) mostra uma morfologia em cutans, que forram um poro vazio.

Figura T11: Cartografia elementar (imagens microsonda eletrônica) em Zr, Si, Al, Ti, Ce, Nb e Fe de uma zona localmente enriquecida em Zr.

Da mesma maneira, as cartografias elementares das figuras T12 e T13 mostram um conjunto de microgrãos compostos de Zr, à proximidade de uma fase Ti no seio da matriz Fe.

Figura T12: Cartografia elementar (imagens microsonda eletrônica) em Zr, Si, Al, Ti, Ce e Fe de uma zona localmente enriquecida em Zr.

Figura T13: Cartografia elemental (imagens microsonda eletrônica) em Zr, Si, Al e Fe de uma zona localmente enriquecida em Zr.

A presença de zircão, em via de metamictização, na rocha potássica a partir da qual desenvolve-se este saprolito, permite imaginar que as fases Zr-Si encontradas correspondem a evolução dos zircões metamictizados para uma fase hidratada e mal cristalizada, inicialmente constituída por Zr e Si, que vai posteriormente perdendo progressivamente Si por lixiviação.

Realmente, os trabalhos efetuados por Woodhead *et al.* (1991) mostram que os zircões metamictizados contêm espécies hidratadas e uma estrutura cristalina desordenada com tetraedros de sílica isolados, tornando-os sensíveis a alteração.

2-3-d-4 Conclusões

A alterita do morro do Taquari é um saprolito desenvolvido a partir da alteração supergênea de uma rocha metasomatizada. Contribui para esta afirmação o fato de que:

- o manto de alteração é formado por um saprolito, apesar das condições de drenagem serem favoráveis a um processo de bauxitização;
- este saprolito contém teores importantes em K, devido a presença de illita, o que é uma evidência clara de que a rocha mãe sofreu uma metasomatose;
- o saprolito contém teores elevados em La, Ce, V, Pb, Ba, Y, Mo, Zr e Th, assinaturas de fluidos hidrotermais que afetaram o maciço de Poços de Caldas.

Pode-se então concluir que o saprolito deriva do intemperismo da rocha potássica presente no topo do morro do Taquari.

O teor em Zr encontrado no saprolito é, em geral, excepcionalmente elevado em relação às rochas da região. Este saprolito apresenta fases zirconíferas, tipicamente supergenas, constituídas por microgrãos de Zr-Si, cujas proporções são diferentes daquelas apresentadas pelos zircões, ou unicamente compostos por Zr. O tamanho microscópico destas fases impediu sua identificação, porém trata-se de plásmas oriundos da desestruturação dos zircões metamictos da rocha mãe, cuja composição evoluiria para uma composição do tipo da baddeleíta, cuja presença na bauxita do morro do Cristo foi sugerida (Duvalliet *et al.* 1999).

3- SÍNTESE DOS RESULTADOS DO ESTUDO DO MATERIAL DO MORRO DO TAQUARI

3-1 Os filões hidrotermais

O morro do Taquari apresenta dois tipos de materiais filonianos de origem hidrotermal: um rico em Zr (caldasito), o ouro rico em Fe e Mn (filões escuros).

3-1-a O caldasito

Os filões de caldasito são essencialmente constituídos por zircão e baddeleíta, em proporção variável, e ocasionalmente por fluorita e illita. Estas amostras contêm traços de Hf, Pb, U, Th, Nb, La e Ce. As diversas amostras coletadas apresentam alguns dos diferentes fácies citados na literatura: um, correspondendo ao caldasito microcristalino compacto, com ou sem geodos de zircão (TAQUD1 e TAQUA1, respectivamente); outro, constituindo favas (CNEN3). O estudo petrográfico destas diferentes amostras de caldasito, que apesar de apresentarem diferenças de textura macroscópica, possuem uma mesma organização mineral que consiste

em uma interpenetração do zircão e da baddeleita, que crescem simultaneamente por injeções sucessivas de fluidos ricos em Zr e alternativamente enriquecidos ou empobrecidos em Si. Várias gerações de zircão e baddeleita foram individualizados, sugerindo que existe uma evolução da cristalinidade dos minerais: a baddeleita passando de uma assembléia mais ou menos desordenada de finos bastões, para cristais em plaquetas com organização radial; o zircão evoluindo de pequenos cristais heterogêneos para grandes cristais homogêneos. A concentração em Hf destes dois componentes é da mesma ordem de grandeza e indica uma fonte de origem, provavelmente, alcalina.

A presença de fluorita no caldasito testemunha a riqueza em F dos fluidos hidrotermais. Ela se apresenta automorfa e poderia ter sido um catalisador para a precipitação da baddeleita e o zircão.

Este material apresenta atualmente sinais de alteração supérgena, com fragmentação e penetração de óxi-hidróxidos de Fe.

3-1-b Filão escuro Fe-Mn

O estudo petrográfico deste material confirma sua origem hidrotermal, e as relações de campo mostram que sua colocação foi posterior a do caldasito. Apresenta uma textura heterogênea, composta por enclaves de criptomelana, por zonas mistas criptomelana-goethita, e por agulhas de bastnaesita.

Apesar dos baixos teores em Zr, este elemento está presente com uma distribuição heterogênea e uma expressão mineral variável: nas acumulações de criptomelana existem acumulações de cristais de zircão (oriundo do caldasito), enquanto que na matriz goethítica, o Zr localiza-se dentro de microgrãos ou auréolas não identificadas, constituídas por Zr e Si em proporção diferente da do zircão. A composição destas fases sugere uma origem supérgena.

Finalmente, é possível distinguir duas paragêneses nos filões escuros: uma puramente hidrotermal constituída por criptomelana, bastnaesita e zircão aloctone, e outra supérgena, composta por goethita e fases Zr-Si não identificadas.

3-2 A encaixante

Os materiais filonianos previamente descritos estão encaixados dentro de dois tipos de produtos: rocha potássica preservada localmente e seu produto de lateritização, que constitui o saprolito ocre e poroso que recobre o morro. A rocha potássica e o saprolito imediatamente em contato com os diversos materiais filonianos herdaram uma parte de seus constituintes: zircão oriundo do caldasito e produtos manganésiferos proveniente do filão escuro.

3-2-a A rocha potássica

Trata-se de uma rocha bege clara, microgranulada, com concentrações em K e elementos traços (Nb, Pb, La, Ce, Sr, Mo, Th, U, Nd, Y, Rb, Ba, V, Zn, Hf e Zr) típicas das rochas afetadas pelos processos metasométicos da região. É constituída essencialmente por ilita, fluorita, pirita, zircão e rutilo. Suas

composições, química e mineralógica, indicam que ela provém da transformação metasomática de um nefelina sienito, por um fluido rico em K, Ca, F, S e Zr. Os cristais de zircão são particularmente ricos em U e manifestam um início de metamitização.

3-2-b O saprolito

O saprolito recobre o morro, exceto no topo, onde aflora a rocha potássica. Ele apresenta numerosos traços dos processos hidrotermais que afetaram o maciço.

A composição química deste saprolito apresenta teores muito elevados em K para um produto laterítico, e traços importantes de Nb, Pb, La, Ce, Sr, Mo, Th, U, V, Zn, Y, Pr, Ba e Zr. Este quimismo (semelhante ao da rocha potássica do topo do morro) testemunha uma assinatura endógena (hidrotermal/metasomática), responsável da não-bauxitização da rocha encaixante apesar das condições climáticas e de drenagem serem bastante favoráveis.

O teor em Zr do saprolito é muito variável, ele oscila entre 400 e 4000 ppm de Zr. Um teor particularmente elevado (11,5% Zr) foi encontrado no saprolito imediatamente sub-jacente ao filão de caldasito, devido a presença de zircões intactos (oriundos do caldasito). No resto do saprolito, Zr localiza-se dentro de fases microscópicas não identificadas compostas por Zr-Si ou somente por Zr. Estas fases correspondem a evolução dos zircões metamitizados da rocha potássica para uma fase mal cristalizada, inicialmente constituída por Zr e Si, e que vai progressivamente perdendo Si por lixiviação. Esta hipótese converge para os resultados obtidos para a evolução do Zr durante a bauxitização do tinguaito do morro do Cristo, isto é para uma fase do tipo da baddeleita, adsorvida na superfície dos cristais de goethita.

3-2-c Conclusão

O estudo dos diferentes materiais do morro do Taquari permite conhecer a filiação que os unem. Estes diversos materiais possuem concentrações anormalmente elevadas em La, Ce, V, Pb, Ba, Mo, Y, Th e Zr, que constituem a assinatura de uma origem endógena. Durante sua subida, os fluidos hidrotermais ricos em F concentraram-se em Zr, derivado da dissolução dos minerais zirconíferos da rocha encaixante e foram finalmente depositados por injeções sucessivas na forma de filões de caldasito. Outros fluidos são responsáveis pelo depósito de filões escuros Fe-Mn nas fissuras. A passagem destes fluidos hidrotermais transformou as rochas atravessadas, tanto do ponto de vista químico, como mineralógico (metasomatismo). O produto final é denominado “rocha potássica” devido ao seu enriquecimento em K. Esta rocha é em seguida submetida aos processos de alteração supérgena que a transformam em um saprolito. Durante as diversas transformações, o Zr (uma parte ou em totalidade) permanece presente nos diferentes materiais. Os portadores variam em função da rocha hospedeiras, dos zirconsilicatos nas rochas magmáticas, do zircão e da baddeleita nos filões de caldsito (e no encaixante imediatamente em contato), zircões uraníferos na rocha potássica, enfim, uma ou várias fases não identificadas mas diferentes das precedentes no saprolito. Zr foi então mobilizado várias vezes durante a evolução do maciço de Poços de Caldas. De um lado, pelos fluidos

hidrotermais, em seguida, durante os processos metasomáticos de transformação das rochas encaixantes, e enfim, durante os processos de lateritização (Zr presente nas fases secundárias).

Como nos perfis do morro do Cristo e de Pedra Balão, foi impossível a realização de balanços de massa, pois o material inicial não é conhecido. A mobilização identificada é uma mobilização a curta distância, com precipitação *in situ*, e não é possível saber se ocorreu lixiviação de uma parte do estoque inicial em Zr durante um ou as várias etapas de transformação.

CONCLUSÕES GERAIS

Os resultados obtidos no decorrer do estudo dos perfis do morro do Cristo, de Pedra Balão e do morro do Taquari permitem formular as seguintes conclusões gerais:

- 1- O maciço de Poços de Caldas foi intensamente afetado pelos processos de alteração, tanto endógenos como supérgenos. Constituído, originalmente, por nefelina sienitos (origem magmática) de textura variável, a ação destes dois tipos de processos gera a formação de diferentes produtos que ocupam, atualmente, a maior parte da superfície do maciço.
- 2- Os fluidos hidrotermais que atravessam o maciço formaram quatro tipos de depósitos: filões de caldasito e filões escuros no morro do Taquari, um filão Mn-Ti em Pedra Balão e um pequeno filão de cerianita no morro do Cristo.

α - Os filões de caldasito constituem um minério de Zr composto por duas fases maiores, zircão e baddeleita, e acessoriamente por fluorita e ilita. Zircão e baddeleita aparecem intimamente associados e cristalizaram-se a partir de injeções sucessivas de fluidos mais ou menos ricos em Si, e de temperatura relativamente alta.

β - Os filões escuros depositaram-se posteriormente aos filões de caldasito. Eles são essencialmente compostos por Fe e Mn, em proporção variável expressas sob duas fases minerais maiores: criptomelana e goethita. A bastnaesita de ocorrência generalizada é uma fase acessória.

χ - O filão Mn-Ti, que atravessa a alterita de Pedra Balão, é constituído por litioforita e anatásio, infiltrados por gibbsita, goethita e caolinita do material encaixante.

δ - O filão de cerianita, encontrado no material MC2d do perfil bauxítico do morro do Cristo, forma um depósito de alguns milímetros de espessura.

- 3- A passagem dos fluidos profundos e quentes, que originaram os filões, através das rochas encaixantes, é responsável pela sua transformação hidrotermal com ou sem metasomatose. A intensidade da transformação varia segundo a natureza e a textura da rocha, a proximidade destas em relação às fraturas que alojam os filões. As transformações hidrotermais ocorreram sob um amplo domínio de temperatura, que vai dos processos tardi-magmáticos (450°C) aos processos hidrotermais tórdios (50°C).

α - No morro do Taquari, a rocha encaixante, infiltrada por numerosos filões de caldasito e filões escuros de Fe-Mn, foi inteiramente metasomatizada em uma "rocha potássica" cujos afloramentos que ocorrem no topo do morro, de cor bege e ricos em K constituem uma relíquia.

β- Na Pedra Balão, o lujauroto sofreu transformações hidrotermais parciais de alguns dos componentes minerais, gerando novas fases: natrolita, analcima e cancrinita formaram-se a partir da nefelina, enquanto que catapleiita e outros zirconossilicatos não identificados foram gerados a partir da eudialita.

χ- O tinguaito do morro do Cristo não foi afetado pelos processos endógenos, conservando desta forma sua mineralogia primária.

- 4- Finalmente, todos estes materiais, magmáticos ou hidrotermais (nefelina sienitos, filões, rocha potássica) sofreram a ação superficial do clima tropical úmido da região (lateritização).
- 5- Os processos de lateritização que afetam as rochas alcalinas do maciço, correspondem a processos físico-químicos de transformação, tanto do ponto de vista químico como mineralógico. A percolação das águas meteóricas através das juntas e fraturas das rochas promove a dissolução dos minerais menos resistentes (nefelina) com liberação dos elementos, cujas propriedades geoquímicas facilitam sua passagem para a solução (Si, Na, Ca, K, Mg, ...). Certos elementos, como Si, participam de uma ligeira acidificação destas águas, que tornam-se mais agressivas. A morfologia do relevo determinando condições de drenagem particularmente intensas, e a dissolução da nefelina gerando um material com alta porosidade e permeabilidade, facilita a rápida e total alteração dos demais minerais.
- 6- Os processos de lateritização são intensos no maciço de Poços de Caldas e a influencia de fatores internos (morfologia e textura da rocha inicial e sua transformação anterior ou não pelos processos de alteração endógenos) permite gerar diferentes produtos:

α- a alteração supérgena de um nefelina sienito microgranulado, fresco (sem alteração hidrotermal, caso do tinguaito do morro do Cristo) em condição de drenagem intensa (relevo abrupto) gera um espesso manto bauxítico (lixiviação total de Si e dos elementos alcalinos);

β- o nefelina sienito granulado com textura orientada e parcialmente hidrotermalizado (lujauroto de Pedra Balão) transforma-se em uma laterita rica em gibbsita a caolinita (saprolito) pouco espessa (lixiviação parcial do Si e total dos elementos alcalinos);

χ- a rocha potássica (nefelina sienito microgranulado totalmente metasomatizado), que aflora no topo do morro do Taquari gera a formação de um saprolito bauxítico com ilita (lixiviação parcial de Si e K, e lixiviação total dos outros elementos alcalinos);

δ- Os filões de caldasito e os filões escuros encaixados no morro do Taquari sofrem essencialmente uma desagregação física, com infiltração de produtos feríferos (óxi-hidróxidos de Fe) oriundos da alterita encaixante. A presença de cristais de zircão exibindo figuras de dissolução evidenciam que mesmos estes minerais, altamente resistentes a ação do

intemperismo, não escaparam os efeitos deste processo lateritizante. Consta-se que na Pedra Balão, onde os processos hidrotermais foram de baixa intensidade, a paragênese hidrotermal dos filões Mn-Ti foi transformada em minerais supérgenos, enquanto que, no morro do Taquari, onde os fluidos hidrotermais foram responsáveis da metasomatose total do encaixante, os filões Mn-Fe conservaram parte da paragênese hidrotermal. Esta observação permite definir o caráter resistente aos processos supérgenos dos materiais localizados em ambiente fortemente metasomatizado que atua como protetor.

- 7- As rochas originais dos diferentes materiais lateríticos (tinguaíto, lujaúrito, rocha potássica) são nefelina sienitos ricos em Zr, o qual se expressa através de uma mineralogia particular: zirconossilicatos complexos ou zircão uraníferos, excluindo-se mutuamente: os ataques químicos e as observações microscópicas diretas realizadas sobre as rochas mães dos perfis do morro do Cristo e da Pedra Balão mostraram a ausência de zircão.
- 8- Estes portadores primários magmáticos (háinita, eudialita, aegirina) e hidrotermais (catapleiita, zircão uraníferos e outros zirconossilicatos não identificados) são dissolvidos pelas soluções superficiais.
- 9- A dissolução desses minerais zirconíferos não impede que os materiais lateríticos apresentem, ainda, teores elevados em Zr:
 α - a bauxita do morro do Cristo apresenta concentrações entre 1050 e 1750 ppm superiores as do tinguaíto original (900 ppm);
 β - os saprolitos de Pedra Balão e Taquari possuem igualmente concentrações em Zr elevadas (1150-5600 ppm e 500-11500 ppm, respetivamente) mas inferiores às do lujaúrito (5800-7900 ppm) e da rocha potássica (34700-51600 ppm) iniciais.
- 10- A distribuição aleatória da háinita, da eudialita e dos zircões uraníferos dentro da sua rocha hospedeira cria heterogeneidades de teores em Zr, as quais tornam impossível a comparação entre os teores em Zr exibidos pelas rocha mãe e seus produtos de lateritização (exceto no perfil PCMC), e nem as diferenças de concentração em Zr entre os diferentes horizontes de um mesmo perfil. Por consequência, é impossível avaliar os ganhos e perdas em Zr (balanço de massa) durante os processos de transformação.
- 11- Nas lateritas, o Zr localiza-se em fases (de alguns micra), de composição e morfologia diferentes, segundo cada um dos três contextos estudados, porém sempre ligados aos plasmas ferro-titaníferos:

α - na bauxita do morro do Cristo o Zr encontra-se, em pequenas quantidades ($\sim 1\%$ ZrO_2) dentro de grânulos goethíticos, sob uma forma do tipo de baddeleita em adsorção à superfície dos cristais de goethita. A transformação efetuou-se pela dissolução incongruente dos zirconossilicatos primários, através de uma fase intermediária Zr-Ti, presente no córtex de alteração do tinguaito. No material MC2d, Zr localiza-se no interior de microfissuras em fases constituídas unicamente por Zr.

β - No saprolito de Pedra Balão o Zr concentra-se dentro de fases Zr-Si maiores, cuja razão Zr/Si varia entre 1,6 e 2,6; algumas tendo sido identificadas como zircão ou zekzerite. Também existem fases puras de Zr.

χ - no saprolito do morro do Taquari Zr localiza-se dentro de fases microscópicas constituídas por Zr e Si em proporções diferentes daquela do zircão, ou ainda dentro de microgrãos ou cutãs constituídos unicamente por Zr.

12- Nos diferentes materiais lateríticos, as fases enriquecidas em Zr contém sempre traços de Hf e F. A presença de Hf nas fases supérgenas está de acordo com a afinidade que liga Hf e Zr, da mesma maneira que há onipresença de Hf nos minerais zirconíferos. O F, presente nas fases zirconíferas supérgenas, por ser um elemento reconhecido por favorecer a complexação de Zr em solução, poderia ter um papel importante na mobilização do Zr.

13- Nos materiais supérgenos das três localidades estudadas, o Zr encontra-se sempre dissociado das fases aluminosas e manganésíferas. Nos perfis lateríticos argilosos de Pedra Balão e do morro do Taquari as zonas de acumulações do Zr são distintas da matriz argilosa. Pode-se concluir, então, que não há adsorção do Zr na superfície dos minerais argilosos, nem afinidade deste elemento pela fase gibbsítica.

14- As zonas de acumulação em Fe, hospedeiras do Zr, constituem igualmente zonas de acumulação de terras raras (Ce e La) e de outros elementos traços tais como Nb, Th, Pb, Mo e Zn.

CONCLUSÕES SOBRE O COMPORTAMENTO CRISTALOQUÍMICO DO ZIRCÔNIO DURANTE OS PROCESSOS DE ALTERAÇÃO DE ALGUMAS ROCHAS ALCALINAS DO MACIÇO DE POÇOS DE CALDAS

O estudo petrográfico dos diferentes materiais de origem magmática, hidrotermal e laterítica permitiu acessar ao comportamento cristaloquímico do Zr dentro de diversos contextos, cujos grandes traços são aqui destacados:

- 1- a mudança de forma e de expressão mineral (dissolução e neoformação) do Zr durante os diferentes processos de transformação (hidrotermal e supérgena) dos materiais do maciço mostra que houve mobilização do Zr.
- 2- Existe uma primeira mobilização do Zr durante os processos de alteração hidrotermal que afetam as rochas alcalinas:
 - α - o Zr do caldasito provém da extração do Zr dos minerais magmáticos das rochas atravessadas pelos fluidos hidrotermais.
 - β - o Zr presente na eudialita do Ijuarito de Pedra Balão, parcialmente hidrotermalizado, encontra-se associada a novas fases, onde aparece mais concentrado (catapleiita e outros zirconossilicatos não identificados).
 - χ - O Zr presente nas fissuras do material da megafratura argilosa MC2d, que atravessa o perfil bauxítico do morro do Cristo, indica um aporte em Zr por fluidos hidrotermais.
- 3- Em seguida há uma segunda mobilização durante os processos de alteração supérgena que afetam as rochas alcalinas frescas ou hidrotermalizadas:
 - α - os minerais magmáticos e hidrotermais das rochas alcalinas são rapidamente destabilizados pelas soluções de percolação: dissolução incongruente da aegirina, haínita, eudialita e outros minerais zirconíferos, zircão uraníferos; hidratação, perda de estrutura e da estequiometria.
 - β - As heterogeneidades de concentração em Zr nos diferentes perfis lateríticos refletem verdadeiramente as heterogeneidades de concentração da rocha mãe: desta forma não é possível

então saber se houve lixiviação de uma parte do estoque inicial de Zr ou conservação da sua totalidade no material laterítico.

χ- uma parte do Zr, pelo menos, encontra-se ainda nos produtos lateríticos, nos quais ele forma fases secundárias.

- 4- O material inicial, as condições de drenagem e os processos de alteração hidrotermal influenciam o comportamento do Zr durante os processos de lateritização.

α- No morro do Cristo, a presença de Zr dentro da haínita, zirconossilicato pouco resistente a dissolução e rico em F, e as condições de drenagem intensa são fatores que levam a bauxitização da rocha alcalina fresca e a mobilização rápida do Zr: no material desprovido de Si e elementos alcalinos, a dissolução incongruente da haínita gera uma fase Zr-Ti na zona de transição rocha-bauxita, que logo evolui para uma forma do tipo da baddeleita que ocorre adsorvida à superfície dos cristais de goethita, constituindo grânulos alaranjados.

β- Em Pedra Balão, os diversos portadores de Zr magmáticos (eudialita, aegirina) e hidrotermais (catapleiita e outros zirconossilicatos não identificados) e as condições de drenagem menos intensa geram um saprolito argiloso, no qual o Zr permanece intimamente associado ao Si: a dissolução incongruente dos portadores do Zr pré-lateríticos gera fases Zr-Si cuja composição química varia de uma razão Zr/Si igual a 1,6 para 2,6. Foram encontrados zircão e zekzerite; e ainda fases unicamente compostas por Zr. Esta variedade de fases zirconíferas secundárias sugere, ora uma lixiviação tardia do Si a partir das fases Zr-Si evoluindo para uma fase zirconífera pura (talvez do mesmo tipo que na bauxita do morro do Cristo); ora a existência de microdomínios correspondendo a microsistemas cujas condições geoquímicas locais variam e influem no comportamento do Zr.

χ- No morro do Taquari o saprolito rico em ilita deriva de um nefelina sienito totalmente metasomatizado (rocha potássica), cujo portador do Zr é um zircão uranífero. Neste saprolito, o Zr localiza-se no interior de fases Zr-Si oriundas da metamictização dos zircões para uma fase hidratada, sem estrutura cristalina, e de composição química não estequiométrica.

- 5- No decorrer de sua mobilização, o Zr apresenta uma forte afinidade para as zonas de acumulação em Fe, e mais raramente em Ti (menos abundante), porém formando fases individuais.
- 6- Nestes três contextos lateríticos, observam-se traços de Hf e F junto às fases secundárias zirconíferas.

Finalmente, os três sítios estudados permitiram mostrar a mobilização do Zr. A imobilidade deste elemento, utilizada nos balanços de massa isoZr, não deve ser aplicada de forma generalizada para qualquer contexto de alteração supérgena. No maciço alcalino de Poços de Caldas, o comportamento geoquímico do Zr no decorrer dos processos de alteração supérgena é fortemente controlado por sua mineralogia primária na rocha mãe, pelas condições de drenagem e pelos processos de alteração hidrotermal. Nos nefelina sienitos de Poços de Caldas, o Zr se associa a minerais tais como haínita, eudialita, aegirina, apatita, titanita, catapleita, zircões uraníferos. Estes alteram-se rapidamente e liberam o elevado estoque de Zr. As observações microscópicas efetuadas nas zonas de transição rocha-alterita confirmam a existência de uma filiação genética entre o Zr presente nos minerais primários e o Zr presente nas fases secundárias na alterita, e assinalam que a alteração dos zirconossilicatos corresponde a uma dissolução incongruente. A mudança de fase dos minerais portadores de Zr (composição e morfologia) durante estes processos evidencia a existência de reações de dissolução-precipitação. Todavia, podemos notar que as fases zirconíferas apresentam uma forte afinidade para as zonas de acumulação em Fe, o que revela a semelhança entre o comportamento do Fe e o do Zr nos materiais lateríticos. Realmente, Zr é liberado dos seus diferentes sítios cristalográficos (hexacoordenados nos zirconossilicatos complexos, ou em coordenação 8 no zircão), mas sua redistribuição é controlada, não somente por suas características cristaloquímicas, mas também por suas propriedades físico-químicas em solução aquosa, que permitem a rápida incorporação dentro de fases secundárias, *in situ*. Este comportamento comparável ao do Fe nas mesmas condições, dá ao Zr um certo caráter residual que possibilita sua manutenção nos produtos de alteração laterítica, mas com mudança de forma e transporte em solução. Este caráter imóvel não equivale então à imobilidade que lhe é atribuída, consistindo na preservação da(s) fase(s) primária(s).

Nota-se a fácil distinção da origem do Zr nos produtos lateríticos:

- o Zr de origem hidrotermal encontrando-se sempre dentro de discontinuidades atravessando-os (filões de caldasito no morro do Taquari, microfissuras no material MC2d atravessando o perfil do morro do Cristo);
- o Zr mobilizado durante os processos de lateritização localizando-se nas zonas de acumulações em Fe-Ti.

No final desta pesquisa verifica-se que a completa identificação das fases secundárias de Zr está longe de ser alcançada e que somente estudos pormenorizados por microdifração, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção X poderiam conduzir ao conhecimento da cristaloquímica do Zr.

Para tentar elucidar com mais precisões o comportamento do Zr durante os processos de alteração supérgena e notamente a conservação da totalidade do estoque inicial ou a sua lixiviação parcial convém prosseguir vários estudos:

- ao nível de regiões alcalinas permitindo balanço de massa em perfil de alteração (rocha homogênea a pequena e grande escala garantindo a comparabilidade das concentrações em Zr rocha mãe-produto de alteração do ponto de vista químico e mineralógico);
- experiências de alteração dos minerais primários em soxhlet com análises das águas percolantes permitindo evidenciar a lixiviação ou não do Zr.

Enfim, seria interessante conduzir um estudo similar sobre outros tipos de rocha (granitos, ...).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abreu S. F. (1973) – Metais nucleares. Recursos Minerais do Brasil, T II, 699-701.
- Adams J. A. S. and Richardson F. A. (1960) – Thorium, uranium and zirconium concentration in bauxite. *Econ. Geol.* 21, 1653-1675.
- Aja S. U., Wood S. A. and Williams-Jones A. E. (1995) – The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing minerals. *Appl. Geochem.* 10, 603-620.
- Alderton D. H. M., Pearce J. A. and Potts P. J. (1980) – Rare earth elements mobility during granite alteration : evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 149-165.
- Almeida E. B. (1977) – Geology of the bauxite deposits of the Poços de Caldas District, State of Minas Gerais, Brazil, p.273, Ph. D. thesis, Stanford University.
- Arnold R. W., Szabolcs I. and Targulian V. O. (1990) – IIASA-ISSS-UNEP task force on the role of soils in global change, Laxenburg, Austria, International Institution of Applied System. 110p.
- Ashry M. M. (1962) – Studies of three rock samples from Brazil. *Bol. Soc. Geol.* 11, 1 : 89-116.
- Atencio D., Coutinho J. M. V., Ulbrich M. N. C., Vlach S. R. F., Rastsvetaeva R. K. and Pushcharovsky D. Yu. (1999) – Hainite from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. *The Canadian Mineralogist* 37, 91-98.
- Autefage F. et Fontan F. (1985) – Comportement de minéraux hydratés au cours de leur analyse à la microsonde électronique. *Bull. Mineral.* 108, 293-304.
- Bailey D. K. (1987) - Mantle metassomatism-perspective and prospect. In : Fitton J. G. & Upton B. G. J. (ed.) *Alkaline igneous rocks*, 1-13. Geological Society Special Publication 30, Blackwell Scientific Publications, Londres.
- Balashov Y. A., Ronov A. B., Migdisov A.A. and Turanskaya N. V. (1964) – The effects of climate and facies environment on the fractionation of rare earths during sedimentation. *Geochem. Int.* 10, 951-969.
- Barbosa O. (1934) – Notas sobre algumas rochas da região de Poços de Caldas: Na. Da Acad. Bras. De Ciências, t. 6, n. 4, 211-219, Rio de Janeiro (1934).
- Barbosa O. (1936) – O Planalto de Poços de Caldas e suas possibilidades econômicas: D. N. P. M., Av. 8, 19-29, Rio de Janeiro.
- Bardossy G. and Aleva G. J. J. (1990) - Lateritic bauxites. p. cm. (Developments in economic geology 27, 624p.
- Beneslavskii S.I. (1963) – The mineralogy of bauxites. Gosgeol. Tekhizdat, Moscou.
- Berner R. A. (1973) – Phosphate removal from sea-water by adsorption on volcanogenic ferric oxides. *Earth Planet. Sci. Lett.* 18, 77-86.
- Berrow M.L., Wilson M.J. & Reaves G.A. (1978) - Origin of extractable titanium and vanadium in the A horizon of scottish podzols. *Geoderma* 21, 89-103.

- Bilong P. (1988) – Genèse et développement des sols ferralitiques sur syénite alcaline potassique en milieu forestier du centre-sud Cameroun. Comparaison avec les sols ferralitiques développés sur roches basiques. Ph. D. dissertation, University of Yaoundé Cameroun.
- Björnberg A. J. S. (1959) – Rochas clásticas do Planalto de Poços de Caldas. Bol. Fac. Filos. Ciências Letras Univ. São Paulo, n° 237, Geologia 18, 64-123.
- Boggs R. C. and Ghose S. (1985) – Georgechaoite $\text{NaKZrSi}_3\text{O}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species from Wind Mountain, New Mexico. Canadian Mineralogist 23, 1-4.
- Bonifas M. (1959) – Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique. Mém. Serv. Carte Géol. Alsace. Lorraine 17.
- Bonnay M. (1995) - Comportement du zircon en milieu latéritique Amazonie brésilienne et Burkina Faso - Afrique de l'ouest. DEA Universités d'Aix-Marseille III, Nancy, Paris VI, Paris VII, Perpignan et Toulouse, 41p.
- Boulangé B. (1984) – Les formations bauxitiques latéritiques de Côte-d'Ivoire. Les faciès, leur transformation, leur distribution et l'évolution du modelé. Trav. Doc. ORSTOM (Off. Rech. Sci. Tech. Outre-Mer), Paris, 175, 272p.
- Boulangé B. and Colin F. (1994) – Rare Earth element mobility during conversion of nepheline syenite into lateritic bauxite at Passo Quatro, Minas Gerais, Brazil. Applied Geochemistry 9, 701-711.
- Bouyoucos G.J. (1921) - Rate and extent of solubility of minerals and rocks under different treatments and conditions. Michigan Agricultural College. Experimental Station, Technical Bulletin 50, 32p.
- Braun J. J., Pagel M., Muller J. P., Bilong P., Michard A. and Guillet B. (1990) – Cerium anomalies in lateritic profiles. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 597-605.
- Braun J. J. (1991) – Comportement géochimique et minéralogique des terres rares, du thorium et de l'uranium dans le profil latéritique de l'Akongo (Sud-Ouest du Cameroun). Thèse, Nancy I, 183p.
- Braun J. J., Pagel M., Herbillon A. and Rosin C. (1993) – Mobilization and redistribution of REE and thorium in a syenitic lateritic profile : a mass balance study. Geochem. Cosmochim. Acta 57, 4419-4434.
- Brimhall G.H. and Dietrich W.E. (1986) - Constitutive mass balance relations between chemical composition, volume, density, porosity, and strain in metasomatic hydrochemical systems: Results on weathering and petrogenesis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51, 567-587.
- Brimhall G.H., Lewis C. J., Ford C., Bratt J., Taylor G. and Warin O. (1991) – Quantitative geochemical approach to pedogenesis : importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian ionflux on lateritization. Geoderma 51, 51-91.
- Bronevoi V. A., Zhilberming A. V. and Teniakov V. A. (1985) - Average chemical composition of bauxites and their evolution in time (in Russian). Geokhimiya, Moscow 4, 435-446.
- Brookins D. G. (1988) – Eh-pH diagrams for geochemistry. New York. Springer-Verlag., 176p.
- Brousse R. et Maury R. C. - (1976) – Paragenèse manganésifère d'une rhyolite hyperalcaline du Mont-Dore. Bull. Soc. Franç. Mineral. Crist. 99, 300-303.
- Brownlow A. (1979) – Geochemistry. Prentice Hall Inc. 498p.
- Buchanan F. (1807) – A journey of Madras. London.

- Bushee J. (1971) – Potassium-argon ages of some alkiline rocks from southern Brazil, p. 145, Ph.D. thesis, University of California at Berkeley, California.
- Caroll D. (1953) - Weatherability of zircon. *Journal of Sedimentary Petrology* 23, 2, 106-116.
- Chukhrov F. V. and Bonshtedt-Kupletskaya E. M. (1967) – Чухров (Ф.В.) и Бонштедт-Куплетская (Э. М). *Минералы*. Москва (Minerals) 2, n° 3, 275-278.
- Clark A. M. (1974) – A tantalum-rich variety of sphene. *Mineral. Mag.* 39, 605-607.
- Colin, F., Viellard, P., Ambrosi J. P. (1993a) - Quantitative approach to physical and chemical gold mobility in equatorial rainforest lateritic environment. *Earth. Planet. Sci. Lett.* 114, 269-285.
- Colin, F., Alarcon, C. and Viellard, P. (1993b) - Zircon: an immobile index in soils? *Chemical Geology*, 107 273-276.
- Collerson K. D. (1982) – Geochemistry and Rb-Sr Geochronology of associated proterozoic peralkaline anorogenic granites from Labrador. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 81, 126-147.
- Collins W. J., Beams S. D., White A. J. R. and Chappell B. W. (1982) – Nature and origin of A-type granites with particular reference to southeastern Australia. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 80, 189-200.
- Craig J. E., Sandhaus D. J. and Russel E. G. (1985) – Pyrophanite $MnTiO_3$ from Sterling Hill, New Jersey. *Canadian Mineralogist*, 23, 491-494.
- Cramer J. J. and Nesbitt H. W. (1983) – Mass balance relations and traces-elements mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci. Géol. Mém. Strasbourg* 73, 63-73.
- Curtis L. W., Currie K. L. and Gittins J. (1974) – Red Wine Alkaline Province, Labrador. *Geol. Surv. Can., Paper* 74-1, part 1, 56-57.
- Dani N. (1998) – Pétrologie des altérations post-magmatiques et météoriques des roches alcalines de Lages, SC – Brésil. Thèse à l'université de Poitiers, 228p.
- Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J. (1978) – Rock forming minerals, 2A. Single Chain Silicates (2nd ed.) Longman Group limited London.
- Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J. (1986) - Rock forming minerals. 1B. Disilicates and Ring Silicates (2nd ed). Longman Scientific & Technical, Harlow, U.K. 629p.
- Deer W. A., Howie R. A. and Zussman J. (1992) - Rock forming minerals. Ortho- and Ring Silicates (2nd ed). Longman Scientific & Technical, Harlow, U.K. 696p.
- Degenhardt, H. (1957) - Untersuchungen zur geochemischen verteilung des zirconium in der lithosphere. *Geoch. Cosmoch. Acta* 11, 279-309.
- Delvigne J. (1965) – Pédogenèse en zone tropicale. La formation des minéraux secondaires en milieu ferrallitique. *Mém. ORSTOM*, 13, 117p.
- Delvigne J., Soubiès F. et Sardela I. (1987) – Micromorphologie des altérations supergènes et de la lujaurite du massif alcalin de Poços de Caldas, Minas Gerais, Brésil. *Micromorphologie des sols – Soil micromorphology* 97-103.

- Derby O. E. (1887) – On nepheline rocks in Brazil; with special reference to the association of phonolite and foyaite: *Quart. Journ. Geol. Soc. London* 43, 457-473.
- Dirksen M. (1964) – Pesquisas em minerais zirconíferos de Poços de Caldas. Brasil.
- D.N. P.M., 1970 - Anais do Iro Simposio Internacional de Carbonatitos. Poços de Caldas. MG. Brasil. 324p.
- Duggan M. B. (1988) – Zirconium-rich sodic pyroxenes in felsic volcanics from the Warrumbungle Volcano, Central New South Wales, Australia. *Mineralogical Magazine* 52, 491-496.
- Dunn P. J., Rouse R. C., Cannon B. and Nelen J. A. (1977) – Zektzerite: a new lithium sodium zirconium silicate related to tuhualite and the osumilite group. *American Mineralogist* 62, 416-420.
- Duvallet L., Martin F., Soubiès F., Salvi S., Melfi A. J. and Fortuné J. P. (1999) – The mobility of zirconium and identification of secondary Zr bearing-phases in bauxite from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. A mass balance and X-ray absorption spectroscopic study. *The Canadian Mineralogist* 37, 635-651.
- Ellert R. (1959) – Contribuição à geologia do maciço alcalino de Poços de Caldas. *Bol. Fac. Fil., Ciênc. Letras, Univ. São Paulo (Geologia)* 18, 237, 5-63.
- EMBRAPA/CNPS (1997) – Manual de métodos de análises de solo – 2nd ed. Ver. Atual. Rio de Janeiro. 212p.
- Erlank A.J., Smith H.S., Marchant J.W., Cardoso M.P. & Ahrens L.H. (1978) - Zirconium. In: *Handbook of Geochemistry*. WEDEPOHL K.H., vol II-4, Sec.40, Springer-Verlag, Berlin.
- Eswaran H. et Wong Chaw Bin (1977) – A study of deep weathering profile on granite in peninsular Malaysia. III. Alteration of feldspars. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 42, 1: 154-157.
- Eswaran H. (1979) – The alteration of plagioclases and augites under differing pedo-environmental conditions. *J. Soil Sci.* 30, 3: 547-555.
- Exley R. A. (1980) – Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth and Planetary Science Letters* 48, 97-110.
- Farges F., Brown G. E. Jr and Velde D. (1994) – Structural environment of Zr in two silicates from Cameroon: Mineralogical and geochemical implications. *American Mineralogist* 79, 838-847.
- Federickson, A. F. (1948) - Mode of occurrence of titanium and zirconium in laterites. *Am. Mineral.* 33:374.
- Ferguson J. (1970) – The differentiation of agpaite magmas: the Illimaussaq intrusion, south Greenland. *Canadian Mineralogist* 10, part 3, 335-344.
- Ferguson A. K. (1978) – The occurrence of ramsayite, titan-lavenite and a fluorite-rich eucolite in a nepheline syenite inclusion from Tenerife, Canary Islands. *Contrib. Mineral. Petrol.* 66, 15-20.
- Fersman A. E. (1929) – Geochimische migration der elemente und deren wissenschaftliche und wirtschaftliche bedeutung, erläutert an vier mineral-vorkommen: Chibina-Tundren-Smaragdgruben. Uram-Grube Tuja-Mujum-Wüstekarakumy *Abh. Prakt. Geol., Berglehre* 18, 1-116.
- Finlow-Bates T. and Stumpfl E. F. (1981) – The behaviour of so-called immobile elements in hydrothermally altered rocks associated with volcanogenic submarine-exhalative ore deposits. *Miner. Deposita* 16, 319-328.

- Fleischer M. (1978) – Relation of the relative concentrations of lanthanides in titanite to type of host rocks. *American Mineralogist* 63, 869-873.
- Floyd P. A. and Winchester J. A. (1975) – Magma type and tectonic setting discrimination using immobile elements. *Earth Planet Sci. Lett.* 27, 211-218.
- Fontan F, Monchoux P. et Autefage F. (1980) – Présence de zircons hafnifères dans des pegmatites granitiques des Pyrénées Ariégeoises ; leur relation avec les niobo-tantalates. *Bull. Mineral.* 103, 88-91.
- Formoso M. L. L., Retzmann K. and Valetton I. (1989) – Fractionation of rare earth elements in weathering profiles on phonolites in the area of Lages, Santa Catarina, Brazil. *Geochem. Bras.* 3, 51-61.
- Foucault A. et Raoult J. F. (1984) – Dictionnaire de géologie, 2^e ed., Paris, ed. Masson, 247p.
- Franco R.R. (1945) - Minerais de zircônio na região de Poços de Caldas, MG. *Bol. Fac. Fil. Ci. Let., XLIX, Mineralogia* 7, 7-31.
- Franco R.R. and W Loewenstein W. (1948) - Zirconium from the region of Poços de Caldas. *American mineralogist* 33; 142-151.
- Freitas R. O. (1943) – As estruturas fósseis do sistema de Sta. Catarina no Planalto de Poços de Caldas: *Bol. Assoc. Geogr. Bras.* 3, 25-37, São Paulo.
- Freyssinet Ph. (1994) – Gold mass balance in lateritic profiles from savanna and rain forest zones. Elsevier Science Publishers, Catena 21, 159-172.
- Fronzel C. and Marvin V. B. (1959) – Cerianite, CeO₂, from Poços de Caldas, Brazil. *The American Mineralogist* 44, 882-884.
- Fujimori K. e Sardela I. A. (1980) – Estudo mineralógico do « caldasito » dos campos de Serrote, Brígida e Taquari no Planalto de Poços de Caldas, MG. *Anais do congresso* 31, vol. 4, 2023-2037.
- Garda G.M. (1990) - A alteração hidrotermal no contexto da evolução geológica do maciço de Poços de Caldas, MG-SP. Tese. 213 p.
- Giéré R. (1986) – Zirconolite, allanite and loegbomite in a marble skarn from the Bergell contact aureole : implication for mobility of Ti, Zr and REE. *Contrib. Mineral. Petrol.* 65, 459-470.
- Giéré R. and Williams C. T. (1992) – REE-bearing minerals in a Ti-rich vein from the Adamello contact aureole (Italy). *Contrib. Mineral. Petrol.* 112, 83-100.
- Guseppetti G., Mazzi F. and Tadini C. (1971) – The crystal structure of eudialyte. *Tschermaks Min. Petr. Mitt., ser. 3*, 16, 105-27.
- Goldich S. S. (1938) – A study in rock weathering. *J. Geol.* 46, 17-58.
- Goldschmidt V. M. (1930) – Elemente und minerale pegmatitischer gesteine. *Nachr. Gesellsch. Wiss. Göttingen Math. Phys. Kl.*, 370-8.
- Goldschmidt, V. M. (1937) - The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *Journal of Chemical Society* 1: 655.
- Goldschmidt, V. M. (1954) – Geochemistry. In: MUIR, ^a ed. Oxford, Clarendon Press.

- Golyshev V. M., Simonov V. I. and Belov N. V. (1971) – Crystal structure of eudialyte. *Soviet Phys. – Crystallography* 16, 70-4.
- Gomes C. De B., Moro S. I., Dutra C. V. (1970) – Pyroxenes from the alkiline rocks of Itipirapuã, São Paulo, Brazil. *The Am. Mineral.* 55, 224-230.
- Gordon M. and Murata K.J. (1952) - Minor elements in Arkansas bauxite. *Econ. Geol.* 47, 169-179.
- Gordon M., Tracey J. L. and Ellis M. W. (1958) – Geology of the Arkansas bauxite region. *U. S. Geol. Survey Prof. Paper* 299.
- Grant J. A. (1986) – The isocon diagram : A simple solution to Gresens' equation for metasomatic alteration. *Econ. Geol.* 81, 1976-1982.
- Gromet P. L. and Silver L. T. (1983) – Rare earth element distribution among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 925-939.
- Guimarães D. (1933) – A margem de “Os satélites do diamante”: *D. Ser. Geogr. Geo., Monog.* 2, 5-12.
- Guimarães D. (1948) - The zirconium ore deposits of the Poços de Caldas Plateau, Brazil and zirconium geochemistry. Belo Horizonte, Instituto de Tecnologia Industrial 45-79 (Bol. 6).
- Haggerty S. E. (1976) – Opaque minerals oxides in terrestrial igneous rocks . In *oxides Minerals* (D. Rumble III, ed.). *Mineral. Soc. Amer., Rev. Mineral.* 3, Hg 101-300.
- Hallberg J. A. (1984) – A geochemical aid to igneous rock type identification in deeply weathered terrain. *J. Geochem. Explor.* 20, 1-8.
- Hamberg A. (1890) – *Geol. För. Förh* 12, 598-604.
- Harrasowitz H. (1926) – Laterit. *Fortschr. Geol. Paleontol.* 4, 253-266.
- Harris C., Cressey G., Bell J. D., Atkins F. B. and Beswetherick (1982) – Na occurrence of rare-earth-rich eudialyte from Ascension Island, South Atlantic. *Mineralogical Magazine* 46, 421-425.
- Harris et Rickard (1987) – Rare-earth-rich eudialyte and dalyite from peralkaline granite dyke at Straumsvola, Dronning maud land, Antartica. *Canadian Mineralogist* 25, 755-762.
- Henderson P. (1980) – Rare earth element partition between sphene, apatite and other coexisting minerals of the Kangerdlugssuaq Intrusion, E. Greenland. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 72, 81-85.
- Hendricks L.P. (1964) - Quantitative evidence of the alteration of zircon grains in the dominion reef. *Trans. Geol. Soc. S. Afr.* 67, 211-217.
- Horvath L. and Gault R. A. (1990) - The mineralogy of Mont Saint Hilaire, Quebec. *Mineral. Record.* 21, 284-359.
- Hussak E. (1899) – Ein Beitrag zur Kenntnis der sogenannten “Favas” der brasilianischen Zdiamantsande: *Tscherm. Min. Petrog. Milt.* 18, 339-341.
- Hussak E. and Reitingner J. (1903) – Ueber Monazit, Xenotim, Senait und natürliches Zirkonoxyd aus Brasilien: *Zeits. Krist. Und Min.* 37, 566-574.
- Jarosewich E. and Boatner L.A. (1991) - Rare-eath element reference samples for electron microprobe analysis. *Geostandards Newsletter*, Vol.15, nº2, p. 397-399.

- Johan Z. and Cech F. (1989) – Nouvelles données sur la hainite, $\text{Na}_2\text{Ca}_4[(\text{Ti,Zr,Mn,Fe,Nb,Ta})_{1,50}\square_{0,50}](\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_4$ et ses relations cristallographiques avec la götzenite, $\text{Na}_2\text{Ca}_5\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{F}_4$. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 308, Série II, 1237-1242.
- Johannsen A. (1938) – A descriptive petrography of the igneous rocks. Vol. IV. part. 1 : The feldspathoid rocks. University of Chicago Press 3-395.
- Johnsen O. and Gault R. A. (1997) – Chemical variation in eudialyte. N. Jb. Miner. Abh. 171, 3, 215-237.
- Johnsen O., Grice J. D. and Gault R. A. (1998) – Kentbrooksite from the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland, a new Mn-REE-Nb-F end-member in a series within the eudialyte group : description and crystal structure. Eur. J. Mineral. 10, 207-219.
- Johnsen and Gault (1999a) – Khomyakovite and manganokhomyakovite, two new members of the eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. The Canadian Mineralogist 37, 893-899.
- Johnsen and Gault (1999b) – Oneillite : a new Ca-deficient and REE-rich member of the eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. The Canadian Mineralogist 37, 1295-1301.
- Jones A. P. and Larsen L. M. (1985) – Geochemistry and REE minerals of nepheline syenites from the Motzfeldt Centre, South Greenland. American Mineralogist 70, 1087-1100.
- Jones A.P. and Peckett A. (1980) – Zr-bearing aegirines from Motzfeldt, South Greenland. Contributions to Mineralogy and Petrology 75, 251-255.
- Kadar M. (1984) – Minéralogie et implications pétrologiques des pegmatites des syénites néphéliniques du massif alcalin du Tamazeght (Haut Atlas de Midelt, Maroc). Thèse 3ème cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 146p.
- Keller P. and Dunn P. J. (1982) – Plumbotsumite, $\text{Pb}_5(\text{OH})_{10}\text{Si}_4\text{O}_8$, a new lead silicate from Tsumed, Namibia. In American Mineralogist 67, 1075.
- Khadem Allah B. (1993) – Syénites et pegmatites néphéliniques du complexe alcalin du Tamazeght (Haut Atlas de Midelt, Maroc). Thèse, pages.
- Kimura H. S. and Swindale L.D. (1967) – A discriminant function using zirconium and nickel for parent rocks of strongly weathered Hawaiian soils. Soil Sci. 104, I, 69-76.
- Kogarko L. N., Lazutkina L. N. and Romanchev B. P. (1982) – The origin of eudialyte mineralization. Geochem. Int. 19, 128-145.
- Krauskopf K. B. (1967) - Introduction to geochemistry. McGraw-Hill Book Co., New York. 721p.
- Kronberg B. I., Tatzaki K. and Melfi A. J. (1987) – Detailed geochemical studies of the initial stages of weathering of alkaline rocks : Ilha de São Sebastião. Brazil. Chem. Geol. 60, 79-88.
- Lacroix A. (1922) – La minéralogie de Madagascar, v. I, Paris A. Challamel ed., 624p.
- Larsen L.M. (1976) – Clinopyroxenes and coexisting mafic minerals from the alkiline Illimaussaq intrusion, South Greenland. J. Petrol. 17, 258-290.
- Larsen L. M. (1979) – Distribution of REE and other trace elements between phenocrysts and peralkaline undersaturated magmas, exemplified by rocks from the Gardar igneous province, south Greenland. Lithos 12, 303-315.

- Latimer W. M. (1952) – Oxidation potential. 2nd ed., 392p.
- Lee D. E. (1955) – Occurrence of pyrophanite in Japan. *Am. Min.* 40, 32-40.
- Levinson A.A. (1980) – Introduction to exploration geochemistry. 2nd Ed. USA. Applied Publ. Ltd. 924p.
- Machado J. C. (1888) – Beitrag zur Petrographie der südwestlichen Grenze zwischen Minas-Gerais und S. Paulo: *Tscherm. Min. Petrog. Milt.* 9, 316-359.
- Maclean W. H., Bonavia F. F. and Sanna G. (1997) – Argilite debris converted to bauxite during karst weathering: evidence from immobility element geochemistry at the Olmedo deposit. *Mineralium Deposita* 32, 607-616.
- Maclean W. H. and Kranidiotis P. (1987) – Immobile elements as monitors of mass transfers in hydrothermal alteration : Phelps Dodge massive sulfide deposit, Matagami, Quebec. *Economic Geology* 82, 951-962.
- McLennan S. M. (1989) – Rare earth elements in sedimentary rocks : influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements* (eds B. R. Lipin and G. A. McKay). *Miner. Soc. Rev. Miner.* 21, 169-196.
- Mandarino J. A. and Sturman (1978) - The identity of α -catapléiite and gaidonnayite. *Canadian Mineralogist* 16, 195-198.
- Mandarino J. A. (1999) – Fleischer's Glossary of Mineral Species 1999. The mineralogical Record INC., Tucson, Arizona.
- Marr R. A., Baker D. R. and Williams-Jones A. E. (1998) – Chemical controls on the solubility of Zr-bearing phases in simplified peralkaline melts and application to the Strange Lake intrusion, Quebec – Labrador. *The Canadian Mineralogist* vol. 36, 1001-1008.
- Marshall - (1967) - The present status of zircon sedimentology 9, 119-136.
- Medenbach O. and Schmetzer K. (1975) – Alamosit (PbSiO_3) von Tsumed – ein neuer Fundpunkt. 75-3479 in *Mineralogical Abstracts* 26, 314.
- Melfi A. J. and Carvalho A. (1984) – Bauxitization of alkaline rocks in southern Brazil. *Sciences Géologiques. Mémoire* 73, 161-172.
- Melfi A. J., Soubiès F., Nahon D. and Formoso M. L. L. (1996) – Zirconium mobility in bauxites from Southern of Brazil. *Journal of South American Earth Sciences* 9, nos 3/4, 161-170.
- Millot G. et Bonifas M. (1955) – Transformations isovolumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. *Bull. Serv. Carte Géol. Alsace Lorraine* 8, 3-10.
- Milnes A. R. and Fitzpatrick R. W. (1989) – Titanium and zirconium minerals. 2 ed. In: Dixon, J. B. and Weed S. B. eds. *Minerals in soil environment*. Soil Sci. Soc. Amer. 1244p.
- Montes-Lauar C.R., Melfi A.J., Nyobe J.B. (1997) - Aspectos mineralógicos e geoquímicos da Bauxita de Fongo Tongo, República dos Camarões. *Actas X Semana de Geoquímica/IV Congresso dos Países de Língua Portuguesa, Braga (Portugal)*, 283-286.
- Montes-Lauar, C.R., Melfi, A.J., Duvallet, L. (1999) - "Argilas refratárias de Poços de Caldas: Gênese, mineralogia e geoquímica". Trabalho aceito para apresentação no 7º Congresso Brasileiro de

- Geoquímica e 4º Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, Outubro Porto Seguro, BA. (Anexo 2)
- Morin G. (1994) – Cristallochimie du fer dans les bauxites. Application à l'étude du gisement de Bidi-Koum (Guinée). Thèse Doct. Es Sci., Univ. Paris-Val de Marne, 662p.
- Mountain B. W. and Williams-Jones A. E. (1995) – Mass transfer and the path of the metasomatic reactions in mesothermal gold deposits : an example from Flambeau Lake, Ontario. *Economic Geology* 91, 302-321.
- Mukherzy (1970) - Analytical chemistry of Zr and Hf. Pergamon Press, 281p.
- Nahon D. B. (1991) – Introduction to the Petrology of Soils and Chemical Weathering, Wiley, New York, 313p.
- Nahon D. and Merino E. (1997) – Pseudomorphic replacement in tropical weathering : evidence , geochemical consequences, and kinetic –rheological origin. *Am. J. Sci.* 297, 393-417.
- Nasdala L., Irmer G. and Wolf D. (1995) - The degree of metamictization in zircon: a Raman spectroscopic study. *Europ. Journal of Mineralogy* 7, p. 479-487.
- Nesbitt H. W. (1979) – Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite, *Nature* 279, 206-210.
- Nesbitt H. W. and Wilson R. E. (1992) – Recent chemical weathering of basalts. *Am. J. Sci.* 292, 740-777.
- Neumann H. and Bergstøl S. (1964) – Pyrophanite in the southern part of the Oslo area. *Norsk Geol. Tidssk.* 44, 39-42.
- Nielsen T. F. D. (1994) – Alkaline dike swarms of the gardiner complex and the origin of ultramafic alkaline complexes. *Geoch. Internat.* 31, 37-56.
- Oliveira A. I. e Leonardos O. H. (1943) – Geologia do Brasil: Min. Ag. Rio de Janeiro. 482-483, 597.
- Oliveira A. G., Parisi C. A. and William D. D. (1971) – Excursão nº 1: Poços de Caldas. Extrait de "Roteiros das excursões do XXV Congresso Brasileiro de Geologia" São Paulo.
- Olivo G. R. and Williams-Jones A. E. (1999) – Hydrothermal REE-rich eudialyte from the Pilanesberg complex, South Africa. *The Canadian Mineralogist* 37, 653-663.
- Palache C., Berman H. and Frondel C. (1944) – Dana system of mineralogy, v. I, John Wiley and sons ed., 1124p.
- Palache C., Berman H. and Frondel C. (1951) – Dana system of mineralogy, v. II, John Wiley and sons ed., 1124p.
- Pan Y. and Fleet M. E. (1996) – Rare earth element mobility during prograde granulite facies metamorphism : significance of fluorine. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 123, 251-262.
- Pearce J. A. and Cann J. R. (1973) – Tectonic setting of basic volcanic rocks determined using trace element analyses. *Earth Planet. Sci. Lett.* 19, 290-300.
- Pedro G. (1964) – Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des riches cristallines. Thèse Sci. Nat., Paris, 344p.

- Pedro G. and Melfi A. J. (1983) – The superficial alteration in tropical region and the lateritisation phenomena. In : Melfi A. J. and Carvalho A., eds. Proc. 2nd Int. Seminar on Lateritization Processes, 1982, São Paulo, Brasil, 3-13.
- Perseil E. A. (1972) – Quelques précisions sur le lithiophorite et l'absolite. C. R. Acad. Sc. Paris. 275 (D), 1019-1021.
- Philippot P. and Selverstone J. (1991) – Trace-element-rich brines in eclogitic veins : Implications for fluid composition and transport during subduction. Contrib. Mineral. Petrol. 106, 417-430.
- Portnov A. M. (1965) – Pyrophanite from northern Baikal. Dokl. Acad. Sci. USSR. Earth Sci. Sect. 153, 126-138.
- Preston J., Hole M., Bouch J. and Still J. (1998) – The occurrence of zirconian aegirine and calcic catapleiite ($\text{CaZrSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) within a nephelin syenite, British Tertiary Igneous Province. Scottish Journal of Geology 34, (2), 173-80.
- Rastsvetaeva R. K., Sokolova M. N. and Borutskii B. E. (1990) – Crystal structure of potassium oxonium eudialyte. Sov. Phys. Crystallogr. 35, 814-817.
- Richmond W. E. and Fleischer M. (1942) – Cryptomelane, a new mineral for the commonest of the « psilomelane » minerals. American Mineralogist 27, 607-613.
- Ronov A. B., Vainshtein E. E., Tuzova A. M. (1962) – Geochemistry of hafnium, zirconium and some other hydrolysate elements in clays. Geochemistry 4, 343-355.
- Rubin J. N., Henry C. D., and Price J. G. (1989) - Hydrothermal zircons and zircon overgrowths, Sierra Blanca Peaks, Texas. Amer. Mineral. 74, 865-869.
- Rubin J. N., Henry C. D., and Price J. G. (1993) – The mobility of zirconium and other « immobile » elements during hydrothermal alteration. Chem. Geol. 110, 29-47.
- Sahama Th. G. (1946) – On the chemistry of the mineral titanite. Bull. Comm. Geol. Finlande 138, 88-120.
- Salomons W. and Foerstner U. (1984) – Metals in the hydrocycle. Springer, Berlin, 350p.
- Salvi S. and Williams-Jones A. E. (1990) – The role of hydrothermal processes in the granite-hosted Zr, Y, REE deposit at Strange Lake, Quebec/Labrador : Evidence from fluid inclusions. Geochimica and Cosmochimica Acta 54 2403-2418.
- Salvi S. and Williams-Jones A. E. (1995) – Hydrothermal HFSE mineralization at Strange Lake, Canada. Mineral Deposits, Pašava, Kříbek & Žák (eds) c Balmeke, Rotterdam, ISBN 90 5410550 X.
- Salvi S. Williams-Jones A. E. (1996) – The role of hydrothermal processes in concentrating high-field strength elements in the Strange Lake peralkaline complex, northeastern Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta 60, 11, 1917-1932.
- Salvi S., Fontan F., Monchoux P. and Williams-Jones A. E. (in press) – Hydrothermal mobilization of HFSE alkaline igneous systems : Evidence from the Strange lake and Tamazeght Complexes. Economic Geology.
- Sasaki A., Yui S. and Yamaguchi M. (1985) – Kamiokite, $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, a new mineral. Mineralogical Journal 12, 8, 393-399.
- Sachsen-Coburg P. A. v. (1889) – Ueber ein neues Zirkonvorkommen aus Brasilien (Caldas, Provinz Minas Gerais). Tscherm. Min. Petrog. Mitt. 10, 453-455.

- Scarfe C. M. (1977) – Viscosity of a pantellerite melt at one atmosphere. *Canadian Mineralogist* 15, 185-189.
- Schwarz T. (1997) – Distribution and genesis of bauxite on the Mambilla Plateau. SE Nigeria. *Applied Geochemistry* 12, 119-131.
- Schellmann W. (1982) – Considerations on the definition and classification of laterites. *Proc. Int. Seminar on Lateritisation Processes* (Trivandrum, 1979). Oxford IBH Publish. 1-10.
- Schorscher H. D. (1991) – Model for the evolution of the rock sequence observed at the Osamu and Utsumi mine (Appendix 5 :2), In *Mineralogy, Petrology and Geochemistry of the Poços de Caldas Analogue Study Sites, Minas Gerais, Brazil_1*. Osamu Utsumi Uranium Mine. Poços de Caldas Technical Reports Series, (eds Waber N., Schorscher H. D. and Peters T.) 2, (NAGRA : NTB 90-20 ; SKB : TR 90-11 ; UK-DOE : WR 90-042).
- Schorscher H. D. and Shea M. E. (1992) – The regional geology, mineralogy and geochemistry of the Poços de Caldas alkaline caldera complex, Minas Gerais, Brazil, Poços de Caldas Technical Report Series 1, (NAGRA: NTB 90-19; SKB: TR 90-10; UK-DOE: WR 90-041).
- Schulze D. G. and Schwertmann (1984) – The influence of aluminium on iron oxydes : X. Properties of Al-substituted goethites. *Clay Minerals* 19, 521-539.
- Semenov E. I. (1969) – The mineralogy of the Illimaussaq Massif. Nauka, Moskv. 164pp, (in Russian).
- Shea M. E. (1991) – Isotopic geochemical characterization of selected nepheline syenites and phonolites from the Poços de Caldas alkaline complex, Minas Gerais, Brazil, Poços de Caldas Technical Report Series 4, (NAGRA: NTB 90-22; SKB: TR 90-13; UK-DOE: WR 90-044).
- Sigolo J. B. (1988) – As formações bauxíticas lateríticas do maciço alcalino de Passo-Quatro, MG - Sua evolução micromorfológica, geoquímica e as implicações do relevo. Ph. D. thesis, p. 186, Inst. Geociências, Univ. São Paulo.
- Silva R. L. (1928) – Jazidas Brasileiros de minério de zircônio: Comb. e Transp. 1, 97-99. Rio de Janeiro.
- Smith W. C. and Claringbull G. F. (1947) – *Min. Mag.* 28, 108-110.
- Sorensen H. (1970) – Internal structure and geological setting of three apaitic intrusions: Khibina and Lovozero of the Kola peninsula and Illimaussaq South Greenland. *Can. Mineral.* 10, 299-334.
- Soubiès, F., Melfi, A. J., Delvigne, J., Sardela, I. A. (1991) - Mobilidade do zircônio na bauxitização de rochas alcalinas do maciço de Poços de Caldas, Minas Gerais. *Rev. Bras. Geoc.* 21(1), 17-22.
- Speer J. A. (1982) – Zircon. *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy* 5, 67-112.
- Swindale L.D. and Jackson M.L. (1956) – Genetic processes in some residual podzolised soils of New Zealand. 6th. Int. Congr. Soil Sci., Paris, V, 37, 233-239.
- Taylor S. R. and McLennan S. M. (1985) – The continental crust : its composition and evolution. p. 312, Blackwell, Oxford.
- Teixeira E. A. (1943) – Zircônio from Poços de Caldas: D. N. P. M. Bol. 55. Rio de Janeiro.
- Tejan-Kella M.S., Chittleborough D.J. and Fitzpatrick R.W. (1991) - Weathering assessment of heavy minerals in age sequence of Australian sandy soils. *Soil Science Soc. Am. Journal.* 55 (2). 427-438.

- Tejan-Kella M.S., Fidzpatrick R.W. and Chittleborough D.J. (1991) - Scanning electron microscope study of zircons and rutiles from a podzol chronosequence at Cooloola, Queensland, Australia. *Catena* 18, 11-30.
- Uher P. (1998) – Zircon in hercynian granitic pegmatites of the Western Carpathians, Slovakia. *Geologica Carpathica* 49, n4, 261-270.
- Ulbrich H. H. G. J. (1984) - A petrografia, a estrutura e o quimismo de nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG-SP). Thèse Univ, São Paulo, 455p.
- Ulbrich H. H. G. J., Ulbrich M. N. C., Kahn H., Vlach S. et Bagnole E. (1979) - Estrutura e petrologia dos nefelina sienitos do maciço alcalino de Poços de Caldas (MG-SP): nota preliminar. *Bol. Miner., Recife* 6, 31-40.
- Ulbrich H. H. G. J. and Gomes C. B. (1981) - Alkaline rocks from continental Brazil. *Earth Sc. Rev.* 17, 135-154.
- Ussing N. V. (1912) – Geology of the country around Julianahaab Greenland. *Meddr Gronland* 38, 1-376.
- Utada M. (1980) – Hydrothermal alteration related to igneous acidity in Cretaceous and Neogene formations of Japan. *Monong Geol Jpn Spec. Issue* 8, 67-83.
- Valeton I., Schumann A., Vinx R. and Wieneke M. (1997) – Supergene alteration since the upper cretaceous on alkaline igneous and metasomatic rocks of the poços de Caldas ring complex, Minas Gerais, Brazil. *Applied Geochemistry* 12, 133-154.
- Vard E. and Williams-Jones A. E. (1990) – Physico-chemical controls of welagonite deposition : evidence from fluid inclusions (in prep.).
- Vard E. and Williams-Jones A. E. (1993) – A fluid inclusion study of vug minerals in dawsonite-altered phonolite sills, Montreal, Quebec : Implications for HFSE mobility. *Contrib. Mineral. Petrol.* 113, 410-423.
- Vlasov K. A. (1966) – Mineralogy of rare elements. Translation of Israel program.
- Waber N., Schorscher H. D. and Peters T. (1991) – Mineralogy, petrology and geochemistry of the Poços de Caldas analogue study sites, Minas Gerais, Brazil-I. Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas Technical Report Series 2, (NAGRA : NTB 90-20 ; SKB : TR 90-11 ; UK-DOE : WR 90-042).
- Waber N., Schorscher H. D. and Peters T. (1992) – Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi uranium mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil, in the Poços de Caldas Project : Natural Analogues of Processes in a Radioactive Waste Repository, (eds Chapman N. A., McKinley I. G., Shea M. E. and Smellie J. A. T.), *J. Geochem. Explor.* 45, 53-112.
- Wang R. C., Fontan F., Xu S. J., Chen X. M. and Monchoux P. (1996) – Hafnian zircon from the apical part of the Suzhou granite, China. *The Canadian Mineralogist* 34, 1001-1010.
- Watson E. B. (1979) – Zircon saturation in felsic liquids : Experimental results and applications to trace elements geochemistry. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 70, 407-419.
- Woodhead J. A., Rossman G. R. and Thomas A. P. (1991) – Hydrous species in zircon. *American Mineralogist* 76, 1533-1546.
- Wooley A. R., Plait R. G., Eby N. (1992) – Niobian titanite and eudialyte from the Ilomba nepheline syenite complex, north Malawi. *Short communications. Mineralogical Magazine* 56, 428-430.

Žák L. (1971) – Pyrophanite from Chvaletice (Bohemia). Mineralogy Magazine 38. 312-316.

Zakrutkin, V. E. and Shvetsiva, I. V. (1974) - Zircon in bauxites of the southern Timan region. Litologia i Polznye Iskopaemye 5, 32-40.

Zeistink, H. E. (1971) - Trace element behaviour in two nickeliferous profiles. Chemical Geology 7: 25p.